

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

© 2010 г. Е. К. Галанов, доктор техн. наук

Санкт-Петербургский государственный университет путей сообщения, Санкт-Петербург

E-mail: dou@pgups.edu

Рассмотрены ангармонические колебания молекулярных кристаллов в области спектра $h\nu \approx 10\text{--}300\text{ см}^{-1}$. Проведен расчет волновых функций и энергетических уровней ангармонических осцилляторов двух типов в условиях сильного ангармонизма. Показано, что такая модель хорошо коррелирует с наблюдаемой асимметрией полос и их спектральным смещением при фазовом переходе.

Ключевые слова: инфракрасный спектр, внутренние и внешние решеточные колебания, молекулярные кристаллы.

Коды OCIS: 020.3690.

Поступила в редакцию 06.04.2010.

Колебания молекул и отдельных фрагментов молекул (ионов, радикалов) в молекулярных кристаллах имеют ангармонический характер, что особенно сильно влияет на термодинамические параметры кристаллов (в частности на теплоемкость), а также на инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния этих кристаллов.

При квантовомеханическом рассмотрении энергетических колебательных уровней кристаллов принимается [1, 2], что ангармонизм представляет собой параметр высокого порядка малости в общем выражении оператора потенциальной энергии. Ангармонизм особенно сильно проявляется при фазовых переходах на колебаниях, имеющих энергию колебательного кванта $h\nu \approx 10\text{--}300\text{ см}^{-1}$ ($\lambda \approx 1000\text{--}30\text{ мкм}$). В этой области спектра расположены полосы внешних решеточных колебаний, а также полосы вращательных, веерных, крутильных и торсионных колебаний (внутренние решеточные колебания) фрагментов молекул, образующих кристалл [3–5].

В случае молекулярных кристаллов типа KH_2PO_4 , $\text{NaN}_2(\text{SeO}_3)$, $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH})\text{SO}_4$ и др. (имеющих фазовые переходы) колебания отдельных групп (ионов), а также вращательные, веерные, крутильные и торсионные колебания фрагментов этих групп можно рассматривать как колебания изолированных групп (в силу слабого взаимодействия между тождественными группами) в ангармоническом поле ближай-

шего окружения. Полагаем, что потенциальное поле ближайшего окружения содержит только ангармонический компонент. Гамильтониан рассматриваемой системы можно представить как

$$H = -(h/2m)(d^2/dx^2) + kx^4, \quad (1)$$

где m – приведенная масса осциллятора, x – обобщенная координата, k – приведенная силовая постоянная. Если кристалл имеет фазовый переход, то гамильтониан ангармонического осциллятора рассматриваемой группы в высокотемпературной и низкотемпературной фазах кристалла можно представить соответственно в виде

$$H = -(h/2m)(d^2/dx^2) + kx^4 \quad (2)$$

и

$$H = -(h/2m)(d^2/dx^2) + kx^4 - U_0 \exp[-\alpha(x + 0,5)^2]. \quad (3)$$

Потенциальная энергия этих осцилляторов изображена на рис. 1.

Рассмотрим колебательные волновые функции и собственные значения ангармонического осциллятора в двух фазовых состояниях.

В случае ангармонического осциллятора типа (2) собственные функции и собственные значения оператора Гамильтона определим вариационным методом.

Волновые функции основного и первых возбужденных состояний, найденные исходя из

условия нормируемости и ортогональности волновых функций, имеют вид

$$\begin{aligned} \psi_0 &= (\alpha/\pi)^{1/4} \exp(-0,5\alpha x^2), \quad \alpha = (6km/h^2)^{1/3}; \\ \psi_1 &= \sqrt{2}(\beta^3/\pi)^{1/4} x \exp(-0,5\beta x^2), \\ &\quad \beta = (10km/h^2)^{1/3}; \\ \psi_2 &= (\gamma^5/\pi)^{1/4} [x^2(\alpha + \gamma) - 1]/(0,75\alpha^2 + \\ &\quad + 0,5\alpha\gamma + 0,75\gamma^2) \exp(-0,5\gamma x^2), \\ &\quad \gamma = (6,86km/h^2)^{1/3}; \\ \psi_3 &= (c^7/\pi)^{1/4} [x^3(\beta + c) - 3x]/(1,875\beta^2 - \\ &\quad - 0,75\beta c + 1,875c^2) \exp(-0,5c x^2), \\ &\quad c = (10,05km/h^2). \end{aligned} \quad (4)$$

Если энергетическое расстояние между уровнями E_1 и E_0 принять равным $\Delta E_{01} = E_1 - E_0 =$

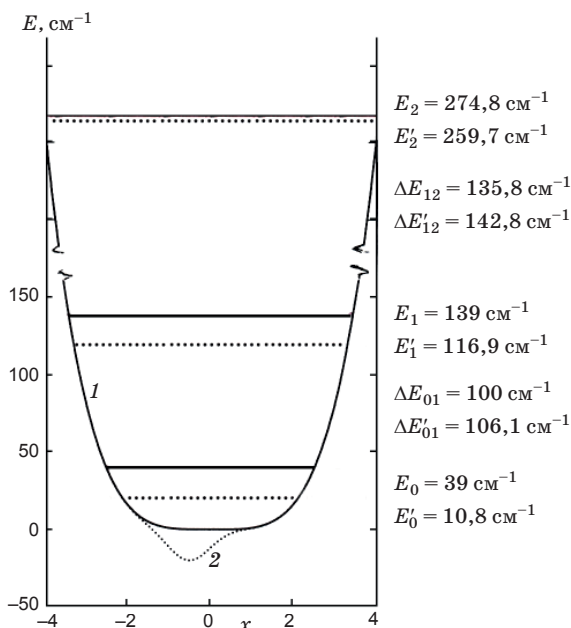


Рис. 1. Потенциальная энергия ангармонических осцилляторов. 1 — $f(x)$ в соответствии с (2), 2 — $v(x)$ в соответствии с (3). $f(x) = kx^4$, $v(x) = kx^4 - U_0 \exp[-\alpha(x + 0,5)^2]$.

$= 100 \text{ см}^{-1}$, а $U_0 = 50 \text{ см}^{-1}$, то собственные значения гамильтониана, соответствующие волновым функциям (4), составят $E_0 = 39 \text{ см}^{-1}$, $E_1 = 139 \text{ см}^{-1}$, $E_2 = 274,8 \text{ см}^{-1}$, $E_3 = 440,7 \text{ см}^{-1}$.

Собственные значения ангармонического осциллятора типа (3), потенциальная энергия которого имеет асимметричный вид (низкотемпературная фаза), найдены в первом приближении теории возмущений и составляют $E'_0 = 10,8 \text{ см}^{-1}$, $E'_1 = 116,9 \text{ см}^{-1}$, $E'_2 = 259,7 \text{ см}^{-1}$, $E'_3 = 427,7 \text{ см}^{-1}$.

Собственные значения ангармонических осцилляторов (2) и (3) типов и энергии переходов между колебательными уровнями представлены в таблице.

При температурах 200–400 К в спектрах ($\lambda \approx 30\text{--}300 \text{ см}^{-1}$) инфракрасного (ИК) поглощения и комбинационного рассеяния молекулярных кристаллов следует ожидать появления ИК полос поглощения и рассеяния, обусловленных переходами не только между колебательными уровнями $u = 0 \rightarrow u = 1$, но также $u = 1 \rightarrow u = 2$, $u = 2 \rightarrow u = 3$, и т. д., так как при этих температурах вероятность нахождения молекул в возбужденных состояниях $u = 1$, $u = 2$ и т. д. значительна (в соответствии с распределением Больцмана). Полосы, обусловленные этими переходами, имеют разные частоты вследствие ангармонизма колебаний.

На рис. 2 и 3 представлены спектры ИК поглощения кристалла $\text{KН}_2\text{РО}_4$, $\text{KD}_2\text{РО}_4$ и комбинационного рассеяния α -толуола в различных фазовых состояниях [3, 4, 6]. Асимметрия ряда полос ИК поглощения и комбинационного рассеяния [4–7], по-видимому, связана со значительным ангармонизмом внешних и внутренних решеточных колебаний и наложением полос (обусловленных колебанием определенного типа), соответствующих переходам $u = 0 \rightarrow u = 1$; $u = 1 \rightarrow u = 2, \dots$ и т. д.

Как показывают расчеты (см. таблицу), усиление ангармонизма колебаний при переходе в низкотемпературную фазу должно приводить

Энергетические уровни и энергии переходов между колебательными уровнями ангармонических осцилляторов типа (2) и (3)

Осциллятор типа (2)		Осциллятор типа (3)	
Энергетические уровни $\Delta E_{ij}, \text{ см}^{-1}$	Энергия колебательного перехода $\Delta E_{ij}, \text{ см}^{-1}$	Энергетические уровни $E'_i, \text{ см}^{-1}$	Энергия колебательного перехода $\Delta E'_{ij}, \text{ см}^{-1}$
$E_0 = 39$		$E'_0 = 10,8$	
$E_1 = 139$	$\Delta E_{01} = 100$	$E'_1 = 116,9$	$\Delta E'_{01} = 106,1$
$E_2 = 274,8$	$\Delta E_{12} = 135,8$	$E'_2 = 259,7$	$\Delta E'_{12} = 142,8$
$E_3 = 440,7$	$\Delta E_{23} = 165,9$	$E'_3 = 427,7$	$\Delta E'_{23} = 168$

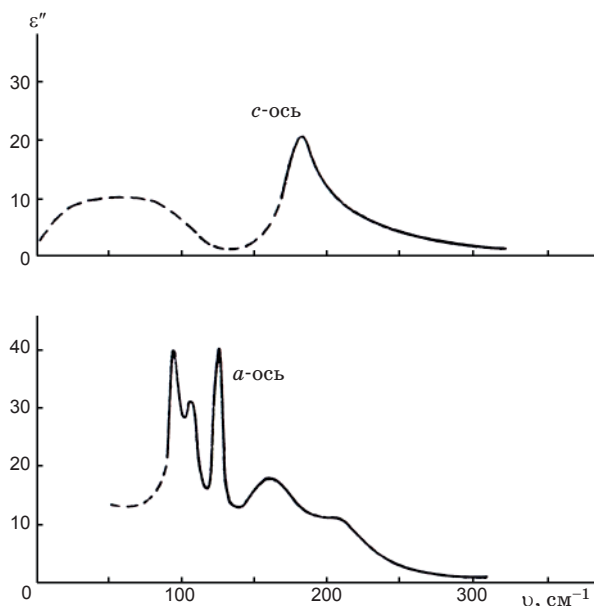


Рис. 2. Спектры поглощения кристаллов $\text{KН}_2\text{PO}_4$ при $T = 300 \text{ K}$ [4].

к смещению соответствующих колебательных полос в коротковолновую область спектра, что и наблюдается в спектре ($\lambda \approx 30\text{--}300 \text{ см}^{-1}$) большинства молекулярных кристаллов [3–6].

Автор признателен Е.Н. Бодунову за ряд полезных критических замечаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рейсленд Д. Физика фононов. М.: Наука, 1972. 365 с.
2. Барнс А., Орвилл-Томас У. Колебательная спектроскопия. М.: Мир, 1981. 380 с.
3. Ymry Y., Pelah J., Wiener E. Proton dynamics in hydrogen-bonded ferro-electrics // Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 2332–2338.
4. Barker A.S., Tinkham M. Far-infrared dielectric measurements on potassium dihydrogen phosphate // Chem. Phys. 1963. V. 38. P. 2257–2261.

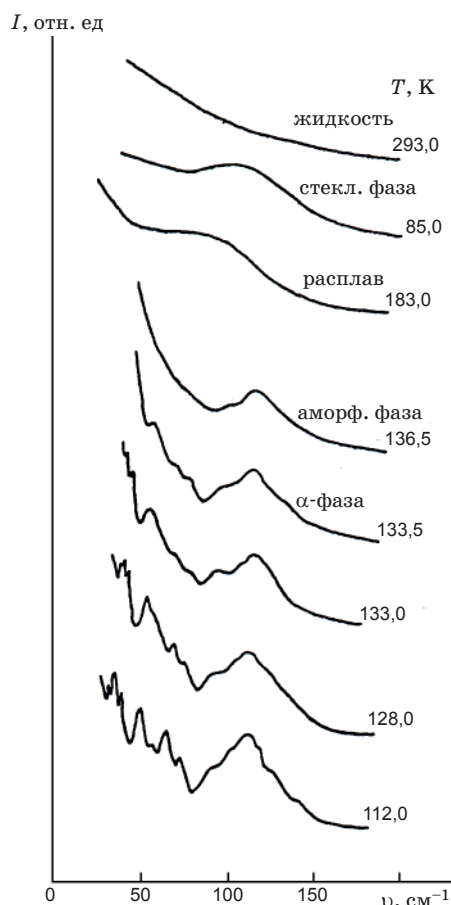


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния толуола в твердой и жидкой фазах [5].

5. Галанов Е.К., Бродский И.А. Длинноволновые ИК спектры сегнето-электрических кристаллов группы триглицинсульфата в различных фазовых состояниях // Физика твердого тела. 1969. Т. 11. С. 2485–2488.
6. Сидоров Н. Спектры комбинационного рассеяния света молекулярных кристаллов. М.: Наука, 1998. 328 с.
7. Беспалов В.Г. Сверхширокополосное импульсное излучение в терагерцовой области спектра: получение и применение // Оптический журнал. 2006. № 11. С. 28–37.