

Ш. Ш. РАСКИН, А. В. СЕЧКАРЕВ и Ф. И. СКРИПОВ

**О НЕКОТОРЫХ ВОЗМОЖНЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ДИНАМИКИ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 18 IV 1949)

Авторами настоящей работы было показано ^(1,2), что в спектрах рассеяния нескольких органических кристаллов с водородной связью имеется ряд частот, повидимому, межмолекулярного происхождения, часть из которых лежит за пределами спектральной области, обычно рассматриваемой как область межмолекулярных частот органических кристаллов. При этом общее число частот превышает предсказываемое теорией максимальное число линий спектра, обусловленных вращательными качаниями, в связи с чем была высказана мысль, что, возможно, в указанных спектрах присутствуют также и трансляционные частоты. Анализ этих результатов, следовательно, велся в предположении, что колебания молекулярной решетки делятся на трансляционные и вращательные, как это принималось в опубликованных до настоящего времени работах, в частности, в работе Багавантама ⁽³⁾ о правилах отбора для спектров кристаллов *. Это предположение не является строго обоснованным, но оно не противоречит имеющимся в настоящее время экспериментальным результатам. Поэтому, не предпринимая вопроса до получения новых данных, естественно, по крайней мере в качестве первого приближения, считать попрежнему, что предельные колебания молекулярной решетки делятся на трансляционные и вращательные. Для ряда частных случаев можно утверждать, что такое деление имеет место и не только в первом приближении. Ниже мы приводим некоторые результаты наших расчетов по вопросам динамики молекулярных кристаллов в той их части, которая относится к обсуждаемой проблеме. Нами были рассмотрены колебания линейных моделей молекулярных кристаллов (рис. 1) (нужно, конечно, иметь в виду, что динамику линейной модели следует рассматривать лишь как весьма упрощенную схему динамики реального кристалла). Поскольку в таких кристаллах силы очень быстро убывают с расстоянием, при подобных расчетах достаточно учитывать взаимодействие только соседних молекул. Модели считались плоскими, в связи с чем принималось, что каждая молекула обладает двумя трансляционными и одной вращательной степенью свободы (учет обеих трансляционных степеней свободы представляется необходимым, поскольку равнодействующая всех сил, приложенных к молекуле и возникающих в результате ее поворота, вообще говоря, не совпадает по направлению с осью цепочки).

* Поскольку в спектрах рассеяния проявляются только предельные частоты или весьма к ним близкие, в дальнейшем нас интересуют именно предельные колебания.

Прежде всего нами были рассмотрены модели с одной молекулой в элементарной ячейке ($Z = 1$). Не останавливаясь на этом случае вследствие его второстепенного практического значения, укажем только, что предельная оптическая частота оказалась чисто вращательной вне зависимости от выбора модели (как и следовало ожидать из очевидных соображений, так как в этом случае трансляционные колебания имеют только акустические ветви).

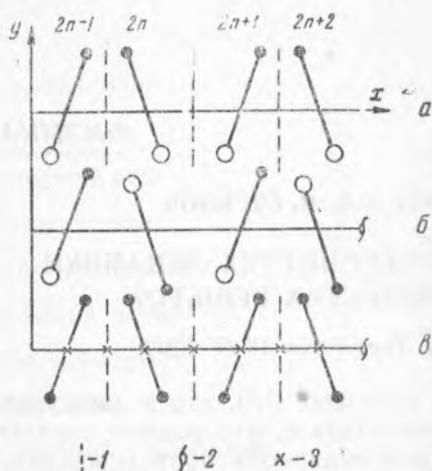


Рис. 1. Элементы симметрии: 1 — зеркальная плоскость, 2 — винтовая ось 2-го порядка, 3 — центр инверсии

На одной из моделей с $Z = 2$, в которой между молекулами расположены зеркальные плоскости симметрии (рис. 1а), мы остановимся подробнее, чтобы показать применявшиеся методы расчета.

Первым и весьма важным вопросом является правильный выбор квазиупругих коэффициентов, входящих в дифференциальные уравнения движения, так как, вообще говоря, нельзя считать, что все они независимы друг от друга. Прямой путь определения коэффициентов заключается в том, что рассматриваемая модель считается состоящей из двухатомных молекул, взаимодействие которых сво-

дится к квазиупругим связям между атомами. Если обозначить расстояния между ними через r_i (см. рис. 2) и соответствующие квазиупругие константы через σ_i (некоторые из них, например σ_3 и σ_4 ,

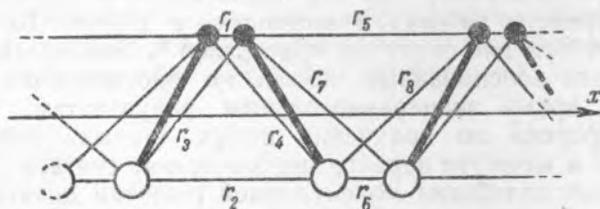


Рис. 2

равны между собой в силу симметрии), то потенциальная энергия взаимодействия молекулы, имеющей индекс $2n$, с ее соседями:

$$U' = \sum_{i=1}^8 \sigma_i \delta r_i^2. \quad (1)$$

Здесь δr_i выражаются линейно через составляющие смещений x_p, y_p и повороты θ_p рассматриваемой молекулы и ее соседей:

$$\begin{aligned} \delta r_1 &= a_1(x_{2n} - x_{2n-1}) + a_2(\theta_{2n} - \theta_{2n-1}), \\ \delta r_2 &= a_3(x_{2n} - x_{2n-1}) + a_4(\theta_{2n} - \theta_{2n-1}), \\ \delta r_3 &= a_5(x_{2n} - x_{2n-1}) + a_6(y_{2n} - y_{2n-1}) + a_7\theta_{2n} + a_8\theta_{2n-1}, \\ \delta r_4 &= a_5(x_{2n} - x_{2n-1}) - a_6(y_{2n} - y_{2n-1}) - a_8\theta_{2n} - a_7\theta_{2n-1}, \\ \delta r_5 &= b_1(x_{2n+1} - x_{2n}) + b_2(\theta_{2n+1} - \theta_{2n}) \text{ и т. д.} \end{aligned} \quad (2)$$

Величины a_i и b_i зависят от геометрических параметров модели. Подставляя (2) в (1) и дифференцируя полученное выражение по координатам, нетрудно определить искомые квазиупругие коэффициенты. Для предельных колебаний возможны дальнейшие упрощения, так как в этом случае $x_{2n-1} = x_{2n+1}$ и т. д. При этом выражение потенциальной энергии может быть преобразовано к следующему виду:

$$U = \frac{c_1}{2} (x_{2n} - x_{2n-1})^2 + \frac{c_2}{2} (y_{2n} - y_{2n-1})^2 + \frac{c_3}{2} (\theta_{2n} - \theta_{2n-1})^2 + \\ + \frac{c_4}{2} (\theta_{2n} - \theta_{2n-1})^2 + c_5 (x_{2n} - x_{2n-1})(\theta_{2n} - \theta_{2n-1}) + \\ + c_6 (y_{2n} - y_{2n-1})(\theta_{2n} + \theta_{2n-1}). \quad (3)$$

Нетрудно видеть, что U имеет смысл потенциальной энергии модели, рассчитанной на одну элементарную ячейку.

Другой возможный метод расчета основывается на том, что если выбрать в качестве обобщенных координат линейные комбинации смещений и поворотов молекул, симметричные или антисимметричные по отношению к элементам симметрии кристалла, то потенциальная энергия для предельных колебаний, написанная как квадратичная функция этих координат, не должна содержать смешанных произведений из переменных, относящихся к различным типам симметрии*. Обозначим $(x_{2n} - x_{2n-1}) = x$; $(y_{2n} - y_{2n-1}) = y$; $(\theta_{2n} - \theta_{2n-1}) = \varphi$; $(\theta_{2n} + \theta_{2n+1}) = \psi$. x и φ симметричны к зеркальным плоскостям, а y и ψ антисимметричны к ним, и в потенциальную энергию могут войти только два смешанных произведения: $x\varphi$ и $y\psi$. Этот вывод находится в полном согласии с (3). Такое совпадение имеет место для всех рассчитанных нами моделей, чем достигается взаимная проверка обоих методов и, с другой стороны, результаты обобщаются и на случай моделей из многоатомных молекул, так как второй метод остается в силе и для них.

Уравнения движения в форме уравнений Лагранжа второго рода:

$$\frac{m}{2} \ddot{x} + c_1 x + c_5 \varphi = 0, \quad \frac{I}{2} \ddot{\varphi} + c_3 \varphi + c_5 x = 0; \quad (4)$$

$$\frac{m}{2} \ddot{y} + c_2 y + c_6 \psi = 0, \quad \frac{I}{2} \ddot{\psi} + c_4 \psi + c_6 y = 0, \quad (5)$$

где m и I — масса и момент инерции молекулы. (4) и (5) являются двумя независимыми системами уравнений. Решение первой из них ищем в виде:

$$x = X e^{-i\omega t}, \quad \varphi = \Phi e^{-i\omega t}. \quad (6)$$

Подставляя (6) в (4), получаем однородную систему алгебраических уравнений для амплитуд X , Φ , определитель которой дает вековое уравнение:

$$\left(\frac{m}{2} \omega^2 - c_1\right) \left(\frac{I}{2} \omega^2 - c_3\right) - c_5^2 = 0.$$

* Это положение, доказанное для колебаний многоатомных молекул (см., например, (4)), можно обобщить также и на предельные колебания кристаллической решетки. Для частного случая локализации молекул на центрах инверсии доказательство отсутствия упомянутых смешанных произведений рассмотрено в статье Ф. И. Скрипова (5).

Отсюда получаются следующие значения для квадратов частот:

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{mc_3 + Ic_1}{ml} \pm \sqrt{\left(\frac{mc_3 + Ic_1}{ml}\right)^2 - \frac{4(c_1c_3 - c_5^2)}{ml}}. \quad (7)$$

Аналогично, решая систему (5), имеем:

$$\omega_{3,4}^2 = \frac{mc_4 + Ic_2}{ml} \pm \sqrt{\left(\frac{mc_4 + Ic_2}{ml}\right)^2 - \frac{4(c_2c_4 - c_6^2)}{ml}}. \quad (8)$$

Равенства (7) и (8) дают полную совокупность предельных оптических частот для рассматриваемого случая.

Для модели, изображенной на рис. 1б, где молекулы связаны винтовой осью второго порядка, совпадающей с осью OX , расчет приводит к подобным же результатам. В обоих случаях в выражениях для частот входят как масса, так и момент инерции молекулы. Это показывает, что действительно нельзя исключить из рассмотрения возможность существования смешанных предельных колебаний. Однако этот вывод целиком базируется на том, что при постановке задачи коэффициенты c_5 и c_6 считаются отличными от нуля. Это предположение, которое нельзя исключить, пока задача ставится в общем виде, без числовых расчетов, означает, что постулируется наличие моментов сил, обязанных своим происхождением трансляции молекул, и, наоборот, наличие сил, смещающих центры тяжести молекул при их поворотах. Вопрос о том, в какой степени это обстоятельство в действительности играет роль в динамике реальных кристаллов, требует дальнейшего рассмотрения. Уже сейчас можно указать практически важный случай, когда оно не имеет места: как показывает анализ, для модели, в которой молекулы локализованы на центрах инверсии (рис. 1в), $c_5 = c_6 = 0$, и предельные частоты перестают быть смешанными:

$$\omega_1^2 = 2c_3/I, \quad \omega_2^2 = 2c_1/m, \quad \omega_3^2 = 2c_4/I, \quad \omega_4^2 = 2c_2/m.$$

Отсюда следует вывод, что симметрия в некоторых случаях и, в частности, при локализации молекул на центрах инверсии, может обуславливать разделение колебаний на чисто трансляционные и чисто вращательные. Обобщение этого вывода на трехмерную кристаллическую решетку рассмотрено в работе одного из авторов (5). Далее, полученный результат показывает, что коэффициенты c_5 и c_6 , вообще говоря, могут оказаться отличными от нуля вследствие отклонений пространственного распределения квазиупругих связей молекулы с ее соседями от центросимметричности. Это наводит на мысль, что, возможно, во многих реальных кристаллах, если нет оснований считать указанные отклонения большими, степень связи трансляционных колебаний и вращательных качаний невелика, даже если симметрия не накладывает строгих ограничений. Однако более определенные выводы в этом отношении могут быть сделаны лишь на основе дальнейших экспериментальных исследований.

Авторы выражают свою глубокую признательность чл.-корр. АН СССР Я. И. Френкелю за обсуждение основных результатов настоящей работы.

Физический институт
Ленинградского государственного университета
им. А. А. Жданова

Поступило
15.11.1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ш. Ш. Раскин, Изв. АН СССР, сер. физ., 12, 668 (1948). 2 Ш. Ш. Раскин и Ф. И. Скрипов, ДАН, 64, 317 (1949). 3 S. Bhagavantam, Proc. Ind. Acad., 13 A, 543 (1941). 4 J. E. Rosenthal и G. M. Murphy, Rev. of Mod. Phys., 8, 317 (1936). 5 Ф. И. Скрипов, ДАН, 66, № 6 (1949).