

К. РЕБАНЕ, О. СИЛЬД

К ТЕОРИИ ЗАТОРМОЖЕННОГО ВРАЩЕНИЯ

В работе решается квантовомеханическая задача расчета энергетического спектра одномерного вращения в потенциальном поле. Методом решения является метод сшивания решений на отдельных участках потенциального поля [1, 2]. Исследуются зависимости энергетического спектра от параметров потенциального поля.

1. Экспериментальные исследования последних лет убедительно показали, что легкие примесные молекулы в кристаллах, как правило, совершают вращательное движение (см., напр., [3-5]), причем вращательный характер движения сохраняется иногда вплоть до гелиевых температур. Например, молекула NO_2^- в качестве примеси в щелочногалоидных кристаллах совершает почти свободное вращение еще при температурах 2—4° К [5, 6]. Поэтому интерпретация детальной структуры различных спектров — инфракрасного поглощения, парамагнитного резонанса, вибронного поглощения и люминесценции — должна учитывать наличие вращательных (либрационных) степеней свободы.

В ряде случаев вращение возможно в определенных кристаллографических плоскостях, причем переходы из одной плоскости в другую сильно затруднены. Тогда вращение описывается одной угловой координатой и (пренебрегая колебательно-вращательным взаимодействием) задача сводится к интерпретации экспериментов на основе модели одномерного заторможенного вращения.

Из теоретических исследований, посвященных квантовомеханическому рассмотрению заторможенного вращения, хорошо известны работы А. Ф. Девоншира [7] и Л. Полинга [8], выполненные более тридцати лет назад. В этих работах на примере простейшей модели — вращения двухатомной молекулы в тормозящем синусоидальном потенциальном поле — выяснены основные свойства явления. Модель Девоншира была несколько усложнена в работе [9], где вместо двухатомной рассматривалась молекула типа NO_2^- .

Цель настоящей работы — развить общий метод для квантовомеханического описания различных моделей одномерного вращения в потенциальном поле, применить метод для модели поля в виде последовательности одинаковых потенциальных ям и барьеров и проиллюстрировать для этой модели зависимость энергетического спектра от параметров потенциала.

2. Квантовомеханическая задача сводится к решению одномерного уравнения Шредингера (ср. [8])

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V(x)\psi = E\psi \quad (1)$$

при граничном условии

$$\psi(x + 2\pi l) = \psi(x), \quad n = \pm 1, 2, \dots \quad (2)$$

Здесь x — угол поворота вокруг оси вращения, I — момент инерции относительно этой оси. (Отметим, что у молекулы в кристалле ось вращения не обязательно проходит через центр инерции молекулы.)

Уравнение, описывающее одномерное свободное вращение, получим из (1), если примем $V(x) = \text{const} = 0$. Волновая функция и энергетический спектр в этом случае имеют вид:

$$\psi = \exp(\pm imx), \quad m = 0, 1, 2, \dots, \quad (3a)$$

$$E_m = \epsilon m^2, \quad (3b)$$

где постоянная вращения определена соотношением

$$\epsilon = E_1 - E_0 = h^2(2I)^{-1}. \quad (3в)$$

Для задачи о вращении молекулы в кристалле актуальны такие $V(x)$ в (1), которые представляют собой последовательность не тождественных в общем случае N потенциальных ям ($N = 2, 3, 4, \dots$). Вполне разумные приближения к реальным потенциалам можно достичь путем комбинирования таких различных простейших потенциальных ям, для которых решения уравнения Шредингера выражаются через хорошо изученные и табулированные функции. В качестве ям можно выбрать, например, потенциальные ящики, «кусочки» синусоиды или параболы, наклонные прямые. Ясно, что путем вариации параметров названных элементарных функций и сочетания элементарных потенциальных ям в нужной последовательности можно получить весьма богатый набор одномерных моделей $V(x)$.

Уравнения (1) с описанным выше составным потенциалом рассматривались в связи с задачами поведения электрона в периодических и непериодических потенциальных полях. Были разработаны подходящие методы решения, заключающиеся в сшивании с помощью матричных методов решений, полученных для отдельных потенциальных ям [1, 2]. В сравнении с задачей вращения разница только в граничных условиях: в задаче движения электрона вместо условия (2) для вращения фактически фигурируют требования ограниченности волновых функций при $x \rightarrow \pm\infty$ (или почти равносильное требование периодичности относительно сдвига L : $\psi(x + nL) = \psi(x)$, $n = \pm 1, 2, \dots$).

Обратимся теперь к краткому изложению метода; более подробные данные читатель найдет в [1, 2].

3. Пусть ось x разделена на N участков (ячеек) от x_k до x_{k+1} ($k = 0, 1, \dots, N - 1$) и на каждом отдельно взятом участке найдены решения уравнения (1). Общее решение $\Phi(E, x)$ уравнения (1) можно в пределах k -той ячейки выразить в виде линейной комбинации частных решений $\varphi_{1k}(E, x - x_k)$ и $\varphi_{2k}(E, x - x_k)$:

$$\Phi(E, x) = a_k \varphi_{1k}(E, x - x_k) + b_k \varphi_{2k}(E, x - x_k) \quad (4)$$

$$x_k \leq x \leq x_{k+1},$$

где φ_{1k} и φ_{2k} — два линейно независимых решения уравнения Шредингера, определяемые начальными условиями:

$$\varphi_{1k}(E, 0) = 1, \quad \varphi_{2k}(E, 0) = 0, \quad (5)$$

$$\varphi'_{1k}(E, 0) = 0, \quad \varphi'_{2k}(E, 0) = 1.$$

Значения этих частных решений и их первых производных на другой границе ячейки обозначим следующим образом:

$$\begin{aligned} \varphi_{1k}(E, x_{k+1} - x_k) &\equiv c_{11}^{(k)}, & \varphi_{2k}(E, x_{k+1} - x_k) &\equiv c_{12}^{(k)}, \\ \varphi'_{1k}(E, x_{k+1} - x_k) &\equiv c_{21}^{(k)}, & \varphi'_{2k}(E, x_{k+1} - x_k) &\equiv c_{22}^{(k)}. \end{aligned} \quad (6)$$

Чтобы функция $\Phi(E, x)$ была одним и тем же решением уравнения (1) во всей области изменения x ($0 \leq x \leq 2\pi$), мы должны удовлетворить требованиям непрерывности $\Phi(E, x)$ и ее первой производной на всех границах между ячейками. Нетрудно убедиться в том, что эти условия определяют взаимно-однозначную связь между коэффициентами a_k, b_k и a_{k+1}, b_{k+1} в виде матричного соотношения

$$\begin{pmatrix} a_{k+1} \\ b_{k+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11}^{(k)} & c_{12}^{(k)} \\ c_{21}^{(k)} & c_{22}^{(k)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_k \\ b_k \end{pmatrix} \equiv \hat{c}^{(k)} \begin{pmatrix} a_k \\ b_k \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Повторное применение соотношения (7) дает взаимно-однозначную связь между всеми коэффициентами, в том числе между a_0, b_0 и a_N, b_N (последние имеют смысл коэффициентов, однозначно определенных для следующей за N -й ячейки, причем их значения, очевидно, совершенно не зависят от вида потенциала в этой фиктивной ячейке)

$$\begin{pmatrix} a_N \\ b_N \end{pmatrix} = \hat{c}^{(N-1)} \hat{c}^{(N-2)} \dots \hat{c}^{(1)} \hat{c}^{(0)} \begin{pmatrix} a_0 \\ b_0 \end{pmatrix} \equiv \hat{C}^{(N)} \begin{pmatrix} a_0 \\ b_0 \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Из множества решений уравнения (1), построенных описанным выше способом, в качестве волновых функций стационарных состояний годятся только такие, которые удовлетворяют граничному условию (2). На языке матричного уравнения (8) граничное условие (2) запишется в виде

$$\begin{pmatrix} a_0 \\ b_0 \end{pmatrix} = \hat{C}^{(N)} \begin{pmatrix} a_0 \\ b_0 \end{pmatrix}. \quad (9)$$

При некотором значении параметра E возможны три случая: 1) никаким (нетривиальным) выбором a_0 и b_0 не удастся удовлетворить условию (9); 2) условие (9) удовлетворяется только при определенном отношении $a_0 : b_0$; 3) оно удовлетворяется при любых a_0 и b_0 . Как известно, в случае (1) значение E запрещено; в случае (2) E разрешено, соответствующий уровень энергии не вырожден; в случае (3) E разрешено и соответствующий уровень энергии двукратно вырожден. Значит, задача нахождения энергетического спектра сводится к исследованию свойств матрицы $\hat{C}^{(N)}$ в зависимости от энергии E .

Матрицы $\hat{c}^{(k)}$ обладают следующими свойствами.

1. Определитель $\hat{c}^{(k)}$ равен единице: $\text{Det } \hat{c}^{(k)} = 1$. (Это свойство следует из начальных условий (5) и постоянства определителя Вронского уравнения (1).)

2. Если потенциал в k -той ячейке является четной функцией относительно центра ячейки (симметричная ячейка), то $[^1] c_{11}^{(k)} = c_{22}^{(k)}$.

3. Из свойств 1 и 2 для симметричной ячейки вытекает возможность записать матрицы в одном из двух видов:

$$\text{а) } \hat{c}^{(k)} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \beta \sin \alpha \\ -\frac{1}{\beta} \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}, \quad \text{б) } \hat{c}^{(k)} = \begin{pmatrix} \text{ch } \alpha & \beta \text{ sh } \alpha \\ \frac{1}{\beta} \text{ sh } \alpha & \text{ch } \alpha \end{pmatrix}. \quad (10)$$

4. Возведение в N -ю степень матриц (10а, б) сводится просто к замене фазы α на $N\alpha$.

Из (9) для элементов матрицы $\hat{C}^{(N)}$ следует необходимое и достаточное условие

$$C_{11}^{(N)} + C_{22}^{(N)} = 2, \quad (11)$$

так как, очевидно, также $\text{Det } \hat{C}^{(N)} = 1$.

В случае N одинаковых ячеек матрица $\hat{C}^{(N)}$ получается возведением в N -ю степень матрицы $\hat{c}^{(h)}$.

Если ячейка симметрична, тогда из свойств 3 и 4 матрицы $\hat{c}^{(h)}$ вытекает, что $C_{11}^{(N)} = C_{22}^{(N)}$. Следовательно, для потенциала из N симметричных ячеек условие (11) принимает простой вид

$$C_{11}^{(N)} = 1. \quad (12)$$

Отсюда, учитывая свойство 4, для элемента матрицы одной ячейки следует, что

$$c_{11}^{(h)} = \cos 2\pi \frac{n}{N} \quad (n = 0, 1, 2, \dots, N-1). \quad (13)$$

Условие (13) (в общем случае условие (11)) и представляет собой уравнение для нахождения энергетического спектра в модели одномерного вращения.

4. Перейдем к применениям изложенного метода.

Рассмотрим в качестве потенциала последовательность из N ячеек — одинаковых симметричных потенциальных ящиков. На рис. 1, а изображена одна из таких ячеек. Уравнение для нахождения энергетического спектра имеет в этом случае следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{l^2 + k^2}{2kl} \text{sh } lx_0 \text{sh } k \left(\frac{2\pi}{N} - x_0 \right) + \text{ch } lx_0 \text{ch } k \left(\frac{2\pi}{N} - x_0 \right) = \\ = \cos 2\pi \frac{n}{N} \quad (n = 0, 1, 2, \dots, N-1), \end{aligned} \quad (14)$$

где $l \equiv \sqrt{\frac{-E}{\varepsilon}}$, $k \equiv \sqrt{\frac{V-E}{\varepsilon}}$, V и x_0 — глубина и ширина потенциальной ямы. Энергия E отсчитана от дна ямы.

По формуле (14) был рассчитан энергетический спектр для одномерного вращения в потенциальном поле, состоящем из двух и четырех ячеек, в зависимости от глубины ямы V . Результаты расчета приведены на рис. 2 ($N=2$) и на рис. 3 ($N=4$). Ширина ямы выбрана здесь равной ширине барьера ($x_0 = \pi/N$).

При $V=0$ мы имеем задачу одномерного свободного вращения: согласно (3а, б, в) энергетический спектр имеет вид $E_m = \varepsilon m^2$, все энергетические уровни (кроме нулевого невырожденного) двукратно вырождены.

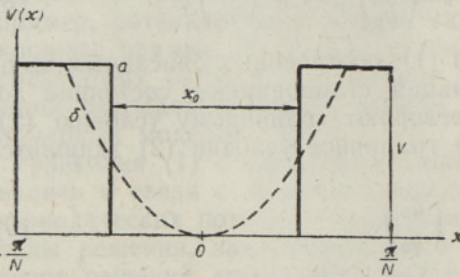


Рис. 1. Одна из N ячеек с потенциальной ямой, симметричной относительно центра ячейки.

a — потенциальный ящик, b — параболическая потенциальная яма.

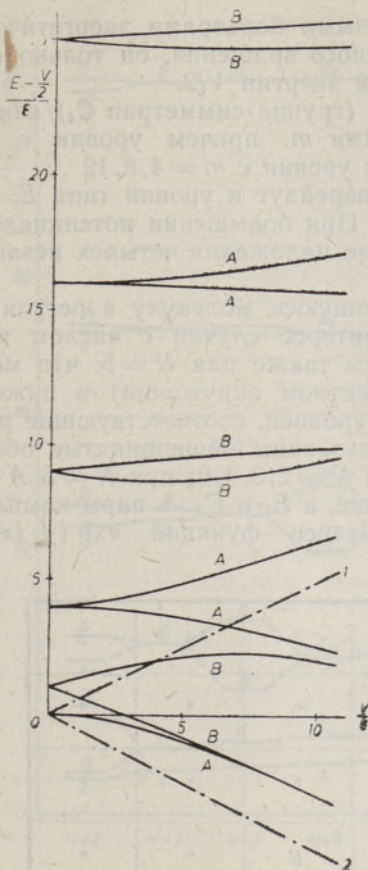


Рис. 2. Энергетический спектр одномерного вращения в поле двух потенциальных ям (потенциальных ящиков) в зависимости от глубины ямы.

1 — потолок барьера, 2 — дно ямы.

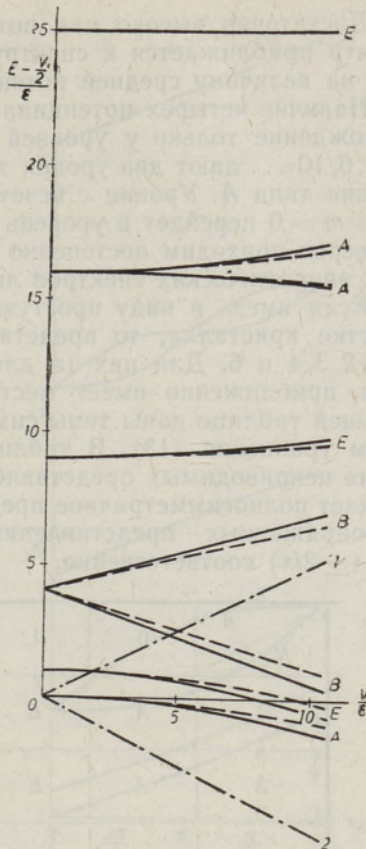


Рис. 3. Энергетический спектр одномерного вращения в поле четырех потенциальных ям в зависимости от глубины ямы.

Сплошные кривые соответствуют потенциальным ящикам, штрихованные кривые — параболическим потенциальным ямам. 1 — потолок барьера, 2 — дно ямы.

При $V \neq 0$ наличие двух потенциальных ям (группа симметрии C_2) снимает вырождение у всех уровней (см. рис. 2), причем уровни с четным m дают два уровня типа A , а уровни с нечетным m — два уровня типа B . Через A и B обозначены симметричное и антисимметричное неприводимые представления группы симметрии C_2 .*

Когда потенциальный барьер между ямами уже достаточно высок, энергетический спектр в своей нижней части приближенно представляет собой наложение двух независимых энергетических спектров либраций в двух потенциальных ямах. При $V \rightarrow \infty$ все уровни, включая нулевой, опять окажутся двукратно вырожденными.

* Строго говоря, в задаче одномерного движения элементами симметрии являются трансляции и отражения (замена x на $-x$). В задаче одномерного вращения трансляции составляют группу симметрии, которая гомоморфна с точечной группой C_N (C_N — группа вращений вокруг оси порядка N). В настоящей работе классификация собственных значений энергии вращения проводится именно по представлениям гомоморфных групп C_2 и C_4 . Когда нужно учитывать также элементы симметрии отражения, в качестве гомоморфной группы можно выбирать точечные группы C_{Nv} или D_N , а в частном случае $N=2$ — C_{2v} , D_2 или C_{2h} .

Достаточно высоко над потенциальными барьерами энергетический спектр приближается к спектру свободного вращения, он только сдвинут на величину средней потенциальной энергии $V/2$.

Наличие четырех потенциальных ям (группа симметрии C_4) снимает вырождение только у уровней с четными m , причем уровни с $m = 2, 6, 10 \dots$ дают два уровня типа B , а уровни с $m = 4, 8, 12 \dots$ — два уровня типа A . Уровни с нечетным m перейдут в уровни типа E . Уровень $m = 0$ перейдет в уровень типа A . При повышении потенциальных барьеров приходим постепенно к картине наложения четырех независимых энергетических спектров либраций.

Если иметь в виду простую вращающуюся молекулу в регулярном участке кристалла, то представляют интерес случаи с числом ячеек $N = 2, 3, 4$ и 6. Для них (а для полноты также для $N = 5$, что может быть приближенно имеет место в дефектном окружении) в нижеследующей таблице даны типы симметрии уровней, соответствующие решениям уравнения (13). В таблице использованы общепринятые обозначения неприводимых представлений при $N = 2, 3, 4, 6$; при $N = 5$ A обозначает полностью симметричное представление, а E_1 и E_2 — пары комплексно-сопряженных представлений на базе функций $\exp(\pm ix)$ и $\exp(\pm 2ix)$ соответственно.

$N \backslash n$	0	1	2	3	4	5
2	A	B	*	*	*	*
3	A	E	E	*	*	*
4	A	E	B	E	*	*
5	A	E_1	E_2	E_2	E_1	*
6	A	E_2	E_1	B	E_1	E_2

На основе этой таблицы легко получить правила отбора вращательных переходов. Например, дипольные переходы обусловлены наличием компонента $D(x)$ дипольного момента вращающейся молекулы, зависящего от угла поворота x (дипольный момент и ось вращения не коллинеарны). Дипольный вращательный переход из состояния i в состояние f разрешен, если отличен от нуля матричный элемент

$$\int \psi_f^* D(x) \psi_i dx. \quad (15)$$

Если пренебречь колебательно-вращательным взаимодействием, свойства симметрии функции $D(x)$ определены базисом $\exp(\pm ix)$. В этом предположении разрешены следующие дипольные вращательные переходы:

$$\begin{aligned}
 N = 2: & \quad A \longleftrightarrow B \\
 N = 3: & \quad A \longleftrightarrow E, \quad E \longleftrightarrow E \\
 N = 4: & \quad A \longleftrightarrow E, \quad B \longleftrightarrow E \\
 N = 5: & \quad A \longleftrightarrow E_1, \quad E_1 \longleftrightarrow E_2, \quad E_2 \longleftrightarrow E_2 \\
 N = 6: & \quad A \longleftrightarrow E_2, \quad B \longleftrightarrow E_1, \quad E_1 \longleftrightarrow E_2.
 \end{aligned} \quad (16)$$

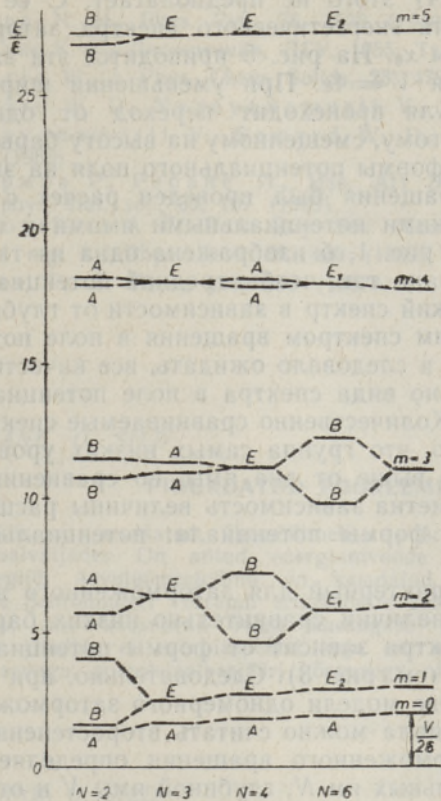


Рис. 4. Энергетические спектры одномерного вращения в поле $N = 2, 3, 4$ и 6 потенциальных ящиков глубиной $V = 4\epsilon$ и спектр свободного вращения. В целях сравнения за нуль последнего считается средняя потенциальная энергия $V/2$.

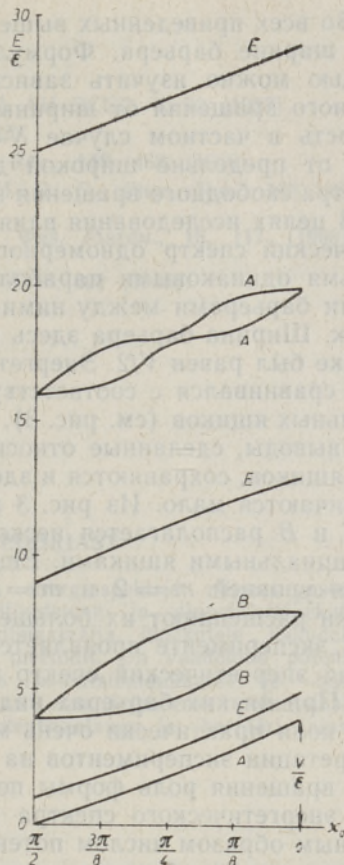


Рис. 5. Энергетический спектр одномерного вращения в поле четырех потенциальных ящиков глубиной $V = 4\epsilon$ в зависимости от ширины ямы x_0 .

Для свободного вращения правило отбора дипольных переходов имеет вид

$$m \longleftrightarrow m \pm 1. \tag{17}$$

В случае заторможенного вращения, мало отличающегося от свободного (низкие потенциальные барьеры), приближенно действует, наряду с точными правилами отбора (16), и правило отбора (17).

Двукратно вырожденное состояние $m \neq 0$ с влновыми функциями (3а) распадается в первом приближении теории возмущений на два состояния с волновыми функциями $\psi = \cos mx$ и $\psi = \sin mx$. Ясно, что при заторможенном вращении, мало отличающемся от свободного, волновые функции подобны синусоидам и косинусоидам с m максимумами на участке $x = (0, 2\pi)$. Если период волновой функции равен длине двух ячеек, то узлы синусоиды попадают на потенциальные ямы, а узлы косинусоиды — на потенциальные барьеры (или наоборот). Так бывает при четном числе ячеек $N = 2, 4, 6 \dots$ с уровнями $m = 1, 2, 3, \dots$ соответственно. Этим объясняется большая величина расщепления этих уровней при заторможенном вращении (см. рис. 4).

Во всех приведенных выше расчетах ширина ямы была принята равной ширине барьера. Формула (14) этого не предполагает. С ее помощью можно изучить зависимость энергетического спектра заторможенного вращения от ширины ямы x_0 . На рис. 5 приводится эта зависимость в частном случае $N=4$ и $V=4\epsilon$. При уменьшении ширины ямы от предельно широкой до нуля происходит переход от одного спектра свободного вращения к другому, смещенному на высоту барьера.

В целях исследования влияния формы потенциального поля на энергетический спектр одномерного вращения был проведен расчет с четырьмя одинаковыми параболическими потенциальными ямами и плоскими барьерами между ними. На рис. 1, б изображена одна из таких ячеек. Ширина барьера здесь выбрана так, чтобы средний потенциал в ячейке был равен $V/2$. Энергетический спектр в зависимости от глубины ямы сравнивался с соответствующим спектром вращения в поле потенциальных ящиков (см. рис. 3). Как и следовало ожидать, все качественные выводы, сделанные относительно вида спектра в поле потенциальных ящиков, сохраняются и здесь. Количественно сравниваемые спектры различаются мало. Из рис. 3 видно, что группа самых низких уровней A , E и B располагается несколько выше от дна ямы, по сравнению с потенциальными ящиками. Еще заметна зависимость величины расщепления уровней $m=2$ и $m=4$ от формы потенциала: потенциальные ящики расщепляют их больше.

В эксперименте проявляется характерный для заторможенного вращения энергетический спектр при наличии сравнительно низких барьеров. При низких барьерах вид спектра зависит от формы потенциального поля практически очень мало (см. рис. 3). Следовательно, при интерпретации экспериментов на основе модели одномерного заторможенного вращения роль формы потенциала можно считать второстепенной. Вид энергетического спектра заторможенного вращения определяется главным образом числом потенциальных ям N , глубиной ямы V и отношением ширины барьера к ширине ямы.

5. Изложенный в пункте 3 метод позволяет находить точное решение квантовомеханической задачи расчета энергетического спектра одномерного заторможенного вращения. В случае потенциала в виде последовательности одинаковых потенциальных ящиков задача расчета энергетического спектра сводится к уравнению (14), решения которого могут быть легко получены с любой нужной точностью.

Представляет интерес сравнить точный энергетический спектр со спектром, рассчитанным по первому приближению теории возмущений. В случае четырех одинаковых потенциальных ящиков теория возмущений даст удовлетворительный количественный результат при глубине потенциальной ямы V до нескольких ϵ . Например, при $V=4\epsilon$ энергетические поправки к энергиям первых шести уровней свободного вращения по теории возмущений отличаются от точных поправок до 13%, а при $V=10\epsilon$ — до 30%*. Однако первое приближение теории возмущений не дает уменьшения эффективной постоянной вращения (т. е. расстояния между наинизшими уровнями энергии) при возрастании V (см. рис. 3). При глубине ямы около $V=10\epsilon$ энергетический спектр, найденный в первом порядке метода возмущений, уже качественно неудовлетворителен. В частности, получается, что наинизший E - и наинизший B -уровни при $V \approx 10\epsilon$ пересекаются, в действительности же при $V \rightarrow \infty$ они должны приближаться друг к другу только асимптотически.

* В ряду уровней A, E, B, B, E, A, A, E (уровни свободного вращения $m=0, 1, 2, 3, 4, 5$) различия от точного решения составляют в процентах для $V=4\epsilon$: 10, 13, 10, 1, -8, 3, -10, -2, и для $V=10\epsilon$: 24, 30, 16, 5, -15, 8, -22, -4.

ЛИТЕРАТУРА

1. James H. M., Phys. Rev., **76**, 1602 (1949).
2. Ребане К. К., Диссертация, ЛГУ, 1955; Тр. ИФА АН ЭССР, **5**, 72 (1957).
3. Känzig W., J. Phys. Chem. Solids, **23**, 479 (1962).
4. Seward W. D., Nagaуanamurti V., Phys. Rev., **148**, 463 (1966).
5. Nagaуanamurti V., Seward W. D., Pohl R. O., Phys. Rev., **148**, 481 (1966).
6. Авармаа Р., Ребане Л., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **18**, 117 (1969); phys. stat. sol., **35**, 107 (1969).
7. Devonshire A. F., Proc. Roy. Soc. (London), **A153**, 601 (1936).
8. Pauling L., Phys. Rev., **36**, 430 (1930).
9. Sauer P., Z. Phys., **199**, 280 (1967).

K. REBANE, O. SILD

PIDURDATUD PÖORLEMISE TEOORIAST

Artiklis on arvutatud ühemõõtmelise pöörlemise energiaspektrid mitmesugustes potentsiaalväljades. On antud energianivoode klassifikatsioon ja dipoolüleminekute valikureeglid. Arvutusmeetodina on kasutatud potentsiaalvälja üksikutele lõikudele vastavate Schrödingeri võrrandi erilahendite sidumise meetodit. On vaadeldud potentsiaalvälju, mis koosnevad reast ühesuguse kujuga potentsiaalaukudest ja -barjääridest. Osutub, et energiaspektri kuju on määratud esmajärjekorras potentsiaalaukude arvuga, potentsiaalbarjääri kõrgusega ning potentsiaalaugu ja -barjääri laiuse suhtega.

K. REBANE, O. SILD

ON HINDERED ROTATION

The energy spectra of one-dimensional rotation are calculated in various potential fields, and the classification of the energy levels and the selection rules for electric dipole transitions are given. The method of connecting the partial solutions of the Schrödinger equation corresponding to different regions of the potential field is used as the calculation method. The potential fields are examined, consisting of several potential holes and potential barriers of similar form. The energy spectrum proves to be primarily determined by the number of potential holes, by barrier height, and by the ratio of the potential hole and potential barrier widths.