

УДК 535.333

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЧАСТИЧНО РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМ

© 2005 г. А. В. Сечкарев, доктор физ.-мат. наук

Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

Приведен аналитический обзор исследований спектрально-оптических свойств и строения систем с различной степенью разупорядоченности структуры. Основное внимание уделено общим экспериментальным закономерностям в температурно-фазовом поведении спектров, не получившим общепринятого объяснения. Рассмотрена динамика изменений колебательных спектров кристаллов по мере увеличения концентрации точечных дефектов вплоть до плавления. Наблюдающиеся структурное упрощение спектров, размытие и деполяризация линий, появление континуума в низкочастотной области и ряд других особенностей связываются с рассеянием и затуханием фоновых волн на дефектах, а также с релаксационными процессами. Прослежен по спектрам и описан с помощью теоретических моделей механизм возникновения и проявлений ориентационных дефектов в кристаллах и сохранения следов ориентационной упорядоченности в жидкостях.

Коды OCIS: 300.6340, 300.6450.

Поступила в редакцию 17.05.2005.

1. Введение

К числу упорядоченных систем традиционно относятся бездефектные идеальные кристаллы. Свойства кристаллов изменяются при отступлении от идеального строения, т. е. при частичной разупорядоченности. Степень разупорядоченности системы логично охарактеризовать несколькими последовательно усложняющимися состояниями. Во-первых, это появление так называемых точечных (нульмерных) дефектов, все размеры которых сравнимы с межчастичными расстояниями или с размером элементарной ячейки. Сюда относятся дефекты упаковки в форме неправильно ориентированных молекул или сложных ионов (ориентационные дефекты), вакансии (отсутствующие частицы) и чужеродные (примесные) атомы или молекулы. Дефекты могут иметь как неравновесный характер, так и находиться в термодинамическом равновесии с веществом. Точечные дефекты, как правило, не нарушают гомогенности среды. Во-вторых, в изначально гомогенной среде могут возникать комплексы или ассоциации частиц, а также появляться кластеры (частным случаем которых являются фрактальные кластеры). Если размер таких образований не более чем на порядок превосходит размер элементарной ячейки, среда становится микрогетерогенной. Примером микрогетерогенной среды служит, в частности, мелкодробленый кристалл с микроскопическими кристаллитами. При постепенном нарастании разупорядоченности среда все более утрачивает специфические свойства кристалла. В пределе возникает качественный скачок, свя-

занный с процессом ориентационного или обычного (трансляционного) плавления. При этом, однако, микрогетерогенность может сохраниться и в жидкой, и в жидкокристаллической фазах. Наконец, гетерогенность частично разупорядоченной системы может характеризоваться макромасштабом. Это – вещество в состоянии адсорбции на твердой поверхности, в условиях матричной изоляции, при импрегнировании в пористые среды, при осаждении на подложку, в виде обычной поликристаллической массы и т. п.

Каждое из перечисленных состояний разупорядоченности системы находит свое специфическое отражение в оптических спектрах, закономерности которого требуют экспериментального и теоретического изучения.

Практическое значение спектроскопии частично разупорядоченных систем трудно переоценить, поскольку большинство используемых твердотельных материалов представляет собой далеко не идеальные кристаллы. Сведения же о характере нарушений и гетерогенности позволяют проводить технологический отбор нужных изомеров, определять условия химических превращений, коагулировать и пептизировать вещество и т. п. Что же касается вещества в состоянии адсорбции в пористых матрицах, то его изучение и применение привело к возникновению новой перспективной области – физики оптических композиционных материалов – с ее широкими практическими аспектами [1].

В плане поставленных вопросов нами последовательно рассмотрены спектрально-оптические свойства систем с постепенно усложняющейся сте-

пению разупорядоченности. Их изучение проводилось автором с учениками на протяжении двух-трех десятилетий (см. ссылки). Однако они опубликованы в не всегда общедоступных изданиях и не систематизированы. Представлялось целесообразным кое-что воспроизвести заново и переосмыслить; при этом оказалось возможным сделать ряд принципиально новых выводов и обобщений на уровне современных воззрений. Этому и посвящены настоящая и две последующие публикации.

2. Экспериментальная часть

Ниже представлены наиболее характерные результаты экспериментального исследования спектров комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасного (ИК) поглощения ряда веществ, образующих гомогенные системы. Выявлены общие закономерности, свойственные преимущественно молекулярным соединениям. К числу гомогенных следует отнести вещества, молекулы которых не образуют водородных связей, не обладают большими дипольными моментами, не содержат функциональных групп, приводящих к ассоциации или к электронному обмену с химическим превращением. Особое внимание уделялось спектрам твердых веществ при низких температурах в состоянии, близком к моно-

кристаллическому (а в ряде случаев монокристаллы выращивались специально). В таких случаях можно было предполагать наиболее упорядоченное строение и затем по спектрам проследить постепенное нарушение упорядоченности, происходящее при повышении температуры вещества, подходе к точке плавления (или полиморфного превращения) и переходе через нее в жидкое или ориентационно-разупорядоченное состояние. В ряде случаев разупорядочение достигалось искусственно путем введения примесных атомов или облучения ультразвуком. Изучалось поведение разных параметров колебательных спектров – контуров и структуры полос, ширины и интенсивности линий, состояния поляризации и др. Все это потребовало создания специальных экспериментальных методик, они описаны в цитируемых работах автора.

Температурно-фазовые исследования в большинстве случаев сразу же позволили отделить так называемый спектр малых частот (МЧ), обязанный межмолекулярным колебаниям кристаллов, от внутримолекулярного спектра: первый исчезает в процессе разупорядочения, второй сохраняет свои основные черты и остается мало измененным в жидкой фазе.

Полученные нами результаты иллюстрируются примерами спектров нескольких молекулярных соединений (рис. 1 и 2). Приведены спектры КР ма-

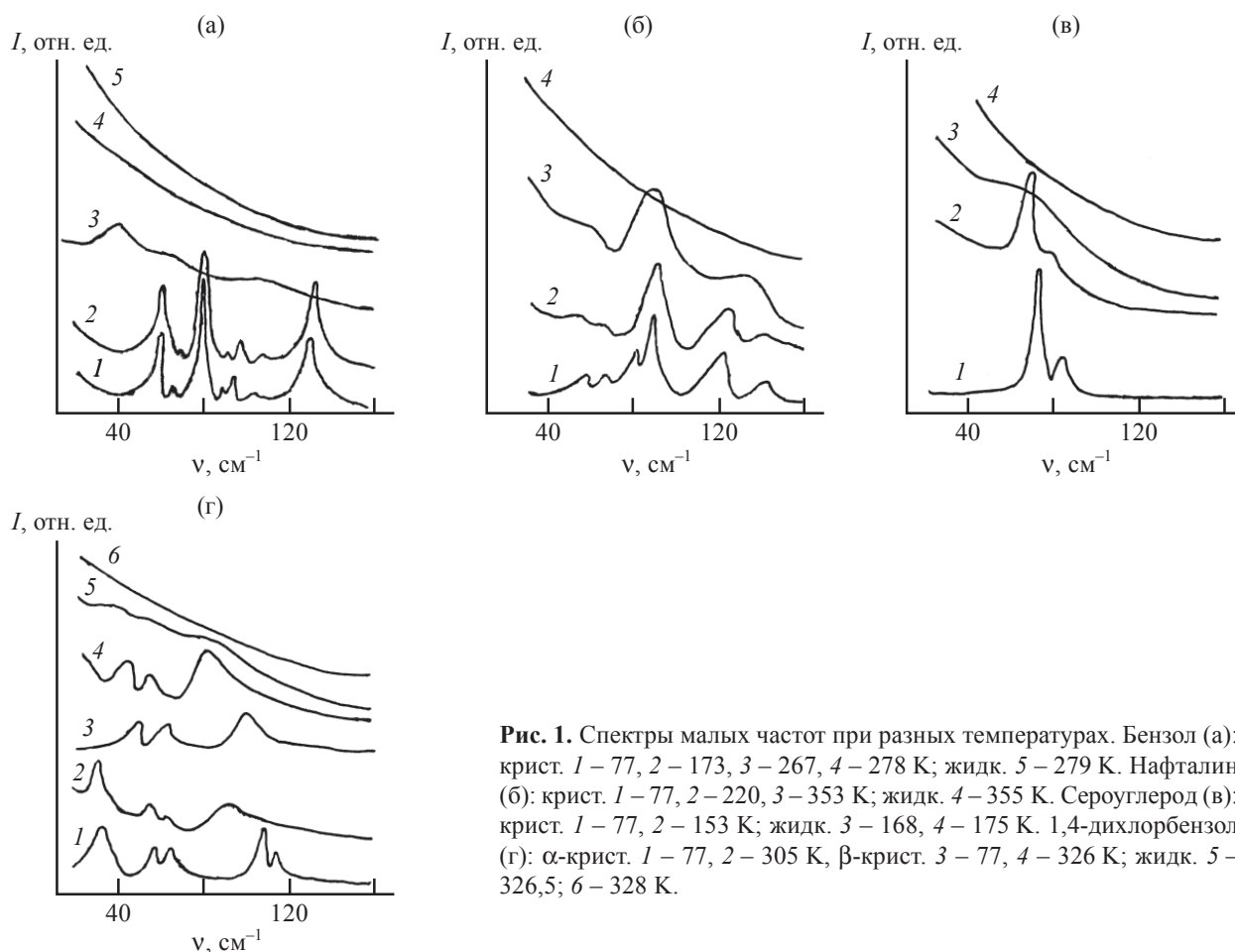


Рис. 1. Спектры малых частот при разных температурах. Бензол (а): крист. 1 – 77, 2 – 173, 3 – 267, 4 – 278 К; жидк. 5 – 279 К. Нафталин (б): крист. 1 – 77, 2 – 220, 3 – 353 К; жидк. 4 – 355 К. Сероуглерод (в): крист. 1 – 77, 2 – 153 К; жидк. 3 – 168, 4 – 175 К. 1,4-дихлорбензол (г): α -крист. 1 – 77, 2 – 305 К, β -крист. 3 – 77, 4 – 326 К; жидк. 5 – 326,5; 6 – 328 К.

Таблица 1. Экспериментальные данные по спектрам малых частот

Вещество, $T_{пл}$, К	Состояние	T , К	Значения частот и ширин линий (индексы), $см^{-1}$		
			J_1	J_2	J_3
Нафталин, 535,5	к $z = 2$	77	56 _{1,5} 65 _{1,5}	82 _{2,0} 89 _{2,0}	122 _{3,0} 141 _{3,0}
		150	53 _{3,5} 61 _{4,0}	79 _{5,0} 86 _{5,0}	118 _{6,0} 136 _{6,5}
		220	48 _{4,5} 56 _{5,5}	76 _{8,0} 82 _{8,0}	114 _{10,0} 130 _{11,0}
		320	41 _{9,0} 46 ₁₁	73 _{15,0}	105 _{17,0} 119 _{18,0}
		353	40 _{>30}	65 _{>30}	100 _{>30}
	ж	$\geq 353,5$	Фон 0–150		
1,4-дихлорбензол, 326,2 $T_{\alpha,\beta}$	к(α) $z = 2$	77	33 _{1,4}	58 _{1,4} 65 _{1,4}	109 _{4,0} 115 _{5,6}
		213	30 _{1,6}	52 _{1,5} 58 _{1,6}	99 _{>10}
		305	27 _{2,2}	47 _{2,0} 54 _{2,3}	91 _{>15}
	к(β) $z = 1$	77	53 _{1,4}	62 _{0,8}	99 _{5,5}
		230	48 _{1,7}	58 _{1,0}	90 _{5,9}
	326	42 _{4,2}	53 _{4,0}	80 _{6,5}	
ж	326,2 ≥ 328	Фон с максимумами при 40, 50, 80 Фон 0–120			
Бензол, 278,7	к $z = 4$	77		60 65 82 93 97 105 131	
		133		58 65 80 90 95 105 130	
		267 278	Фон с максимумами при 65, 107 Фон 0–140		
	ж	≥ 279	Фон 0–140		
Сероуглерод, 161	к $z = 2$	77		73 _{1,3} 83 _{2,6}	
		153		69 _{1,3} 79 _{11,0}	
	ж	168 ≥ 175	Фон с максимумами при 67 _{>30} Фон 0–100		

Примечание. к – кристалл, ж – жидкость; $T_{пл}$ – точка плавления; α, β – кристаллические модификации, $T_{\alpha,\beta}$ – точка перехода; z – число молекул в элементарной ячейке; $J_1 \geq J_2 \geq J_3$ – соотношенные моменты инерции молекулы. Погрешность измерения частот $\pm(1-2) см^{-1}$, ширин линий $\pm(0,2-5,0) см^{-1}$ в зависимости от степени диффузности и перекрытия спектров.

Таблица 2. Давыдовское расщепление внутримолекулярных линий

Вещество	Спектр	Состояние	T , К	ν , $см^{-1}$		
Нафталин	КР	ж	393	507		
		к	293	508,7–512,7		
1,4-дихлорбензол	ИК	ж	363	476	779	959
		к	308	473–480/485	785–790	960–961
	ж	335	484	818		
		308	479–485	815–822		

Примечание. Погрешность измерения частот менее $\pm 1 см^{-1}$.

лых частот (табл. 1), а также участки внутримолекулярных спектров с выраженным “кристаллическим”, так называемым давыдовским, расщеплением линий (табл. 2).

Наиболее простым строением обладает молекула сероуглерода ($T_{пл} = -112,1 °C$). При низких температурах в спектре МЧ кристалла сероуглерода наблюдаются две узкие линии (рис. 1в). По мере нагревания наряду с небольшим сдвигом обеих линий в сторону возбуждающей происходит их сближение и размытие. Одновременно возникает сплошной спектр в виде фона, монотонно спадающего по ин-

тенсивности при удалении от возбуждающей, и проявляющийся в “поднятии” всего спектра с низкочастотной стороны. В результате вблизи точки плавления в спектре МЧ твердого сероуглерода остается лишь один диффузный максимум ($\sim 65 см^{-1}$) на фоне полосы. При переходе через точку плавления – в спектре жидкости – сплошная полоса с максимумом сохраняется, однако интенсивность максимума с повышением температуры жидкости быстро убывает и уже при комнатной температуре (293 К) максимум исчезает совсем и остается сплошной спектр, так называемое крыло линии Релея [2].

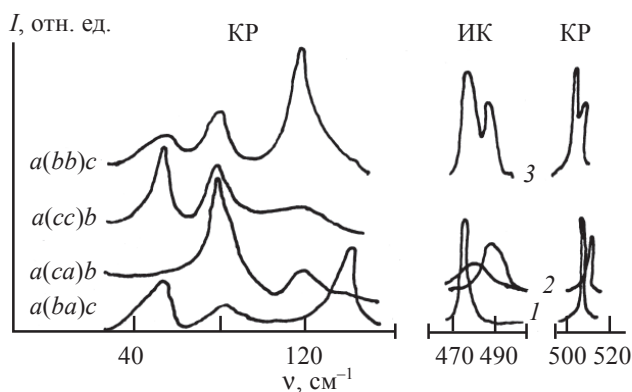


Рис. 2. Участки поляризованных спектров КР и ИК спекльов монокристалла нафталина при температуре 80 К. (Левая буква внутри скобок показывает направление поляризации возбуждающего света, правая – направление поляризации рассеянного света, буквы слева и справа от скобок соответствуют направлениям распространения падающего и рассеянного излучений. *a*, *b*, *c* – кристаллографические оси. Электрический вектор падающей световой волны перпендикулярен (1) или параллелен (2) оси *b* кристалла, 3 – в неполяризованном свете.

Внутримолекулярный спектр сероуглерода содержит три фундаментальные частоты, из которых одна ($\sim 655 \text{ см}^{-1}$) активна в КР и две другие (~ 400 и $\sim 1520 \text{ см}^{-1}$) – в ИК поглощении. К межмолекулярному взаимодействию чувствительна полоса $\sim 1520 \text{ см}^{-1}$: по ее поведению была определена [3] функция резонансного диполь-дипольного взаимодействия молекул.

Спектр МЧ кристаллического бензола (рис. 1а) при низких температурах содержит семь линий МЧ, которые с нагреванием, подобно предыдущему случаю, несколько понижают частоту, размываются и в конце концов объединяются в диффузные максимумы на фоне нарастающего по интенсивности сплошного спектра [4]. При температуре около 0°C остаются три широких максимума, а при $4,5^\circ \text{C}$ и они исчезают, причем это происходит в спектре кристалла на один-два градуса ниже точки плавления. Остается сплошной спектр, который переходит и в спектр жидкости. Бензол в этом отношении существенно отличается от сероуглерода.

Есть основание считать, что исчезновение дискретного (или квазидискретного) межмолекулярного спектра гомогенной среды свидетельствует о ее полной ориентационной разупорядоченности (см. [5] и разд. 3.5). Последнее означает, что в бензоле разупорядочение при нагревании наступает уже в кристаллической фазе, а в сероуглероде даже в жидкой фазе вблизи точки плавления еще сохраняется некоторый структурный порядок. Это дало основание автору работы [6] предположить существование в кристал-

лическом бензоле полиморфного перехода типа порядок–беспорядок. Заметим, что аналогично бензолу ведут себя исследованные нами три других малополярных соединения с циклическими молекулами – тиофен [4], циклопентан и циклогексан [7]. В двух последних случаях переход порядок–беспорядок в кристалле, сопровождающийся исчезновением дискретного спектра МЧ, происходит при температурах значительно ниже точки плавления; он доказан кристаллографическими исследованиями.

Отмеченные экспериментальные закономерности в спектрах – появление при нагревании кристалла непрерывного фона, размытие и слияние линий МЧ (с превращением их в диффузные полосы в виде максимумов на сплошном спектре), общая “перекачка” интенсивности в сторону возбуждающей и др. – являются общими. Они видны на приведенных здесь спектрограммах МЧ (рис. 1) и отмечены также у нескольких десятков других как органических, так и ионных соединений со сложными ионами [4, 8]. К этому следует добавить тот факт, что линии, поляризованные при низких температурах, по мере нагревания кристалла испытывают деполяризацию. Причем это относится не только к МЧ, но и к компонентам давидовского расщепления во внутримолекулярных спектрах (рис. 2, табл. 2).

В то же время все исследованные вещества по характеру температурно-фазовых изменений в спектрах (речь идет о неполярных или малополярных веществах) можно разделить на две группы. Одни из них (бензол, нафталин, а также антрацен, дифенил, толуол, многие парафины) утрачивают при нагревании квазидискретную структуру спектров МЧ или в момент плавления, или еще в твердой фазе, не доходя до точки плавления. В других веществах (сероуглерод, симметричные по форме молекул галлоидозамещенные бензола, четыреххлористое и четырехбромистое олово и др.) спектр жидкости вблизи точки плавления характеризуется наличием максимумов на фоне крыла. Возможная причина различия будет обсуждена ниже.

Экспериментальный анализ спектров во многих случаях позволяет провести соотношение малых частот. Известно, что спектр МЧ обязан в основном вращательным качаниям целых молекул в узлах кристаллической решетки. Поскольку для одного соединения и одной кристаллической структуры возвращающие моменты сил не очень различны, значения частот близки по величине к обратной зависимости от $\sqrt{J_i}$, где J_i – главные моменты инерции молекулы [4, 9, 10]. При этом, если элементарная ячейка кристалла содержит одну молекулу, $z = 1$ (как, например, в случаях β -модификации кристаллического парадихлорбензола (табл. 1) или гексаме-

тилбензола [4]), то в спектре МЧ присутствуют три частоты, отнесение которых элементарно: большей частоте отвечает меньший момент инерции молекулы. При двух молекулах в ячейке, $z = 2$ (α -модификация парадихлорбензола, нафталин, сероуглерод), отнесение сложнее: каждому моменту инерции молекулы отвечает уже не одна, а две частоты – спектр МЧ разбивается на пары линий. При этом оказалось, что компоненты каждой пары различаются состоянием поляризации (рис. 2а). Это обстоятельство явилось дополнительным аргументом в пользу отнесения малых частот к конкретным моментам инерции молекулы (см. табл. 1). Отмеченное выше слияние линий в диффузные полосы, наблюдающееся при повышении температуры, относится, как правило, к компонентам одних и тех же пар.

Заметим, что давыдовское расщепление ряда внутримолекулярных частот в спектрах КР и ИК спектрах также можно рассматривать как своеобразное возникновение пар линий. В этом случае обеим компонентам пары свойственна одна и та же форма внутреннего колебания атомов в молекуле, но, как и в случае МЧ, они имеют разную поляризацию (рис. 2б). Много общего и в температурном поведении полос в обеих областях спектра.

Все изложенное свидетельствует о том, что колебательный спектр при переходе вещества от упорядоченных состояний к неупорядоченным претерпевает общие для разных веществ весьма характерные изменения.

3. Теоретическая модель

В основу обсуждения наблюдающихся в спектрах КР и ИК спектрах общих экспериментальных закономерностей следует положить такую теоретическую модель, которая описывала бы изменения в характере взаимодействия со светом колебательных движений частиц кристалла по мере нарастания неупорядоченности их строения. Естественным отправным пунктом являются идеальные кристаллы.

3.1. Некоторые особенности теплового движения в кристаллах

В идеальных кристаллах кристаллическая решетка, как известно, построена из регулярно расположенных дискретных частиц – атомов, ионов или целых молекул. Тепловое движение в кристалле носит характер колебательного движения частиц относительно положений равновесия – узлов решетки. Амплитуда колебаний возрастает с температурой. В процессе колебаний происходят изменения межчастичных расстояний, порождающих дополнительные к равновесным силовые взаимодействия.

При малых колебаниях межчастичные взаимодействия можно считать упругими и взаимосвязь колебаний разных частиц может быть представлена в виде бегущих по объему кристалла упругих (борновских) волн, различающихся по форме движения, но имеющих всевозможную величину и направление волнового вектора \mathbf{k} . В силу дискретности строения длина волны Λ упругих колебаний кристалла ограничена размером a элементарной ячейки

$$\Lambda \geq 2a, \quad (1)$$

определяющим первую зону Бриллюэна: $0 \leq k \leq \pi/a$ ($k = 2\pi/\Lambda$).

Совокупные свойства упругих волн могут быть описаны на языке квантовых представлений в форме распространяющихся по кристаллу специфических квазичастиц – фононов, имеющих энергию $\hbar\omega$ и импульс

$$P_\phi = \hbar k, \quad (2)$$

где $\hbar = h/2\pi$ (h – постоянная Планка), ω – круговая частота.

При рассмотрении взаимодействия оптического излучения с кристаллическим веществом, например, при рассеянии или поглощении света, вследствие наличия в кристалле фононных волн следует анализировать взаимодействие излучения не только с индивидуальными молекулами вещества (принимая во внимание, разумеется, возможный вклад окружающих молекул через обусловленное ими так называемое внутреннее поле [11]), но и с фононами. Только разносторонний подход дает возможность достаточно точно определить правила отбора, состояние поляризации, уширение и другие параметры колебательных спектров кристаллов.

3.2. К теории колебательных спектров кристаллов

Спектры КР* и ИК поглощения кристаллов обусловлены колебаниями частиц решетки, изменяющими состояние электрической поляризации вещества. Основы теории колебаний кристаллов заложены Борном [12, 13].

Согласно теории Борна вся совокупность собственных колебаний кристаллической решетки, содержащей s атомов (ионов) в элементарной ячейке, группируется в ограниченное число ветвей (под ветвью понимается полная совокупность колебаний, соответствующая всем возможным длинам упругих волн с определенной формой движения). Любой заданной длине волны Λ в каждой ветви соответствует одно определенное значение частоты ω . Об-

* Здесь рассматриваются только спектры спонтанного КР.

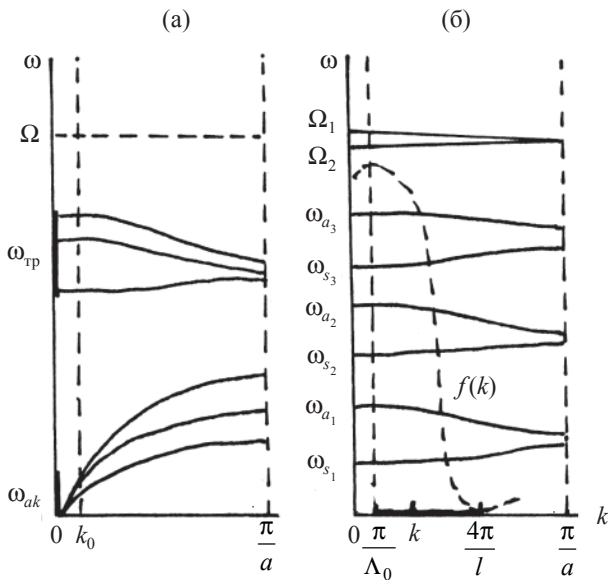


Рис. 3. Схематическое изображение борновских ветвей кристалла для трансляционных (а) и вращательных (б) колебаний молекул при $z = 2$. Сверху условно изображены компоненты Ω_1 и Ω_2 давидовского расщепления внутримолекулярной частоты Ω .

щее число ветвей равно числу степеней свободы элементарной ячейки, т. е. $3s$. Три ветви из общего числа обладают тем свойством, что их предельная частота при неограниченном возрастании длины волны равна нулю. Такие ветви называются акустическими и соответствуют упругим колебаниям плотности. Предельные частоты остальных $3(s - 1)$ ветвей отличны от нуля. Это так называемые оптические ветви; им соответствуют изменения во взаимном расположении соседних частиц решетки – колебания структуры. Рисунок 3а дает схематическое изображение ветвей колебаний для кристалла с двумя атомами ($s = 2$) или молекулами ($z = 2$, трансляционные колебания) в ячейке.

Рассеяние и поглощение света кристаллической решеткой сопровождаются дифракцией световых волн на упругих волнах и могут быть представлены как процессы взаимодействия фотонов с фононами. Применяя к ним закон сохранения импульса,

имеем $|\Delta p| = P_\phi$, где $\Delta p \approx 2p \sin \frac{\Psi}{2}$ – модуль изменения вектора импульса фотона ($p = h/\lambda$, λ – длина световой волны, Ψ – угол наблюдения), P_ϕ – импульс фонона, определяемый выражением (2), в котором

$$k_0 = 2\pi/\Lambda_0, \quad (3)$$

где Λ_0 – длина упругой волны, участвующей в процессе. В результате получаем

$$\Lambda_0 = \lambda/2\sin(\Psi/2). \quad (4)$$

Применительно к рассеянию света эта формула была впервые получена в работе [14]. Поскольку длина волны света на три порядка больше постоянной решетки a , величина ak_0 в соответствии с (3) мала ($\sim 10^{-3}$) и, следовательно, в спектрах могут проявиться только такие фононы, которые практически совпадают с предельными колебаниями решетки со стороны длинных волн. Акустические формы колебаний при этом проявляются при рассеянии света в непосредственной близости к возбуждающей линии (обычно не дальше 1 см^{-1}) в виде тонкой структуры линии Релея. Оптические ветви дают значения частот, практически совпадающие с предельными и мало зависящие от угла наблюдения Ψ . Возможность их проявления в спектре определяется правилами отбора, решающая роль в которых принадлежит симметрии кристалла.

Применяя теорию Борна к молекулярным кристаллам, следует учитывать большую градиацию в силах внутри- и межмолекулярного происхождения. Общепринят подход, в котором в качестве первого приближения молекулы рассматриваются как жесткие тела и в колебания решетки входят их поступательные (трансляционные) и вращательные (ориентационные) движения как единого целого. Они формируют так называемый спектр МЧ межмолекулярного происхождения. Колебания атомов внутри молекул формируют внутримолекулярный спектр кристалла, слабо зависящий от движения самих молекул, проявляющегося лишь в форме возмущений. В первом приближении он мало отличается от спектра других состояний вещества. Межмолекулярный и внутримолекулярный спектры кристалла лежат обычно в областях частот $0\text{--}200$ и $200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ соответственно.

Обратимся сперва к спектру МЧ. Трансляционные колебания целых молекул группируются в оптические и акустические ветви так же, как колебания частиц в атомарных кристаллах [13] (рис. 3а), и не требуют специального рассмотрения. В случае вращательных качаний молекул теория Борна нуждается в обобщении. Выполним его на примере линейной модели кристалла с двумя молекулами в элементарной ячейке ($z = 2$) с чередующимися связями в бесконечной цепочке (рис. 4) [15, 16]. Потенциальную энергию некоторой p -й ячейки ($-\infty < p < +\infty$) выразим квадратичной функцией углов поворота молекул из положения равновесия Θ_j , где $j = 2p - 1, 2p, 2p + 1, 2p + 2$ – индексы молекул,

$$V_\Theta = \frac{1}{2}\sigma_0\Theta_{2p}^2 + \frac{1}{2}\sigma_0\Theta_{2p+1}^2 + \frac{1}{2}\sigma_1(\Theta_{2p} - \Theta_{2p+1})^2 + \frac{1}{2}\sigma_2(\Theta_{2p-1} - \Theta_{2p})^2 + \frac{1}{2}\sigma_1(\Theta_{2p+1} - \Theta_{2p+2})^2. \quad (5)$$

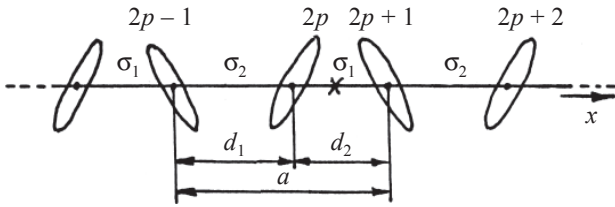


Рис. 4. Линейная модель молекулярного кристалла.

Здесь величина σ_0 и чередующиеся величины σ_1 и σ_2 – квазиупругие коэффициенты. Кинетическую энергию ячейки запишем в виде

$$T_{\Theta} = \frac{1}{2} J \dot{\Theta}_{2p}^2 + \frac{1}{2} J \dot{\Theta}_{2p+1}^2, \quad (6)$$

где J – момент инерции молекулы. Выражения (5) и (6) определяют функцию Лагранжа, которая приводит к двум дифференциальным уравнениям движения молекул.

Решение в форме гармонических волн

$$\begin{aligned} \Theta_{2p} &= A_1 \exp[i(\omega t - kx_{2p})], \\ \Theta_{2p\pm 1} &= A_2 \exp[i(\omega t - kx_{2p\pm 1})], \end{aligned} \quad (7)$$

где A_1 и A_2 – амплитуды; $x_{2p} = pa$, $x_{2p+1} = pa + d_1$, $x_{2p-1} = pa - d_2$ (d_1 и d_2 – координаты молекулы в ячейке (рис. 4), $a = d_1 + d_2$ – постоянная решетки), дает квадратное характеристическое уравнение относительно ω^2 . Его корни определяют две борновские ветви вращательных качаний молекул в линейном кристалле:

$$\begin{aligned} \omega_{s,a}^2(k) &= \\ &= \frac{1}{J} \left[\sigma_0 + (\sigma_1 + \sigma_2) \mp \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + 2\sigma_1\sigma_2 \cos ak} \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

Ветви различаются не только по частоте, но и по отношению амплитуд колебаний молекул в ячейке – формой колебания. Одной из частот в (8) (ω_s) отвечает одинаковое направление поворотов соседних молекул ($A_1/A_2 > 0$), т. е. симметричное колебание относительно центра ячейки. Другой частоте, ω_a , ($A_1/A_2 < 0$) – антисимметричное колебание. Естественно, что они будут обладать разной поляризацией в спектре, образуя то, что было названо парой линий. Выражение (8) тем самым раскрывает механизм возникновения наблюдающихся пар линий в спектрах малых частот.

В реальном трехмерном кристалле при $z = 2$ в спектре МЧ возникнут три пары линий, принадлежащие шести ветвям вращательных качаний относительно осей, для которых главные моменты инерции молекулы J_l имеют, вообще говоря, разные значения (например, $J_1 > J_2 > J_3$). Их частоты обозначим $\omega_{(s,a)l}$ ($l = 1, 2, 3$). В отличие от трансляционных, все ветви вращательных качаний являются оптическими, т. е. имеют предельные значения ча-

стот (при $ak \rightarrow 0$), отличные от нуля. Схематически они показаны на рис. 3б.

В общем случае молекулярного кристалла, содержащего z молекул в элементарной ячейке, число межмолекулярных степеней свободы ячейки равно $6z$, из них на оптические вращательные и трансляционные ветви МЧ приходится

$$n_{\text{вр}} = 3z, \quad n_{\text{тр}} = 3(z-1) \quad (9)$$

и три ветви являются акустическими.

Заметим, что строгое разделение колебаний решетки на вращательные и трансляционные имеет место при наличии в ячейке кристалла центра инверсии на молекуле. В общем случае колебания молекул носят смешанный вращательно-трансляционный характер с преобладанием одного из видов движения. Одновременно центр инверсии формирует альтернативные правила отбора, делая активными вращательные и неактивными трансляционные малые частоты в спектрах КР и, наоборот, активными трансляционные и неактивными вращательные – в ИК спектрах. Правила отбора для спектров МЧ применительно к различным элементам симметрии кристалла рассчитываются с помощью теории групп и приведены в литературе (см., например, [17, 18]).

Обратимся теперь к внутримолекулярному спектру кристалла и выявим его связь с межмолекулярными колебаниями решетки. В общем теоретическом плане этот вопрос проанализирован в работе Давыдова [19], где показано существование кристаллического (давыдовского) расщепления. Рассмотрим простую модель возникновения давыдовских пар линий [20].

В молекулярных кристаллах внутримолекулярный спектр в основных чертах, как отмечалось, формируется индивидуальными молекулами и представляет собой хорошо изученную для многих веществ совокупность полос нормальных колебаний атомов в молекуле. Потенциальную энергию ячейки, содержащей две молекулы с индексами $2p$ и $2p+1$ (рис. 4), отнесенную к некоторому нормальному колебанию молекулы с частотой Ω , характеризующемуся внутримолекулярной координатой Q , представим в виде

$$V_Q = \frac{1}{2} m \Omega^2 Q_{2p}^2 + \frac{1}{2} m \Omega^2 Q_{2p+1}^2,$$

где m – приведенная масса. Чтобы учесть связь этого колебания атомов внутри молекулы с вращательными межмолекулярными колебаниями решетки, необходимо в полную потенциальную энергию ячейки V наряду с V_Q включить также энергию (5) и ввести дополнительно энергию взаимодействия внутренних и внешних колебаний, которую обозначим V' и представим в виде [20]

$$V' = r_1 \varphi v + r_2 \psi u,$$

где использованы обозначения

$$\begin{aligned} \varphi &= \Theta_{2p} - \Theta_{2p+1}, \quad \psi = \Theta_{2p} + \Theta_{2p+1}, \\ u &= Q_{2p} - Q_{2p+1}, \quad v = Q_{2p} + Q_{2p+1} \end{aligned}$$

и введены константы взаимодействия внутренних и внешних колебаний r_1 и r_2 . Так что

$$V = V_Q + V_\Theta + V'. \quad (10)$$

Кинетическую энергию запишем в виде

$$T = T_Q + T_\Theta. \quad (11)$$

Здесь

$$T_Q = \frac{1}{2} m \dot{Q}_{2p}^2 + \frac{1}{2} m \dot{Q}_{2p+1}^2,$$

величина T_Θ определена выражением (6). Используя (10) и (11) и решая колебательную задачу описанным выше путем, при малых значениях r_1 и r_2 , наряду с двумя вращательными ветвями, практически теми же (8), находим две внутримолекулярные частоты

$$\Omega_{1,2}^2(k) = \Omega^2 + \frac{r_1 r_2}{\Omega^2} \omega_{s,a}^2(k), \quad (12)$$

представленные тоже в форме ветвей. Полученное выражение показывает, что на внутримолекулярных частотах кристалла своеобразным образом отображается спектр малых частот. Происходит расщепление внутримолекулярных линий на компоненты с разной симметрией колебаний и по-разному поляризованных в спектрах. Величина расщепления зависит от моды каждого из взаимодействующих колебаний. Она мала (до нескольких см^{-1}), а для большинства линий колебательного спектра вообще не наблюдается. Расщепление имеет резонансную природу, и формула (12) тем самым иллюстрирует механизм возникновения давидовских пар линий во внутримолекулярных колебательных спектрах. На рис. 3 в верхней части дано схематическое изображение внутримолекулярных ветвей.

Заканчивая обзор необходимых теоретических сведений по колебательным спектрам кристаллов, отметим их хорошее согласие с экспериментом в тех случаях, когда разупорядоченность кристалла заведомо невелика (монокристаллы, низкие температуры [21]). Это относится и к спектрам малых частот (число линий [22, 23], состояние поляризации [23, 24] и пр.) и к давидовским компонентам внутримолекулярных полос [20].

Опыт в то же время показывает, что разупорядоченность кристалла может серьезно повлиять на его спектр. Обратимся прежде всего к дефектам, не

приводящим к нарушениям гомогенности среды, важнейшими представителями которых являются ориентационные дефекты.

3.3. Броуновские реориентации молекул и ориентационные дефекты в молекулярных кристаллах

В ненарушенном молекулярном кристалле каждая молекула совершает непрерывное тепловое колебательное движение на дне потенциальной ямы. При достаточно интенсивном движении флуктуации амплитуд вращательных качаний могут привести к выходу молекулы из потенциальной ямы, сопровождающемуся ее переориентацией. Реориентационное движение молекул в кристалле имеет броуновскую природу и, подобно жидкой фазе, характеризуется средним временем (τ) пребывания в потенциальной яме. Согласно теоретической модели Френеля [25] оно достаточно хорошо описывается формулой

$$\tau = \tau_0 \exp(U/k_B T), \quad (13)$$

где U – энергия активации переориентаций – глубина потенциальной ямы, k_B – постоянная Больцмана, T – температура; τ_0 определяется полупериодом колебания: $\tau_0 \sim \pi/\omega_0$, где ω_0 – круговая частота [26, 27].

Возврат к положению равновесия носит релаксационный характер, и не всегда молекула обретает прежнюю ориентацию. Она может оказаться в другой потенциальной яме (глубины U'), в квазиустойчивом положении, повернутом относительно равновесного, образуя ориентационный дефект решетки.

Концентрация p ориентационных дефектов в виде неправильно ориентированных молекул может быть получена из условия минимума свободной энергии $F = n\varepsilon - ST$, где $\varepsilon = U - U'$ – энергия образования дефекта, $S = k_B \ln(N!/n!(N-n)!)$ – энтропия, определяемая числом способов, которыми можно перевести n молекул из их общего числа N в дефектное положение. Дифференцируя F по n и приравнявая производную нулю, после преобразования находим отношение n/N , которое в результате умножения на число молекул, приходящееся на единицу объема $z/v_{эл}$, дает

$$p = \frac{z}{v_{эл}} \left(\exp \frac{\varepsilon}{kT} + 1 \right)^{-1}, \quad (14)$$

где $v_{эл}$ – объем элементарной ячейки, z – число молекул в ней. Этому соответствует среднее междефектное расстояние

$$l = p^{-1/3}. \quad (15)$$

3.4. Затухание фононных волн на ориентационных дефектах

Фононная волна вращательных колебаний молекул в кристалле испытывает при своем распространении сбой амплитуды и фазы при “встрече” с ориентационным дефектом (претерпевает “повреждение”). Применительно к волне

$$\Theta = A \exp[i(\omega t - k_0 x)] \quad (16)$$

(линейная модель кристалла, ср. (7)) можно считать, что число dn таких “повреждений” в интервале $d\eta$ на некотором пути η , пройденном волной, пропорционально числу встретившихся дефектов n , т. е. $dn = qnd\eta$ (q – коэффициент пропорциональности) и, следовательно, $n \sim \exp(q\eta)$. Вероятность dW того, что волна на пути η останется “неповрежденной”, обратна n , т. е. $dW = C \exp(-d\eta)d\eta$. Условие нормировки $\int_0^\infty dW = 1$ дает $C = q$. Кроме того, исходя из вероятности dW , можно выразить среднее междефектное

расстояние: $l = \int_0^\infty \eta dW = 1/q$. Таким образом

$$q = 1/l. \quad (17)$$

Величина q , очевидно, определяет степень дефектности кристалла. Вероятность “выживания” ориентационной волны при распространении в дефектном кристалле

$$dW = \frac{1}{l} \exp\left(-\frac{\eta}{l}\right) d\eta. \quad (18)$$

Колебательные характеристики такой волны оказываются случайными функциями координаты x . Взаимосвязь колебаний молекул кристалла, разделенных расстоянием η , удобно при этом охарактеризовать функцией пространственной корреляции

$$G(\eta) = \langle \Theta(x)\Theta(x+\eta) \rangle = \lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-L}^{+L} \Theta(x)\Theta(x+\eta) dx.$$

Тогда по аналогии с временными корреляционными функциями [28, 29] можно ввести параметр l (используя соотношение $|G(l)|^2 = |G(0)|^2/l$) в качестве эффективного расстояния, на котором еще скоррелированы колебания. Таким образом, величину l , определенную выше как среднее междефектное расстояние, можно трактовать как своеобразную динамическую меру дальнего порядка в кристалле.

Бегущие по дефектному кристаллу ориентационные волны представляют собой набор цугов волн. Они образуют волновой пакет, который характеризуется уже не единственным значением волнового чис-

ла k_0 , а закономерной совокупностью значений k , образующих так называемый k -спектр в пространстве волновых чисел. Для одного случайного цуга k -спектр будет

$$I_1(k, \eta) = \left| \int_{x_0}^{x_0+\eta} A e^{i(\omega t - k_0 x)} e^{ikx} \right|^2 = \frac{2|A|^2}{(k - k_0)^2} [1 - \cos(k - k_0)\eta],$$

причем I_1 не зависит от начальной точки x_0 . Суммируя это выражение по цугам всевозможных длин η , получаем k -спектр волнового пакета

$$I(k) = \int_0^\infty I_1(k, \eta) dW(\eta) = \frac{2|A|^2}{(k - k_0)^2 + q^2}. \quad (19)$$

Выражению (19) отвечает фурье-образ функции

$$\Theta = A \exp[i(\omega t - k_0 x)] e^{-qx}, \quad (20)$$

который в отличие от (16) определяет уже не гармоническую, а пространственно-затухающую ориентационную волну с коэффициентом пространственного затухания (17). Заметим, что уравнение незатухающей волны (16) превращается в (20), если в нем волновое число заменить комплексным числом

$$\hat{k} = k_0 + iq, \quad (21)$$

мнимая часть которого ответственна за пространственное затухание волны.

Таким образом, статистический учет хаотического сбоя фаз фононных волн на дефектах кристалла приводит к представлению о пространственно затухающих борновских волнах.

Обратимся теперь к решению динамической задачи о колебаниях кристаллической решетки при наличии затухания. Возьмем прежнюю линейную модель кристалла (рис. 4) с теми же параметрами (считаем, что дефекты на них не влияют). Уравнения движения, определяемые значениями энергий (5) и (6), остаются неизменными, но их решение будем теперь искать в виде модифицированных функций (7), считая в них в соответствии с (21) волновое число k комплексным. Расчет показывает [21, 30], что результат непротиворечив только в том случае, если наряду с комплексной формой волнового числа считать комплексной также частоту ω :

$$\hat{\omega} = \omega + i\beta. \quad (22)$$

Мнимая часть в формуле (22) выражает, очевидно, коэффициент затухания β ориентационной волны со временем. Отсюда следует вывод, что в дефектном кристалле межмолекулярные колебания частиц про-

исходят с временным затуханием, причем оно по-является в решении динамической задачи и при от-сутствии в дифференциальных уравнениях движе-ния диссипативного члена.

Для рассматриваемой линейной модели кристал-ла с двумя молекулами в элементарной ячейке ($z = 2$) решение имеет вид [30] (ср. с (8))

$$\omega_{s,a}^2(k, q) = \frac{1}{J} [\sigma_0 + \sigma_1 + \sigma_2 \mp \text{ch} \frac{aq}{2} \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + 2\sigma_1\sigma_2 \cos ak}], \quad (23)$$

$$\beta_{s,a}(k, q) = \frac{\text{sh}(aq/2)}{\omega_{s,a}(k, q)} \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 - 2\sigma_1\sigma_2 \cos ak} \quad (24)$$

для симметричных (s) и антисимметричных (a) ко-лебаний соседних молекул в решетке.

Как и следовало ожидать, при $q = 0$ (бездефект-ный кристалл) $\beta_{s,a} \equiv 0$ и выражение (23) превра-щается в (8). По мере нарастания дефектности (l убы-вает, q увеличивается) борновские ветви вращатель-ных качаний молекул согласно (23) модифицируются в сторону увеличения дисперсии $dW_{s,a}/dk$ и коэффи-циент временного затухания $\beta_{s,a}$ возрастает, посколь-ку временное затухание лежит в основе лорен-цевского уширения спектральных линий, причем величина β определяет ширину их дисперсионного контура. Полученная зависимость β от $q = 1/l(T)$ может быть положена в основу объяснения наблю-дающегося с нагреванием кристалла возрастания ширины спектральных линий как в области МЧ, так и в области компонент давидовского расщепления внутримолекулярного спектра. При этом, разумеется, нельзя исключить одновременного присутствия так-же других уширяющих факторов.

3.5. Раскрытие зоны Бриллюэна

При светорассеянии в кристалле, как отмечалось, возникает дифракция света на колебаниях решетки. Она приводит к тому, что в идеальном кристалле должно выполняться условие, определяемое фор-мулой (4), согласно которому в спектре могут про-явиться только частоты решетки, близкие к предель-ным со стороны длинных волн ($\Lambda_0 2\pi/k_0$, $k_0 \ll \pi/a$). В работе [14] показано, что условие (4) можно трак-товать как результат дифракционного отражения света на поверхностях бегущих борновских волн неограниченной протяженности. В дефектном кри-сталле протяженность волн ограничивается между-дефектным расстоянием l . При светорассеянии на си-нусоидальной решетке ограниченного размера l со случайной начальной фазой имеет место следую-

щее нормированное на единицу распределение в максимуме первого порядка [31]:

$$f(k, q) = \frac{1}{\pi} \frac{\sin^2 \left[\frac{l}{2}(k - k_0) \right]}{\left[\frac{l}{2}(k - k_0) \right]^2} = \frac{1}{\pi} \frac{\sin^2 \frac{k - k_0}{2q}}{\left(\frac{k - k_0}{2q} \right)^2}. \quad (25)$$

При отсутствии нарушений формула (25) дает δ -функцию. Затухание приводит к тому, что возни-кает разброс значений волнового числа k , который, как это следует из (25), выражается соотношением

$$|\Delta k| \sim 4\pi/l \quad (26)$$

со средним значением волнового числа

$$\bar{k} \approx 2\pi(1/l + 1/\Lambda_0). \quad (27)$$

Разброс волновых чисел означает, что в спектре кристалла с ориентационными дефектами проявля-ются не только предельные длины волн Λ_0 с волно-вым числом k_0 , но также и другие фоновые волны со значениями k в интервале, определяемом фор-мулой (26) и лежащим внутри зоны Бриллюэна: $0 \leq k \leq \pi/a$. Иными словами, имеет место явление, названное нами раскрытием зоны Бриллюэна [32]. Очевидно, что степень раскрытия возрастает с уве-личением дефектности кристалла $q = 1/l$. На рис. 3 интервал Δk показан жирным участком оси абсцисс, там же дан график функции $f(k)$.

Раскрытие зоны Бриллюэна влечет за собой ряд следствий. Прежде всего оно сказывается на шири-не спектральных линий. Каждому значению функ-ции $f(k, q)$ отвечает своя дисперсионная кривая с шириной $\beta_j(k, q)$. В результате контур спектральной линии $I_j(\omega)$ получает выражение

$$I_j(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(k, q) \beta_j(k, q) dk}{[\omega - \omega_j(k, q)]^2 + \beta_j^2(k, q)}, \quad (28)$$

где индекс j идентифицирует конкретную борновскую ветвь (например, ветви $\omega_{s,a}$, а также $\beta_{s,a}$, опреде-ляемые формулами (23) и (24) для модели линейного кристалла). Из формулы (28) следует возрастание ширины линий с увеличением дефектности q . Оцен-ку ширины линии b_j можно провести, пользуясь вы-ражением

$$b_j \sim \beta_j = (\Delta \omega_j / \Delta k) q, \quad (29)$$

которое вытекает из общего волнового дифферен-циального уравнения, дающего связь между мнимы-ми частями в выражениях (21) и (22) ($\beta = (d\omega/dk)q$ [22]). При этом максимуму контура $I_j(\omega)$ отвечает значение волнового числа вблизи \bar{k} .

Вторым следствием раскрытия зоны Бриллюэна является постепенное сближение максимумов пар

линий спектра вращательных качаний молекул, относящихся к одному моменту инерции, происходящее с увеличением дефектности кристалла. Так, для пары ветвей (23) расстояние между максимумами можно связать с величиной $D = \omega_a^2 - \omega_s^2$, которая равна $D_0 = 2(\sigma_1 + \sigma_2)/J$ при $q = 0$ ($ak \rightarrow 0$) и составляет

$$D = \frac{1}{J} \left[D_0 - 2\text{ch} \frac{aq}{2} \times \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + 2\sigma_1\sigma_2 \cos ak} \right] < D_0 \quad (30)$$

при $q > 0$. Сближение спектральных линий при одновременном уширении приводит к их слиянию в единую полосу.

Наконец, отметим качественно новое явление, являющееся следствием раскрытия зоны Бриллюэна. Идеальному кристаллу свойственна строго определенная, неизменная во времени разность фаз колебаний соседних частиц, определяемая волновым вектором фонона. Свет заданной длины волны и заданного направления распространения в кристалле в силу дифракционных ограничений способен взаимодействовать с фононами только с фиксированным волновым числом k . При разбросе волновых чисел Δk разность фаз соседних частиц принимает статистически неупорядоченный характер. В пределе косинус разности фаз (см. выражение (23)) получает всевозможные значения от -1 до $+1$. Это влечет за собой демонохроматизацию рассеянного света, выражающуюся в дальнейшем уширении спектральных полос с их деполяризацией. Более того, между вращательными качаниями соседних молекул исчезает корреляция. В пределе теряет смысл само понятие борновских ветвей. Это означает ориентационное плавление кристалла или переход типа порядок–беспорядок. Можно считать, что названным пределом является полное раскрытие зоны Бриллюэна на всю ее ширину, т. е. до величины $k_{\text{пр}} \sim \pi/a$. Исходя из значения (27), при $l \ll \Lambda_0$ имеем $q_{\text{пр}} \sim 1/2a$ или $l_{\text{пр}} \sim 2a$. Пользуясь выражениями (15) и (14) для l , находим соотношение

$$8a^3 \approx \frac{v_{\text{эл}}}{z} \left(\exp \frac{\varepsilon}{k_B T_{\text{ор}}} + 1 \right), \quad (31)$$

связывающее параметры решетки с энергией образования дефекта ε и с температурой ориентационного плавления $T_{\text{ор}}$.

3.6. Возникновение фона в области малых частот в спектре рассеяния

Существование сплошного спектра в окрестности линии возбуждения в спектре рассеяния жидкостей – так называемого крыла линии Релея – из-

вестно давно и получило теоретическое объяснение [33, 34]. В случае кристаллов оно появляется при фазовом переходе типа порядок–беспорядок, а также, как выяснилось в наших исследованиях, при возникновении любой ориентационной разупорядоченности [35]. Нам представляется, что в обоих случаях крыло имеет общую природу и может быть описано на языке представлений, развитых для жидкостей с учетом специфики кристаллов [36].

Поскольку распределение интенсивности в крыле неоднородно, его целесообразно разделить на ближнюю (б) и дальнюю (д) части [27]: $I(\omega) = I_б(\omega) + I_д(\omega)$. Ближняя часть крыла обычно описывается формулой Леонтовича [26, 33]

$$I_б(\omega) = I_{0б} / (1 + \tau^2 \omega^2), \quad (32)$$

где $I_{0б}$ – интенсивность на “нулевой частоте”, τ – определяется формулой Френкеля (13) и представляет собой среднее время релаксации флуктуаций анизотропии, вызванных броуновским реориентационным движением молекул (в работе [26] τ отождествляется с временем “оседлой жизни” молекулы в потенциальной яме). Так что ближняя часть крыла линии Релея обязана своим происхождением релаксационным молекулярным процессам переориентации.

Дальняя часть крыла представляет собой модифицированный спектр МЧ вращательных качаний молекул [33]. В нем проявляется особая структура фононных волн с затухающими волновыми пакетами. Коэффициент временного затухания β_j (формула (29)) может быть представлен в виде $\beta_j(k, q) = (l/v_j)^{-1}$, где $l = 1/q$ – среднее междефектное расстояние в кристалле, q – коэффициент пространственного затухания фононных волн. Величина $v_j = d\omega_j/dk$ выражает, очевидно, групповую скорость фононных волн, т. е. скорость распространения волновых пакетов (практически – скорость гиперзвука); l/v_j дает среднее время между случайными сбоями фаз фононной волны на дефектах – время корреляции и, таким образом, $\beta_j(k, q)$ определяет корреляционную частоту. Колебания молекул в потенциальной яме под воздействием случайных сил носят при этом резонансный характер. Интенсивность рассеянного света, модулированного такими колебаниями, пропорциональна квадрату амплитуды и может быть представлена выражением [27, 36]

$$I_д(\omega) = \frac{I_{0д} \omega_0^4}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\beta^2 \omega^2}, \quad (33)$$

где ω_0 – собственная частота колебания молекулы, $I_{0д}$ – интенсивность на “нулевой частоте”. Так что дальняя часть крыла линии Релея обязана своим происхождением затухающим вращательным колебаниям молекул в потенциальной яме. Отношение $I_{0б}/I_{0д}$ оценено в работе [27].

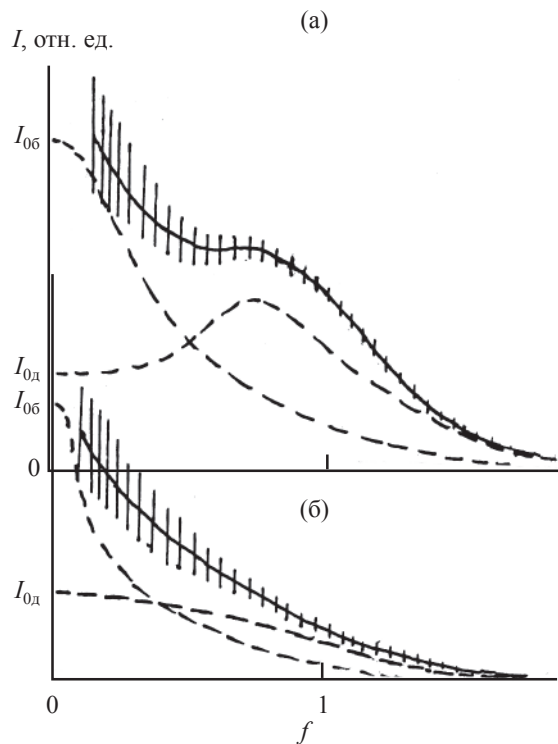


Рис. 5. Структура сплошного спектра рассеяния сероуглерода (а) и бензола (б) при температурах плавления. Штрихами изображены кривые, рассчитанные по формулам (35), сплошными линиями – суммарный эффект. Вертикальными штрихами обозначен доверительный интервал экспериментальных значений интенсивности рассеяния I .

Формулы (32) и (33) удобно нормировать на единицу (введя $y'(f) = I_6(f)/I_{06}$ и $y''(f) = I_d(f)/I_{0d}$) и переписать, введя безразмерные величины

$$\alpha = \omega_0 \tau, f = \omega/\omega_0, \zeta = \beta/\omega_0. \quad (34)$$

Это дает

$$y'(f) = \frac{1}{1 + \alpha^2 f^2}, \quad y''(f) = \frac{1}{(1 - f^2)^2 + 4\zeta^2 f}. \quad (35)$$

Графики функций (35) со значениями параметров, найденными экспериментально (табл. 3), представлены на рис. 5.

Заметим, что выражение для дальней части крыла приводит к качественному изменению характера

спектра по мере возрастания дефектности: при $\zeta^2 < 1/2$ (малая дефектность) спектр содержит максимум интенсивности (авторы работы [37] его идентифицируют с “бозонным пиком” фононов), а при $\zeta^2 \geq 1/2$ максимум исчезает и спектр становится монотонно сплошным. Это обстоятельство может быть положено в основу объяснения наблюдающегося с нагреванием вещества превращения квазидискретного спектра МЧ в континуум.

4. Обсуждение результатов

Проведенное рассмотрение и предложенная теоретическая модель позволяют качественно объяснить наблюдающиеся в спектрах разных гомогенных веществ общие температурно-фазовые изменения (см. разд. 2). В самом деле, при низких температурах кристаллическое вещество характеризуется упорядоченностью строения. Это находит отражение в его колебательном спектре в виде системы узких дискретных линий, каждая из которых относится к определенной форме межмолекулярного (МЧ) или внутримолекулярного колебательного движения кристаллической решетки как цельной динамической системы.

При нагревании вещества в нем возникают и при повышении температуры нарастают броуновские переориентации молекул. В промежутках времени τ между переориентациями молекулы успевают совершить некоторое число вращательно-колебательных движений в потенциальной яме (средняя частота $\bar{\omega}$). Взаимосвязь колебаний разных молекул выражается в форме затухающих борновских ориентационных ветвей. Названные процессы формируют ближнюю и дальнюю части крыла линии Релея и в рамках предложенной модели представляются формулами (32) и (33) (или (35)). Экспериментально они легко разделяются и позволяют по нескольким точкам рассчитать входящие в них параметры. Найденные таким образом значения параметров помещены в табл. 3 и относятся к кристаллическому и жидкому состояниям избранных веществ при температурах, близких к точке плавления. Видно, что барьер переориентации U и частота соб-

Таблица 3. Характеристики молекул в потенциальной яме вблизи температуры плавления

Вещество	$U, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$		$\nu_0, \text{см}^{-1}$		ζ^2		$\epsilon, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$T_{\text{ор}}/T_{\text{пл}}$
	к	ж	к	ж	к	ж		
Сероуглерод	1,8	1,3	69	67	0,15	0,20	0,9	1,05
Бензол	1,6	1,4	65	60	0,6	0,6	1,5	~1
Нафталин	2,8	2,4	60	50	0,5	0,6	1,9	~1
1,4-дихлорбензол	3,0	2,4	53	40	0,3	0,4	1,8	1,08

Примечание. Погрешность определений: U и $\epsilon \pm 0,15$ ккал/моль, остальных величин ± 5 –10%.

ственных колебаний $\nu_0 = \omega_0/2\pi$, где $\omega_0^2 = \bar{\omega}^2 + \beta^2 \approx \bar{\omega}^2(1 + \zeta^2)$, для кристалла несколько выше, чем для жидкости, однако структура релеевского крыла практически одинакова, так что после нормировки на единицу кривые для кристалла и жидкости почти совпадают. Что же касается абсолютной интенсивности (в особенности для I_0), то в жидкости она обычно больше, чем в кристалле за счет большей доли переориентирующихся молекул. На рис. 5 представлен результат обратного пересчета по формулам (35) кривых распределения интенсивностей в крыле для двух веществ при температуре плавления и выполнено сопоставление с экспериментом. Эти данные показывают неплохое согласие хода расчетных зависимостей с опытом и в случае, когда в точке плавления имеет место полная ориентационная разупорядоченность (бензол, $\zeta^2 = 0,6$), а также когда при плавлении сохраняется некоторая корреляция в ориентациях соседних молекул (сероуглерод, $\zeta^2 \sim 0,15$), выражающаяся в существовании максимума на крыле.

Анализ всей совокупности экспериментальных данных показывает, что максимумы на крыле присутствуют в спектре молекулярного рассеяния жидкости неполярных веществ только в тех случаях, когда в состав молекул входят сильно полярные группы (например, C–S или C–Cl). Напрашивается вывод, что способность к взаимной ориентации у таких молекул обусловлена резонансным колебательным диполь-дипольным взаимодействием (см. также [3, 38]).

Выше было показано (разд. 3.3), что броуновские переориентации молекул ведут к появлению в кристалле ориентационных дефектов, концентрация которых находится в термодинамическом равновесии с веществом и возрастает при нагревании. На дефектах происходит сбой фазы борновских волн. Кристалл теряет свойства цельной динамической системы, и особенности борновских волн удается описать введением коэффициентов пространственного (q) и временного (β) затухания. Затухание ведет к изменению дифракционных условий взаимодействия со светом, что выражается в раскрытии зоны Бриллюэна, температурном сближении, депolarизации и размытии линий колебательного спектра как в области МЧ, так и у компонент давидовского расщепления во внутримолекулярной области. Тем самым предложенная модель качественно объясняет основные экспериментальные закономерности, связанные с ориентационным плавлением, приводящим к превращению квазидискретного спектра МЧ в сплошной.

Что касается количественных расчетов, то их удалось сделать лишь в немногих случаях. Остановимся на результатах по нафталину. Прежде всего

необходимо было учесть влияние теплового расширения кристалла на частоты ω_j и коэффициенты концентрационного уширения линий β_j (формулы (23), (24): линейная модель служила прообразом решетки молекулярного кристалла при $z = 2$). Предполагалось, что от температуры зависят квазиупругие коэффициенты через постоянную решетки $a(T)$ следующим образом [39]:

$$\sigma_j(T + \alpha T) = \sigma_j(T)[1 + \gamma \mu(T)dT], \quad j = 0, 1, 2,$$

где $\mu(T) = (\partial a/\partial T)/a(T)$ – коэффициент линейного расширения решетки. Тогда

$$\sigma_j(T) = \sigma_j(0)A^2(T), \quad A^2(T) = 1 + \gamma \int_0^T \mu(T)dT.$$

Оценка параметра γ с использованием потенциала Морзе показала, что $|\gamma| \approx 20$. В итоге в формулы (23), (24) оказался введенным поправочный множитель $A^2(T)$; значения $\sigma_j(0)$ были получены из экспериментальных данных по спектру МЧ нафталина при гелиевой температуре [40]. Это дало возможность рассчитать значения МЧ для каждой из трех пар наблюдающихся линий МЧ. Наконец, по формуле (28) с использованием специально разработанной программы [30] были рассчитаны контуры спектра МЧ и ширины линий. Результаты приведены в табл. 4. Одновременно были рассчитаны значения фактора дефектности $q = 1/l$ и по формуле (31) определена энергия образования дефекта ϵ (табл. 3).

Сравнение результатов расчета и эксперимента (табл. 4 и 1) показывает их неплохое согласие. В то же время нельзя не заметить, что расчет дает более быстрый температурный ход частот, чем наблюдаемый для линии, отнесенной к моменту инерции молекулы J_1 , и более медленный для пар линий – J_2 и J_3 . Это, очевидно, следствие того, что при расчете использовался средний коэффициент линейного расширения кристалла μ и не учитывалась его анизотропия.

Из табл. 4 и 1 видно, что вычисленные исходя из дефектности кристалла ширины линий малых частот согласуются с данными опыта только при низких температурах, примерно при $T < 250$ К. С повышением температуры расчетное возрастание ширины линий все более отстает от экспериментально наблюдаемого. Главную причину расхождения следует искать в том, что в рассмотренной модели не учитывался вклад в ширину линий МЧ ангармонизма колебаний [39]. Последний включается при достижении достаточной температуры. Он мог быть оценен с помощью простой формулы, приведенной в работе [21]. Из табл. 4 и 1 следует, что учет ангармонизма приводит к значительно лучшему согласию расчетных и опытных значений ширин линий МЧ кристалла вдали от точки плавления.

Таблица 4. Результаты расчета спектра малых частот кристалла нафталина

T, K	Значения частот и ширин линий (индексы)*, cm^{-1}					
77	$56_{1,5}^{1,5}$	$66_{1,5}^{1,5}$	$81_{2,0}^{2,0}$	$88_{2,0}^{2,0}$	$120_{2,8}^{2,5}$	$135_{3,0}^{3,0}$
150	$53_{3,5}^{3,5}$	$64_{4,0}^{4,0}$	$77_{5,0}^{5,0}$	$84_{5,0}^{5,0}$	$115_{5,8}^{5,5}$	$130_{6,3}^{6,0}$
220	$49_{4,5}^{4,5}$	$59_{5,5}^{5,5}$	$72_{8,0}^{6,0}$	$78_{7,0}^{6,0}$	$107_{9,1}^{7,0}$	$124_{9,9}^{6,0}$
320	$43_{8,1}^{5,0}$	$50_{9,1}^{6,0}$	$64_{12,1}^{7,0}$	$67_{12,5}^{7,0}$	$95_{15,2}^{8,0}$	$113_{16,9}^{10,0}$

* Верхний индекс – расчет без учета ангармонизма, нижний индекс – с учетом ангармонизма.

Существенные расхождения, однако, возникают при приближении к температуре ориентационного плавления кристалла. Выше отмечалось, что ориентационное плавление является предельным случаем температурного нарастания ориентационной дефектности кристалла, приводящей к распаду борновских ветвей вращательных качаний молекул в решетке. Естественно, что расчет параметров спектра по “модели кристалла” становится некорректным. Заметим, что оценка температуры ориентационного плавления нафталина с использованием соотношения (31) дает величину $T_{op} \approx 340 \pm 20$ К. Это согласуется с тем экспериментальным фактом, что исчезновение дискретного спектра МЧ нафталина происходит вблизи обычной точки плавления.

В заключение всего изложенного можно сделать вывод, что предложенная в настоящей работе модель способна объяснить основные температурно-фазовые изменения, наблюдающиеся в спектрах гомогенных молекулярных соединений, как следствие явления ориентационной разупорядоченности.

Автор выражает свою глубокую благодарность профессору Н.Г. Бахшиеву за взятый на себя труд прочтения рукописи статьи и полезную дискуссию.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Мешковский И.К.* Композиционные оптические материалы на основе пористых матриц. СПб., 1998. 332 с.
2. *Торгунаков Н.Г., Невзоров Б.П., Николаенко П.Т., Сечкарев А.В.* Изучение межмолекулярной динамики. VII. К вопросу о проявлении в межмолекулярном спектре сероуглерода ориентационного движения молекул // Изв. вузов. Физика. 1973. № 4. С. 105–108.
3. *Бахшиев Н.Г., Колесников Ю.Л., Сечкарев А.В.* Влияние диполь-дипольных взаимодействий на смещение и уширение полосы ν_3 молекулы CS_2 при фазовом переходе газ–жидкость // Оптический журнал. 2003. Т. 70. № 11. С. 4–9.
4. *Невзоров Б.П., Сечкарев А.В.* Изучение межмолекулярной динамики. IV. Температурная зависимость спектров КР малых частот некоторых органических соединений // Изв. вузов. Физика. 1971. № 2. С. 75–83.
5. *Guo W., Prasad S.* Light scattering from a randomly occupied optical lattice. Born approximation // Phys. Rev. E. 2003. V. 67. № 5. P. 056614 (11).
6. *Артамонов А.А.* Изучение температурно-фазовой зависимости спектров КР в низкочастотной области // Автореф. канд. дис. Красноярск: Изд-во СО АН СССР, 1968. 21 с.
7. *Брутан Э.Г., Сечкарев А.В.* Спектры малых частот некоторых низкоплавящихся органических кристаллов со статистически неупорядоченной структурой // Изв. вузов. Физика. 1967. № 2. С. 48–50.
8. *Артамонов А.А., Сечкарев А.В.* Температурно-фазовая зависимость спектров КР некоторых поликристаллических ионных соединений // Изв. вузов. Физика. 1968. № 5. С. 77–81.
9. *Гросс Е.Ф., Коршунов А.В., Селькин В.А.* Некоторые закономерности в спектрах КР малых частот изоморфных кристаллов дигалоидозамещенных бензола // ЖЭТФ. 1952. Т. 22. № 5. С. 579–589.
10. *Вукс М.Ф.* Некоторые простые соотношения в раман-спектрах сходных кристаллов и вращательные колебания молекул // ЖЭТФ. 1946. Т. 16. № 5. С. 410–415.
11. *Бахшиев Н.Г.* Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972. 283 с.
12. *Борн М., Генперт-Мейер М.* Теория твердого тела. М.–Л.: ОНТИ, 1938.
13. *Борн М., Хуан-Кунь.* Динамическая теория кристаллических решеток. М.: ИЛ, 1958.
14. *Мандельштам Л.И., Ландсберг Г.С., Леонтович М.А.* К теории молекулярного рассеяния света // Zs. Phys. 1930. Bd. 60. S. 334–340.
15. *Раскин Ш.Ш., Сечкарев А.В., Скрипов Ф.И.* О некоторых возможных особенностях динамики кристаллических решеток // Докл. АН СССР. 1949. Т. 66. № 5. С. 837–840.
16. *Ансельм А.И., Порфирьева Н.Н.* Ориентационно-трансляционные волны в молекулярных кристаллах. I. Динамика линейной решетки // ЖЭТФ. 1949. Т. 19. № 5. С. 438–446.
17. *Ботвич А.Н., Подопригора В.Г., Шабанов В.Ф.* Комбинационное рассеяние света в молекулярных кристаллах. Новосибирск: Наука СО, 1989. 220 с.
18. *Сущинский М.М.* Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М.: Наука, 1969. 576 с.
19. *Давыдов А.С.* Теория молекулярных экситонов. М.: Наука, 1968. 295 с.
20. *Сечкарев А.В., Овчаренко В.В.* Температурное исследование межмолекулярного резонансного взаимодействия в органических кристаллах по спектрам инфракрасного поглощения // Опт. и спектр. 1977. Т. 43. В. 3. С. 500–506.
21. *Коршунов А.В., Сечкарев А.В.* Спектры комбинационного рассеяния света малых частот кристаллов // Современные проблемы спектроскопии комбинационного рассеяния света. М.: Наука, 1978. С. 170–186.

22. Сечкарев А.В., Герасимов В.П., Епишева П.Г. Спектры КР сложных кристаллов и несовершенства структуры // Спектроскопия внутри- и межмолекулярных взаимодействий. В. 3. Л.: Изд-во ЛГУ, 1983. С. 111–132.
23. Герасимов В.П. Поляризованные спектры комбинационного рассеяния малых частот некоторых сложных молекулярных кристаллов // Опт. и спектр. 1977. Т. 43. В. 4. С. 705–710.
24. Семенов А.Е., Сечкарев А.В. Температурное поведение и состояние поляризации спектров комбинационного рассеяния либрационных колебаний молекулярных кристаллов // Опт. и спектр. 1977. Т. 43. В. 6. С. 1060–1062.
25. Френкель Я.И. Собрание избранных трудов. Т. 3. М.–Л.: ОНТИ, 1959.
26. Вукс М.Ф., Атаходжаев А.К. Спектроскопическое определение времени ориентационной релаксации молекул в жидкостях при повышенных температурах // Опт. и спектр. 1958. Т. 5. В. 1. С. 51–56.
27. Сечкарев А.В., Николаенко П.Т. О распределении энергии в сплошном спектре рэлеевского рассеяния света в органических жидкостях вдали от точки плавления // Докл. АН СССР. 1968. Т. 182. № 1. С. 84–87.
28. Bern B.J., Harp G.D. On the calculation of time correlation function // Adv. Chem. Phys. 1970. V. 17. P. 63–228.
29. Xungdong Ji, Heather A., Brian S. et al. A combined instantaneous normal mode and time correlation function description of optical Kerr effect and Raman spectroscopy of liquid CS₂ // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 9. P. 4186–4192.
30. Сечкарев А.В., Алексеев Д.В., Семенов А.Е. О структуре спектра частот молекулярных кристаллов в связи с пространственным затуханием решеточных колебаний на дефектах // Опт. и спектр. 1977. Т. 42. В. 6. С. 1090–1095.
31. Королев Ф.А. Теоретическая оптика. М.: Высшая школа, 1966.
32. Сечкарев А.В. Некоторые возможные проявления дефектности молекулярных кристаллов в колебательных спектрах // Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск: Наука, 1975. С. 159–162.
33. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. 320 с.
34. Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяние света. М.: Наука, 1965. 511 с. О флуктуациях давления в спектре света, рассеянного на упругих тепловых волнах // Докл. РАН. 2001. Т. 377. № 2. С. 180–182.
35. Сечкарев А.В., Артамонов А.А., Невзоров Б.П., Николаенко П.Т., Протасов Н.М. Изучение межмолекулярной динамики. III. Экспериментальное исследование температурно-фазовой зависимости межмолекулярных спектров рассеяния некоторых органических соединений // Изв. вузов. Физика. 1970. № 5. С. 7–12.
36. Современные проблемы физической химии М: Изд-во МГУ, 1970. Т. 5. 320 с.
37. Kirillov S.A., Nielsen. Bozon peak in the low frequency Raman spectra of an ordinary liquids // J. Mol. Struct. 2000. V. 526. P. 317–321.
38. Бахшиев Н.Г. Резонансные взаимодействия, дисперсия эффективного поля и колебательные спектры простых молекул в жидкой фазе // Опт. и спектр. 1984. Т. 57. В. 1. С. 37–42.
39. Лейбфрид Г., Людвич В. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М.: Мир, 1963.
40. Ito M., Suzuki M., Yokoyama T. Excitons, Magnons and Phonons in Molecular Crystals. Cambridge: Univ. Press, 1968.