

случае, если исходное состояние образца является монокристаллическим, что может быть, в принципе, достигнуто при выращивании легированного кристалла в электрическом поле. Из анализа, аналогичного проведенному выше, для этого случая следует, что спектр системы в точке c будет двухполосным с частотами $\pm\Delta\nu$, а в точках b и d — однополосным с частотами $-\Delta\nu$ и $+\Delta\nu$ соответственно.

Для молекул, у которых направление момента электронного перехода не совпадает с направлением дипольных моментов для основного и возбужденного состояний, при переключении спонтанной поляризации должна возникать существенная спектральная зависимость дихроизма (и анизотропии испускания) в пределах длинноволновых полос поглощения и испускания соответственно, в результате чего эффект переключения спектра также будет наблюдаться.

Кроме того, переключение должно наблюдаться для кристаллов с доменами, отличными от 180-градусных. Анализ в этом случае также может быть проведен для различных конкретных вариантов взаимных ориентаций векторов поляризации и дипольных моментов на основе рассмотренного подхода.

В заключение подчеркнем, что приведенное в статье рассмотрение базируется на допущении о слабом возмущающем действии молекулы примеси на структуру локального окружения. Выполнимость данного допущения может, в принципе, быть проанализирована путем детального моделирования пространственной структуры конкретной системы сегнетоэлектрика — сложная молекула. Очевидно, что проведение такого рода расчетов на настоящий момент представляет чрезвычайно сложную задачу. Кроме того, результаты таких расчетов, выполненные для конкретной системы, не будут, по-видимому, позволять делать заключения общего характера. В то же время предложенные в настоящей работе оценки характера ожидаемых эффектов могут служить основой для постановки и интерпретации результатов экспериментов по управлению положением электронных спектров в сегнетоэлектриках с полярными примесными центрами.

1. Спектроскопия и динамика возбужденных состояний в конденсированных молекулярных системах / Под ред. В. М. Аграновича, Р. М. Хохштрассера. М., 1987.
2. Лайкс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М., 1981.
3. Барфут Дж., Тейлор Дж. Полярные диэлектрики и их применение. М., 1981.
4. Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л., 1972.

Поступила в редакцию 03.12.96.

УДК 535.338.42:539.194

М. Б. ШУНДАЛОВ, Г. А. ПИЦЕВИЧ

РАСЧЕТ ТОРСИОННЫХ КОЛЕБАНИЙ В МОЛЕКУЛЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

The torsional vibrations frequency of the hydrogen peroxide molecule has been calculated on the basis of the solution of the Schrodinger internal rotation equation. An influence of the form of the potential energy function on the arrangement of the torsional energy levels is studied.

Расчет частоты торсионных колебаний молекул осуществляется, как правило, в рамках обычной колебательной задачи. Для молекул, торсионные колебания которых имеют малую амплитуду (сравнимую с амплитудами нормальных колебаний), такой подход во многом оправдан. Однако для молекул с внутренними движениями большой амплитуды (внутренним вращением, инверсионным туннелированием) приближение классической колебательной задачи уже не является правомерным, так как формирование торсионного спектра определяется формой всей функции потенциальной энергии, а не только значением второй производной в точке минимума.

Пероксид водорода — простейшая из молекул с внутренним вращением. Это объясняет повышенное внимание исследователей к данному соединению [1–6].

Как известно [1], уравнение для внутреннего вращения записывается в виде:

$$\mu(\varphi) \frac{d^2 \Psi(\varphi)}{d\varphi^2} + V(\varphi) \Psi(\varphi) = E \Psi(\varphi),$$

где φ — угол внутреннего вращения, $\mu(\varphi)$ — инерционный коэффициент, $V(\varphi)$ — функция потенциальной энергии (рис.1).

Инерционный коэффициент $\mu(\varphi)$ представляет собой комбинацию вращательных постоянных [5] и в нулевом приближении предполагается независящим от угла φ . Функция $V(\varphi)$ в общем случае представляется в виде ряда Фурье:

$$V(\varphi) = V_0 + \sum_{k=1}^{\infty} V_k \cos k\varphi. \quad (1)$$

При расчете от ряда (1) оставляют обычно только четыре слагаемых, исходя из трех параметров кривой $V(\varphi)$ — экспериментально определяемого значения угла φ_{\min} и двух варьируемых высот барьеров — V_{cis} и V_{trans} . Тогда функция $V(\varphi)$ имеет вид:

$$V(\varphi) = V_0 + V_1 \cos \varphi + V_2 \cos 2\varphi + V_3 \cos 3\varphi. \quad (2)$$

В работе использовалось также иное представление функции потенциальной энергии, основанное на следующем предположении. В [7] выделены два основных эффекта, вносящих доминирующие вклады в формирование функции потенциальной энергии молекулы H_2O_2 :

1) взаимодействие между двумя несвязанными парами p -электронов атомов кислорода, обладающее периодом π по φ и представленное функцией:

$$V'(\varphi) = V'_0 + V'_2 \cos 2\varphi + V'_4 \cos 4\varphi + V'_6 \cos 6\varphi + \dots \quad (3)$$

2) взаимодействие между дипольными моментами ОН-групп с периодом 2π и функцией:

$$V''(\varphi) = V''_0 + V''_1 \cos \varphi + V''_2 \cos 2\varphi + V''_3 \cos 3\varphi + \dots \quad (4)$$

Из предположения примерного равенства вкладов обоих эффектов следует соизмеримость коэффициентов V'_2 и V''_1 , а также V'_4 и V''_2 и т.д.

Так как для сходимости ряда необходимо последовательное уменьшение $|V_k|$, то $V''_3 < V'_4$, и, суммируя (3) и (4) и оставляя в результирующей функции четыре слагаемых, получим:

$$V(\varphi) = V_0^* + V_1^* \cos \varphi + V_2^* \cos 2\varphi + V_4^* \cos 4\varphi, \quad (5)$$

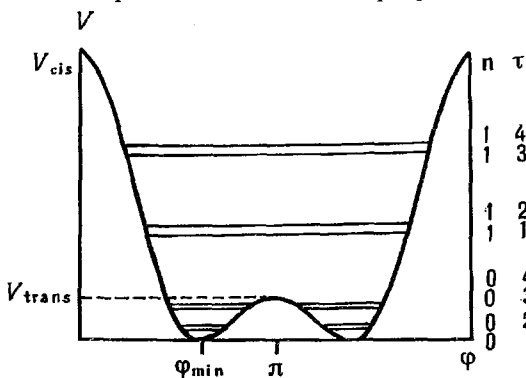
где $V_0^* = V'_0 + V''_0$, $V_1^* = V''_1$, $V_2^* = V'_2 + V''_2$, $V_4^* = V'_4$.

Собственные значения энергии E_i вычислялись путем составления и диагонализации матрицы гамильтониана для четырех видов торсионных волновых функций. Для осуществления расчета был создан комплекс программ, реализованных на языке FORTRAN.

Расчет с функцией вида (5) дает хорошее согласие с экспериментом, однако при этом высота cis-барьера меньше на 335 см^{-1} , чем указанная в [5].

Каждый торсионный уровень классифицируется двумя квантовыми числами — n и τ [1,5]. Квантовое число n принимает значения $0, 1, 2, 3, \dots$, каждому из которых соответствуют четыре значения τ : $1, 2, 3, 4$. Расщепление между уровнями с $\tau = 1$ и 2 (3 и 4) связано с туннелированием через высокий cis-барьер, а расщепление между парами $\tau = 1$ и 2 и $\tau = 3$ и 4 — через более низкий trans-барьер.

Вращательные постоянные и, следовательно, инерционный коэффициент $\mu(\varphi)$ зависят также от квантового числа n .



Функция потенциальной энергии молекулы пероксида водорода

Результаты расчета нижних торсионных уровней энергии молекулы H_2O_2 приведены в табл.1 в сравнении с экспериментальными данными и расчетом из [5].

Таблица 1

Нижние торсионные уровни энергии молекулы пероксида водорода

$n \tau$	Эксперимент [5], $E, \text{см}^{-1}$	Расчет [5], $E, \text{см}^{-1}$	Расчет (данная работа), $E, \text{см}^{-1}$			
			$\mu = \text{const}$		$\mu \neq \text{const}$	
			$V_3 \neq 0$	$V_3 = 0$	$\mu = \mu(\varphi)$	$\mu = \mu(n)$
0 1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0 2	0,0000	0,0000	0,0001	0,0003	0,0002	0,2387
0 3	11,4372	11,4477	11,4370	11,4375	11,4413	11,7477
0 4	11,4372	11,4477	11,4373	11,4376	11,4415	12,1039
1 1	254,5499	254,5710	254,1928	254,6914	253,4692	254,3196
1 2	254,5499	254,5710	254,1931	254,6913	253,4694	255,0744
1 3	370,8932	370,8666	371,6031	374,2410	370,2572	370,3333
1 4	370,8932	370,8666	371,6032	374,2417	370,2575	371,9161
2 1	569,7427	569,6945	570,5419	571,3611	568,6099	565,9893
2 2	569,7442	569,6957	570,5432	571,3614	568,6108	568,6691
2 3	776,1148	776,1927	778,0719	777,3585	775,2480	768,1242
2 4	776,1215	776,1990	778,0786	777,3765	775,2543	771,5269
3 1	1000,8820	1000,8890	1003,5830	997,9325	999,8315	983,3641
3 2	1000,9300	1000,9210	1003,6170	998,0329	999,9447	989,2285
$V_{\text{cis}}, \text{см}^{-1}$		$2562,8 \pm 60$	2559	2224	2559	2559
$V_{\text{trans}}, \text{см}^{-1}$		$387,07 \pm 0,2$	386	386	382	386
φ_{min}		$111,90 \pm 0,40$	$111,5^0$	$111,5^0$	$112,5^0$	$111,5^0$
$V(\varphi), \text{см}^{-1}$		$V_0 = 814,9 \pm 15,4$	$V_0 = 814,57$	$V_0 = 754,83$	$V_0 = 820,96$	$V_0 = 814,57$
		$V_1 = 1036,97 \pm 23,1$	$V_1 = 1035,43$	$V_1 = 919,00$	$V_1 = 1046,49$	$V_1 = 1035,43$
		$V_2 = 657,53 \pm 5,2$	$V_2 = 657,93$	$V_2 = 569,71$	$V_2 = 649,54$	$V_2 = 657,93$
		$V_3 = 50,89 \pm 3,3$	$V_3 = 51,07$	$V_3 = 0,00$	$V_3 = 42,01$	$V_3 = 51,07$
	$V_4 = 2,524 \pm 0,83$	—	$V_4 = -19,54$	—	—	

Как показывает расчет, на точность определения собственных значений E_i существенное влияние оказывают следующие взаимосвязанные факторы:

- 1) размеры матрицы гамильтониана,
- 2) число коэффициентов V_k и
- 3) их абсолютная величина.

Для молекулы пероксида водорода ($V_k^{\text{max}} \sim 1000 \text{ см}^{-1}$) порядок m матрицы гамильтониана не превышает 20, при увеличении V_k (F_2O_2 и другие молекулы) для получения устойчивых значений E необходимы матрицы с $m \geq 80$.

Для сравнения с классической колебательной задачей была рассчитана

силовая постоянная $k_{\text{тор}} = \left. \frac{d^2 \Psi(\varphi)}{d\varphi^2} \right|_{\varphi = \varphi_{\text{min}}}$, которая затем использовалась

при расчете частоты торсионного колебания по программе, описанной в [8]. Отсутствие недиагональных силовых постоянных оправдано тем, что частоты нормальных колебаний молекулы H_2O_2 лежат значительно выше $\nu_{\text{тор}}$. Кроме того, молекула H_2O_2 при нулевом trans- (cis-) барьере обладает симметрией C_{2h} (C_{2v}), и тип симметрии торсионного колебания A_u (A_2), а остальных нормальных колебаний — A_g (A_1) и B_u (B_2). Следовательно, в этих случаях такой подход оправдан полностью.

В табл.2 приведены результаты расчетов расположения торсионных уровней энергии молекулы H_2O_2 для разных высот барьеров, а также частоты торсионных колебаний. Как следует из таблицы, частота $\nu_{\text{тор}}$ торсионного колебания, рассчитанная в рамках колебательной задачи при нулевом trans-барьере, согласуется с квантово-механическим расчетом. При $n \leq 3$ уровни с $\tau = 1,2$ и $\tau = 3,4$ образуют дваждывырожденные со-

стояния, с ростом n вырождение снимается, выше cis-барьера уровни энергии опять становятся вырожденными, но их образуют уже другие пары: $n = k, \tau = 2$ и $3, n = k, \tau = 4$ и $n = k + 1, \tau = 1$. Появление даже минимального trans-барьера оказывает очень сильное влияние на расположение уровней энергии и приводит к кардинальному различию ΔE и $\nu_{\text{тор}}$.

Таблица 2

Нижние торсионные уровни энергии молекулы пероксида водорода для разных высот барьеров

$n \tau$	$V_{\text{cis}}, \text{cm}^{-1} / V_{\text{trans}}, \text{cm}^{-1}$												
	2559 0	2559 0,0001	2559 1	2559 10	2559 25	2559 100	2559 172	2559 386	2559 1000	2559 2559	386 2559	0 2559	
0 1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0 2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,43	307,99
0 3	307,99	107,83	100,63	94,36	87,50	60,48	41,05	11,43	0,36	0,00	0,00	0,00	0,00
0 4	307,99	107,83	100,63	94,36	87,50	60,48	41,05	11,43	0,36	0,00	11,43	307,99	0,00
1 1	605,29	264,30	251,53	244,22	238,12	219,11	213,39	254,19	438,00	593,87	254,19	605,29	0,00
1 2	605,29	264,30	251,53	244,22	238,12	219,11	213,39	254,19	438,00	593,89	371,60	891,22	0,00
1 3	891,22	450,98	434,53	426,07	419,36	394,85	379,39	371,60	451,01	593,89	254,19	605,29	0,00
1 4	891,22	450,98	434,53	426,07	419,36	394,85	379,39	371,60	451,01	593,91	371,60	891,22	0,00
$\Delta E^1, \text{cm}^{-1}$	307,99	107,83	100,63	94,36	87,5	60,48	41,05	11,43	438,01 ²⁾	593,87 ²⁾	0,00	0,00	0,00
$\nu_{\text{тор}}, \text{cm}^{-1}$	310,13	22,28	75,87	132,23	170,63	255,37	299,14	376,68	488,13	620,26	376,68	310,13	0,00

Примечание: 1) $\Delta E = E_{n\tau} - E_{n'\tau} = E_{01} - E_{03}$ или $E_{02} - E_{04}$; 2) $\Delta E = E_{01} - E_{13}$ или $E_{02} - E_{14}$

В табл.3 приведены результаты расчетов разностей энергий ΔE и частоты торсионного колебания $\nu_{\text{тор}}$ при $V_{\text{trans}} = V_{\text{cis}}$. Соответствие между ΔE и $\nu_{\text{тор}}$ достигается при высотах барьеров $\approx 15000 \text{ cm}^{-1}$. Можно предположить, что такое значение служит своеобразной границей, ниже которой необходимо учитывать взаимодействие потенциальных ям, а выше наличие двукратного барьера проявляется лишь в четырехкратном вырождении нижних торсионных состояний.

Таблица 3

Разность энергий и частота торсионного колебания при равных cis- и trans-барьерах

$V_{\text{cis}} = V_{\text{trans}}, \text{cm}^{-1}$	1400	2000	2559	5000	10000	15000	25000	50000
$\Delta E^1, \text{cm}^{-1}$	426,76	519,60	593,89	848,07	1217,22	1500,24	1948,92	2773,18
$\nu_{\text{тор}}, \text{cm}^{-1}$	458,78	548,34	620,26	867,01	1228,14	1501,70	1938,69	2741,72

Примечание: 1) $\Delta E = E_{01} - E_{13}$ или $E_{02} - E_{14}$

При $V_{\text{cis}} \ll V_{\text{trans}}$ состояние с $\tau = 2$ и $\tau = 3$ меняются местами. С ростом V_{cis} и $V_{\text{trans}} \ll V_{\text{cis}}$ торсионный спектр приближается к спектру ангармонического осциллятора — каждое состояние дважды вырождено, расстояние между последовательными уровнями постепенно уменьшается.

На основе проведенных расчетов сделан следующий вывод: торсионные колебания могут быть корректно рассмотрены в рамках колебательной задачи лишь в двух экстремальных приближениях.

1) При наличии только одного барьера, причем его высота должна превышать 1500 cm^{-1} ;

2) при равенстве барьеров, когда их высота составляет $15000 \pm 1000 \text{ cm}^{-1}$.

Функция потенциальной энергии молекулы пероксида водорода такова, что расчет частоты торсионного колебания необходимо осуществлять квантово-механическими методами.

1. Hunt R.H., Leacock R.A., Peters C.W., Hecht K.T. // J. Chem. Phys. 1965. V.42. P.1931.

2. Helminger P., Bowman W.C., DeLucia F.C. // J.Mol.Spectrosc. 1981. V.85. P.120.

3. Bowman W.C., DeLucia F.C., Helminger P. // Ibid. V.87. P.571.

4. Olson W. B., Hunt R. H., Young B. W., Maki A. G., Brault J. W. // *Ibid.* 1988. V.127. P.12.
 5. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Johns J.W.C., Carli B. // *J.Chem.Phys.* 1989. V.91. P.1504.
 6. Беломытцева Е. А., Виноградова В. Н., Годнева М. И., Виноградов А. А. // Молекулярная структура. Иваново, 1990. С.72.
 7. Penney W. G., Sutherland G. B. V. M. // *J.Chem.Phys.* 1934. V.2. P.492.
 8. Сивчик В. В., Грушецкий К. М. // *ЖПС.* 1973. Т.19. С.317.

Поступила в редакцию 25.11.96.

УДК 538.21

В.В. ГРИГОРЬЕВ, А.И. ИВАНОВ, Ф.Ф. КОМАРОВ, И.В. КОНЬШИН,
 А.С. КАМЫШАН, А.В. ЛЕОНТЬЕВ, В.А. ЮРЧЕНКО

ПРОФИЛИ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ АЗОТА И ФОСФОРА, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ В ПММА

Spatial distribution profiles for N^+ and P^+ ions implanted into PMMA have been obtained by the methods of secondary ion mass spectrometry and Rutherford back scattering. Experimental trajectory parameters have been compared to the theoretical calculations carried out by the Monte-Carlo method.

1. Введение

В настоящее время основным методом расчета параметров профилей пространственного распределения (R_p , ΔR_p , γ и β) ускоренных ионов, внедренных в органические материалы, является метод Монте-Карло (МК) [1]. Развитый в работах [2,3] TRIM-алгоритм считается наиболее подходящей процедурой численной реализации метода МК для моделирования ионной имплантации. Вместе с тем в работах [4,5] показано, что в ряде случаев значения R_p^3 и ΔR_p^3 , определенные из эксперимента, существенно отличаются как от аналитических, так и от численных расчетов. Так, в [4] отмечалось, что в области максимума неупругих потерь энергии $V_{\max} = 3 \cdot V_0 \cdot Z_1^{2/3}$ разница в теоретически рассчитанном и экспериментально определенном сечении торможения $S_f(V)$ может достигать 50%. Для улучшения сходимости предложен так называемый САВ-метод [5]. Второй областью, где расхождения между R_p^3 , ΔR_p^3 и R_p^T , ΔR_p^T достаточно хорошо изучены, является низкоэнергетичная имплантация тяжелых ионов [6]. Считается, что в данном случае необходимо учитывать зависимость неупругих потерь энергии от прицельного параметра [7]. Улучшение сходимости расчетов достигается путем введения возбужденного потенциала $V_{exc}(r)$ ион-атомного взаимодействия на уходящей части траектории налетающей частицы и соответствующей корректировке угла рассеяния $\theta(\varepsilon, b)$, где ε — приведенная энергия, b — прицельный параметр. Данная проблема существует не только при имплантации тяжелых ионов в органические материалы (ОМ), но и вообще в легкие мишени.

Параметры профилей пространственного распределения (ППР), внедренных в ОМ ускоренных ионов, исследовались в очень ограниченном числе работ [8–13]. Так, в [8–10] методом Резерфордского обратного рассеяния (РОР) определены параметры ППР ионов Bi (20–300 кэВ) и Au (20–200 кэВ) в AZ 1350 [8], ионов благородных газов (Ar , Kr , Xe) в AZ 111 [9–11]. В работах [12,13] указано на аномалии пространственного распределения ионов B^+ (200 кэВ) и ионов F^+ . По мнению авторов [12], аномальные профили распределения имплантированных ионов B^+ (200 кэВ), определенные методом ядерных реакций $^{10}B(n, \alpha)^7Li$, наблюдаются в том случае, если величина $W = [\partial E / \partial x]_e / [\partial E / \partial x]_n > 6$. В [14] представлены результаты анализа методом ВИМС ППР примерно 40 ионов, имплантированных в ПММА и полиимид. Результаты расчетов сравниваются с данными моделирования с использованием программ TRIM 91 и ISPC.

Подводя итоги имеющихся литературных данных по параметрам пространственного распределения ускоренных ионов в ОМ, можно отметить