

МОЛЕКУЛЯРНАЯ
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА
И ЕЕ ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ

Е. Я. Яник

ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ, ПОЛЬША

А Н Н О Т А Ц И Я

Рассматривается модель молекулярного кристалла, основанная на представлении о молекуле как о жестком агрегате. Обсуждаются коллективные возбуждения в такой модели: фононы, ротоны, либроны и заторможенные вращения. Указываются эксперименты, в которых эти коллективные возбуждения обнаруживаются. Основной упор при этом делается на эксперименты, использующие методы нейтронной спектроскопии. В заключение говорится о перспективах исследования молекулярных кристаллов.

A B S T R A C T

The model of the molecular crystal based on the conception of the molecule as a rigid unit is considered. Collective excitations in such a model (phonons, rotons, librations and torsional vibrations) are discussed. The experiments in which these collective excitations are observed are pointed out. Main emphasis is placed on the experiments using neutron spectrometry techniques. In conclusion, the perspectives of the studies of molecular crystals are mentioned.

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллическая решетка является *sui generis* «вакуумом» с квантованным пространством, т. е. вакуумом, в котором, если пользоваться обратной решеткой, существуют только точки (h, k, l) , где h, k, l — целые числа. Процессы упругого рассеяния некоторого излучения в этом вакууме могут протекать когерентно, и тогда они происходят с обменом вектором обратной решетки τ_{hkl} , или, иными словами, как бы с обменом частицей с квантовыми числами вакуума. Процессы неупругого рассеяния в этом вакууме тоже могут протекать когерентно, и тогда кроме обмена вектором τ_{hkl} происходит образование объектов, называемых обычно квазичастицами, например, фононов.

Интересно отметить, что имеется довольно близкая аналогия между указанным представлением и явлениями, которые происходят при когерентных процессах в так называемых сильных взаимодействиях. Упругое, когерентное рассеяние адрона адроном (например, протона протоном) тоже описывается в терминах обмена частицей с квантовыми числами вакуума (помероном), причем вакуум, как и в предыдущем случае, следует понимать как основное состояние взаимодействующих полей. В данном случае важна квантованность не пространства, а иных величин, таких как барионное число, z -компонента изоспина и т. п. Аналогия является даже более полной, так как при сильных взаимодействиях тоже существуют когерентные, неупругие процессы, в которых кроме обмена помероном происходит образование частиц, например пионов, каонов и т. п. [1].

Вернемся, однако, к кристаллической решетке. Квазичастицы, такие, как, например, фононы, являются ее возбужденными состояниями. Их свойства связаны, разумеется, с типом взаимодействий, т. е. с природой кристаллического поля, с характером симметрии и вытекающими из нее всевозможными законами сохранения. Обычно в таких веществах, как металлы, кристаллическое поле описывается феноменологически с помощью нескольких силовых параметров, которые определяются подгонкой к экспериментальным данным. Полученные таким образом параметры позволяют затем найти характеристики фононов — возбужденных состояний в этих веществах.

В молекулярных кристаллах взаимодействия можно или аппроксимировать электростатическими мультиполь-мультипольными взаимодействиями, или описать феноменологическими силовыми пара-

метрами, универсальными для широкого круга веществ. Межмолекулярные взаимодействия порождают несколько типов коллективных возбуждений (квазичастиц) с различными временами жизни. Это фононы, ротоны, либроны и заторможенные вращения.

1. ФОНОНЫ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕШЕТКЕ

Молекулярный кристалл [2] можно рассматривать как кристалл, в котором действует два типа сил, различающихся по крайней мере по величине. Более сильные силы соединяют атомы в группы (молекулы), а более слабые удерживают эти группы вместе. Для исследования динамики молекулярных кристаллов можно в первом приближении принять, что молекулы движутся в кристалле, как жесткие тела. Далее можно поступать трояким образом. Во-первых, можно динамике молекулярных кристаллов строить чисто феноменологически по образцу атомных кристаллов, т. е. представить потенциал взаимодействия между молекулами в виде ряда по степеням отклонений от положения равновесия, решить уравнения движения и найти дисперсионные кривые, выразив их через силовые постоянные. Количественно эти постоянные и их значения определяются затем подгонкой к экспериментальным данным. Во-вторых,

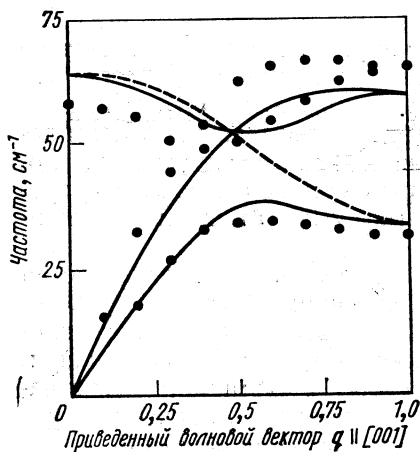


Рис. 1. Экспериментальные и рассчитанные на основе модели Китайгородского дисперсионные кривые для гексаметиленотетрамина [3].

можно описывать динамику в терминах электрического мультипольного взаимодействия между молекулами. В этом случае число параметров, которые подгоняются к эксперименту, невелико. Этими параметрами являются мультипольные моменты и поляризуемости молекул. В-третьих, взаимодействие между молекулами можно описывать с помощью феноменологического потенциала, представляющего собой сумму парных феноменологических потенциалов взаимодействия между отдельными атомами, принадлежащими к разным молекулам:

$$U(r) = \sum_i V_i(r) = \sum_i \left[-\frac{A_i}{r^6} + B_i \exp(-\alpha_i r) \right],$$

где $U(r)$ — потенциал взаимодействия между молекулами; $V_i(r)$ — парный потенциал взаимодействия i -й пары атомов, принадлежащих разным молекулам, и суммирование производится по всем возможным

парам. Очень интересную гипотезу высказал А. И. Китайгородский [3]. Он считает, что постоянные A_i , B_i , α_i , относящиеся к данной паре, являются универсальными для всех кристаллов с разными молекулами. Величины этих универсальных постоянных для широ-

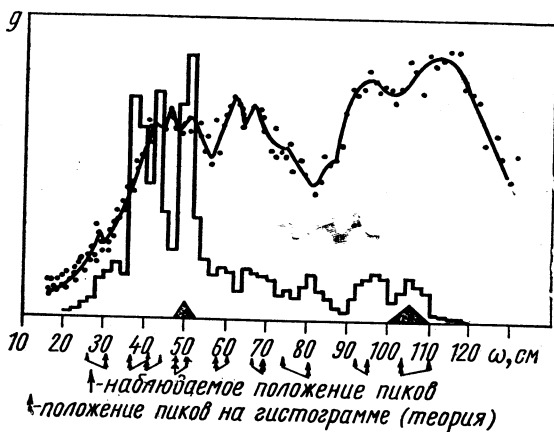


Рис. 2. Сравнение функции $g(\omega)$, рассчитанной для аценафтена при температуре 80°K с помощью модели Китайгородского и измеренной методом неупругого рассеяния нейтронов.

Гистограмма получена на основании теории. Стрелки показывают наблюдаемые и ожидаемые положения пиков. Треугольники показывают энергетическое разрешение $\Delta\omega$ [4].

кого круга молекулярных кристаллов А. И. Китайгородский получил из термодинамических данных. В качестве примера приведем табл. 1 постоянных Китайгородского для трех типов пар.

Таблица 1

Пара атомов	A , ккал/(моль $\cdot \text{Å}^{-6}$)	B , ккал/моль	V , Å^{-1}
C...C	358	42 000	3,58
C...H	154	42 000	4,12
H...H	57	420 000	4,86

В настоящее время для молекулярных кристаллов имеется очень мало экспериментальных данных по неупругому когерентному рассеянию нейтронов. Однако некоторые вещества все же были исследованы этим методом. Были получены дисперсионные кривые гексаметиленотетрамина $\text{C}_6\text{N}_4\text{D}_{12}$ [2]. Экспериментальные результаты и теоретические кривые, рассчитанные с помощью потенциала Китайгородского, показаны на рис. 1. Согласие довольно хорошее*.

* Следует, однако, отметить, что автор изменил в своих расчетах величину постоянной $A(\text{H} \dots \text{H})$: 57 ккал/(моль $\cdot \text{Å}^{-6}$) на 164 ккал/(моль $\cdot \text{Å}^{-6}$).

Польской группой в Дубне исследовалось неупругое некогерентное рассеяние нейтронов аценафтенем [4]. Был получен спектр частот $g(\omega)$. Результаты эксперимента и теоретического расчета приведены на рис. 2. Расчет выполнен на основе дисперсионных кривых, полученных с помощью таблицы Китайгородского. Положения максимумов теоретического и экспериментального совпадают, хотя интенсивности на обеих кривых не согласуются, что, вероятно, связано с учетом поляризационного фактора $(\xi \cdot Q)^2$, а также двухфононных процессов.

Эти примеры должны стимулировать дальнейшие изыскания, как теоретические — в направлении исследования моделей, так и экспериментальные — в направлении совершенствования методики неупругого когерентного и некогерентного рассеяния нейтронов.

2. РОТОНЫ

При интерпретации оптических спектров твердого параводорода Ван Кранендонк [5] обратил внимание на то, что в молекулярных кристаллах вращательное движение некоторой группы молекул может иногда описываться хорошим квантовым числом J . В этих случаях силы, действующие между центрами тяжести молекул и определяющие структуру кристалла, тормозят трансляционное движение, но почти не влияют на вращение молекул. Здесь мы говорим о свободном вращении в отличие от часто употребляемого термина «заторможенное вращение». Однако кристаллическое поле все же приводит к тому, что между молекулами, обладающими хорошим квантовым числом J , происходит взаимодействие, посредством которого вращательные возбуждения переходят от одной молекулы к другой. Эта ситуация напоминает экситон. Термин «экситон» здесь не предполагает электронных возбуждений, а означает только переход возбуждения от одной молекулы к другой и т. д. Ван Кранендонк вводил термин «вращательный экситон», или «ротон». Этого рода возбуждения можно отождествить с понятием квазичастицы, подобно случаю колебаний решетки.

Если взаимодействие через кристаллическое поле очень слабо, то уровни J дают в пространстве (ω, \mathbf{q}) плоские «дисперсионные кривые». В общем же, возбуждения ротонного типа характеризуются дисперсией, что приводит к некоторому уширению вращательных пиков в спектре распределения частот $g(\omega)$.

После этих общих замечаний перейдем к твердому параводороду. Полный ядерный спин для молекулы параводорода равен нулю. Основное вращательное состояние молекул $J = 0$. В первом возбужденном вращательном состоянии одна из молекул находится в состоянии $J = 2$. Можно считать, что это состояние не концентрируется локально на одной молекуле, а в результате взаимодействия (вероятнее всего, квадруполь-квадрупольного типа) в качестве ротона переносится с одной молекулы на другую. Наблюдать уширение ротонного пика в функции $g(\omega)$, вызванное дисперсией, можно

оптическими методами, если пользоваться двухэкситонным процессом, который не ограничивает наблюдения лишь областью $q = 0$. Инфракрасный спектр, полученный для твердого $p - \text{H}_2$ Гушем и др. [6], приведен на рис. 3. Видна широкая полоса, которая соответствует образованию двух экситонов: вибрана (внутренних колебаний в молекуле H_2) и ротона $J = 2$. Ширина полосы около 20 см^{-1} (расстояние между уровнями $J = 0$ и $J = 2$ составляет 356 см^{-1}) и является результатом взаимодействия между молекулами, т. е. переходов ротонного возбуждения.

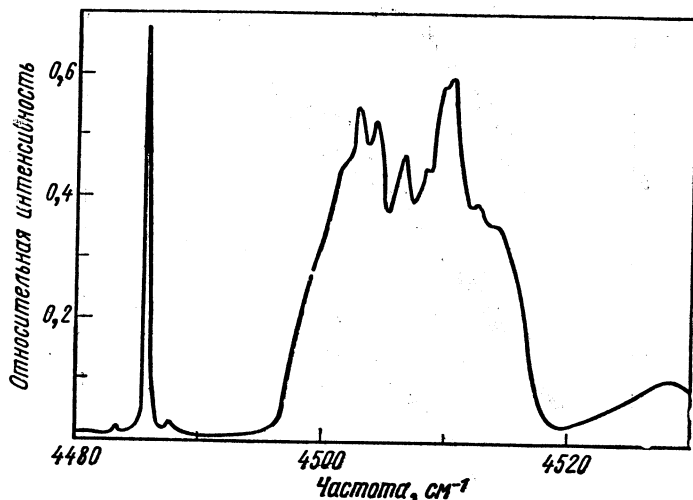


Рис. 3. Спектр поглощения инфракрасных лучей в твердом $p - \text{H}_2$ [6].

Широкая полоса — это комбинационная полоса для двух возбуждений: $\nu = 1$ (виброн) и $J = 2$ (ротон) [5].

Приведенный пример показывает, что, для того чтобы не только обнаружить ротон, но и найти его дисперсию, требуется значительно улучшить энергетическую разрешающую способность методов неупругого рассеяния нейтронов.

Исследование ротон в кристаллах находится пока в начальной стадии. Ротон обнаружены лишь в $p - \text{H}_2$ [6], твердом метане [7] и некоторых клатратах [8].

Приведем еще один пример, исследованный нашей группой в Дубне. Он касается твердого NH_4ClO_4 [9]. Функция $g(\omega)$, полученная методом неупругого, некогерентного рассеяния нейтронов, приведена на рис. 4. Видны вращательные пики. Разрешающая способность в области пиков около 6%, так что ее едва хватает на то, чтобы лишь их обнаружить. Что же касается ширины пиков, т. е. ширины ротонных полос, то о них пока сказать ничего нельзя.

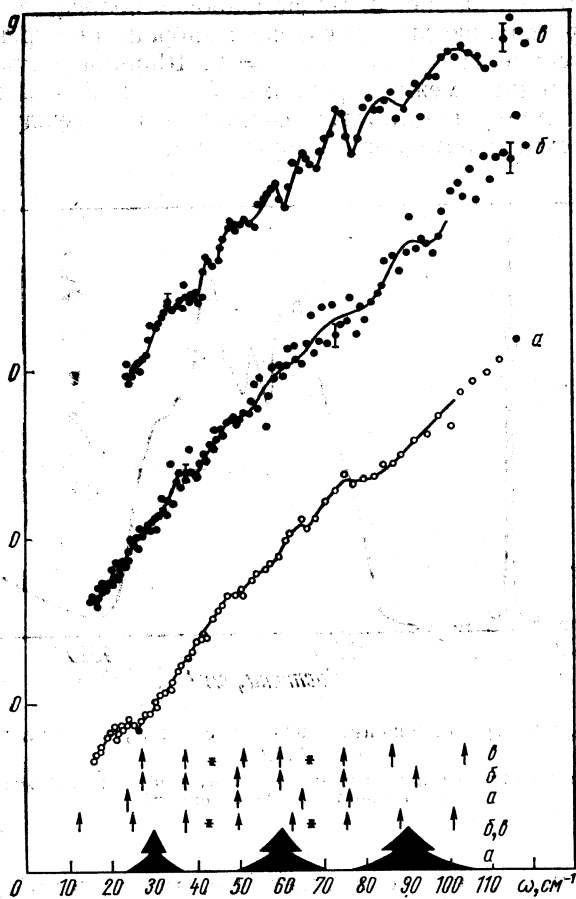


Рис. 4. Низкоэнергетическая часть функции $g(\omega)$ для твердого NH_4ClO_4 [9]:

a — результаты, полученные в Брукхейвене (90°K); b — результаты, полученные в Дубне (II серия), 80°K ; θ — результаты, полученные в Дубне (I серия), 113°K . В нижнем ряду стрелки — ожидаемые вращательные пики; звездочки — трансляционные колебания. Расстояние между вращательными пиками $12,6 \text{ см}^{-1}$. Ряд (a): наблюдаемые пики в эксперименте a ; ряд (b): наблюдаемые пики в эксперименте b ; (ср. расстояние $12,9 \text{ см}^{-1}$); ряд (θ): наблюдаемые пики в эксперименте a (ср. расстояние $12,6 \text{ см}^{-1}$). Нижние треугольники: разрешающая способность в эксперименте (a). Верхние треугольники: разрешающая способность в эксперименте (b) и (θ).

По-видимому, интересные и систематические исследования этого рода возбуждений, которые позволяют получить информацию о межмолекулярных взаимодействиях в кристаллах, можно будет проводить только в том случае, если разрешающую способность удастся довести приблизительно до 0,5%.

3. ЛИБРОНЫ

В отличие от параводорода ортоводород имеет ядерный спин $I = 1$, поэтому на самом низком вращательном уровне он обладает моментом J , равным единице, а не нулю, как в параводороде. Твер-

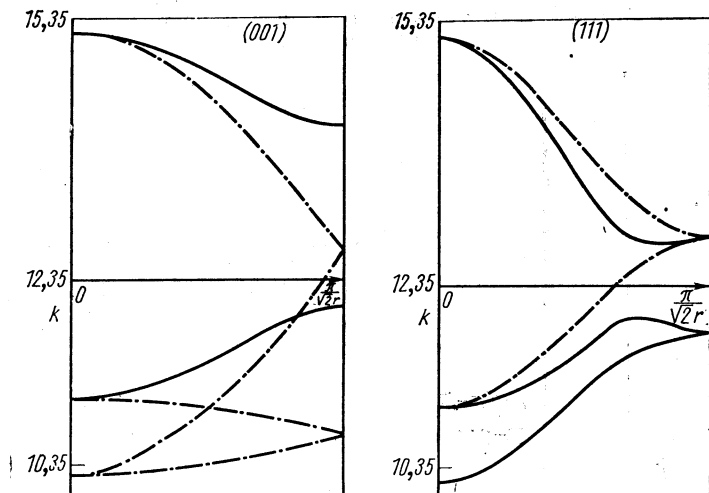


Рис. 5. Дисперсионные кривые либрона в орто-Н₂ в направлениях [111] и [001] [10]:

k — постоянная Больцмана, принятая за единицу энергии; r — расстояние между молекулами.

дый ортоводород вблизи 0° К имеет, вероятнее всего, структуру гранцентрированной кубической решетки* с четырьмя подрешетками. В каждой подрешетке квадруполь Н₂ расположены вдоль одной из четырех диагоналей куба. Самое низкое состояние данной подрешетки соответствует (при полуклассическом подходе) случаю, в котором z -компонента J в направлении квадруполей равна нулю ($J_z = 0$), т. е. вращательный момент молекулы направлен перпендикулярно к данной диагонали.

В этой системе, как было показано в работе Гомма и др. [10], имеются возбуждения, которые очень похожи на спиновые волны

* Существуют, однако, серьезные аргументы в пользу гексагональной плотноупакованной структуры.

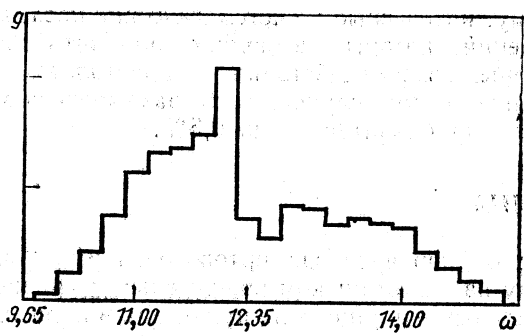


Рис. 6. Либронная часть функции $g(\omega)$ для орто- H_2 [10] (ω отложена в единицах постоянной Больцмана k).

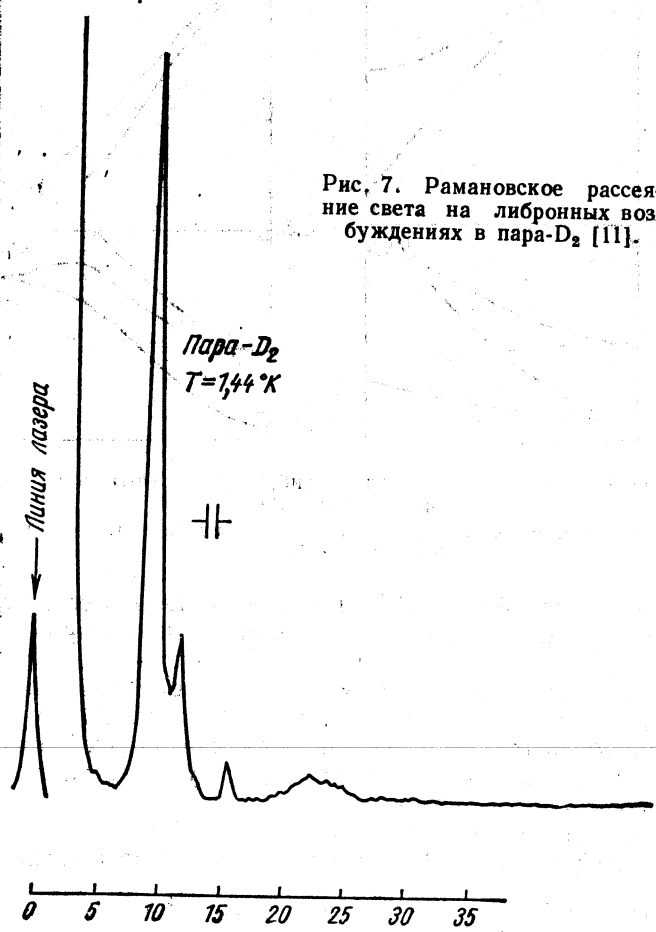


Рис. 7. Рамановское рассеяние света на либронных возбуждениях в пара- D_2 [11].

в антиферромагнетиках. Они возникают тогда, когда вектор J приобретает отличную от нуля целочисленную проекцию на направление квадрупольей. При этом, с полуклассической точки зрения, происходит волнообразная передача прецессии с постоянным сдвигом фаз от одной молекулы подрешетки к другой. Пользуясь квадруполь-квадрупольным взаимодействием, можно построить операторы рождения и уничтожения возбуждений и назвать их новыми квазичастицами — либронами.

Следует еще отметить, что если образование ротонов, о которых шла речь в предыдущем разделе, связано с переходами ΔJ , то образование либронов связано с переходами ΔJ_z .

Расчитанные Гоммом и др. [10] дисперсионные кривые для либронов в орто- H_2 показаны на рис. 5; спектр либронных состояний, т. е. функция $g(\omega)$, приведен на рис. 6. Видно, что функция $g(\omega)$ этих возбуждений имеет максимум в области около 1 мэВ , т. е. значительно ниже ротонных пиков.

Экспериментально в орто- H_2 либроны до сих пор не обнаружены. Теорию либронных состояний можно, однако, распространить на $p - D_2$, где либронный пик удалось получить экспериментально в рамановском рассеянии света [11] (рис. 7).

Остается открытой проблема экспериментальной проверки либронных дисперсионных кривых, полученных на основе квадрупольного взаимодействия. Проверка эта возможна лишь с помощью когерентного неупругого рассеяния нейтронов. Интересно также исследовать и другие молекулярные кристаллы на предмет выявления либронных возбуждений и в них.

4. ЗАТОРМОЖЕННОЕ ВРАЩЕНИЕ

Как было уже замечено в параграфе 1, если пренебречь внутренними движениями в молекулах, то динамика молекулярного кристалла сведется к колебаниям молекул как целого. Эти колебания, если пренебречь взаимодействием между вращением и трансляциями, можно разделить на трансляционные и вращательные. Обсудим здесь некоторые аспекты вращательных колебаний заторможенных вращений.

Конечно, фононы заторможенных вращений (с формальной точки зрения) можно вывести на основе гармонического приближения, принимая параболическую зависимость потенциальной энергии от углового смещения молекулы из положения равновесия. Однако параболическая зависимость оказывается здесь неадекватным приближением, поскольку потенциальная энергия должна быть периодической функцией угла. Лучшим приближением является синусоидальная зависимость от угла отклонения. Такой вид потенциала приводит к спонтанным скачкам молекул через барьеры между минимумами. На языке квантовой механики это означает, что вращательные фононы живут конечное время, и формальная причина их распада кроется в ангармонизме.

Если барьер между минимумами потенциальной энергии не слишком низок, то процесс происходит следующим образом: в течение некоторого среднего времени τ молекула совершает вращательные колебания, а затем делает скачок в другое положение равновесия и т. д. Зависимость времени τ от температуры определяется соотношением

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_{\text{act}}}{kT}}$$

Измеряя эту зависимость экспериментально, можно определить высоту барьера, тормозящего вращение U_{act} .

Существует ряд методов измерения времени τ : его можно определить, исследуя изменение с температурой ширины линии магнитного резонанса, температурную зависимость времен релаксации магнитного резонанса, из явления диэлектрической релаксации (особенно в микроволновой области) измеряя уширение максимумов в спектре неупруго рассеянных нейтронов. Следует, однако, заметить, что все эти методы дают только оценку барьера и не позволяют определить его с хорошей точностью.

Остановимся теперь на нейтронном методе. Неупорядоченные скачки через вращательный барьер вызывают уширение фоновых пиков в спектре неупруго рассеянных нейтронов, а также вызывают уширение упругого максимума, который приобретает лоренцев вид. Описанная

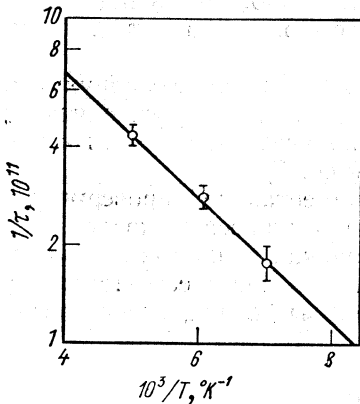


Рис. 8. Вероятность скачка $1/\tau$ (сек^{-1}) как функция обратной температуры в неопентане [12].

ная выше модель скачков через барьер приводит к связи между шириной линии и временем τ , так что, измеряя ширину квазиупругого пика, можно определить время τ . Следует заметить, что квазиупругое уширение можно получить также на основе другой модели, а именно, предполагая вместо скачков вращательное движение броуновского типа с некоторой постоянной, называемой постоянной вращательной диффузии D_r . В реальных случаях ситуация, по всей вероятности, более сложная, и ее необходимо описывать суперпозицией обеих моделей. Примером работы, в которой зависимость времени τ от температуры исследовалась измерением уширения квазиупругого пика в нейтронном рассеянии, может служить эксперимент Лехнера и др. [12], выполненный на твердом неопентане. Полученная зависимость приведена на рис. 8. Она позволяет оценить высоту барьера $U_{\text{act}} = 0,88 \text{ ккал/моль}$. Ядерный же магнитный резонанс дает для него значение $U_{\text{act}} = 1,0 \text{ ккал/моль}$.

Кроме обычных кристаллов метод квазиупругого рассеяния нейтронов позволяет изучать и аморфные вещества со сложными молекулами. После того как будет достигнуто разрешение лучше 0,5%, возможности этого метода расширятся еще больше. Он позволит разделить и идентифицировать различные эффекты, ведущие к квазиупругому уширению.

ВЫВОДЫ

Из всего сказанного ясно видно, что исследование возбужденных состояний молекулярных кристаллов находится в начальной стадии. Даже в наиболее доступном для исследований случае фононных возбуждений большинство экспериментального материала относится к функции распределения частот (спектру фононов), а не к более богатой информацией дисперсионным кривым. С другой стороны, необходима дальнейшая теоретическая разработка динамики молекулярных кристаллов на основе сравнительно простых взаимодействий. Поэтому желательно измерением фононных дисперсионных кривых проверить, действительно ли взаимодействие внутри молекулярных кристаллов имеет мультипольный характер и универсально для данной пары атомов.

Мы видели, что более полную информацию о типе взаимодействий можно получить, исследуя ротонные и либронные возбуждения. Здесь и теоретический, и экспериментальный материал еще скуднее. Однако энергетическая разрешающая способность нейтронных спектрометров, по-видимому, через несколько лет улучшится в области тепловых и холодных нейтронов. Тогда исследования этого рода возбуждений станут значительно интенсивнее. Будут измерены дисперсионные кривые ротонов и либронов, а также их времена жизни.

При улучшенной разрешающей способности измерения квазиупругого рассеяния нейтронов должны в будущем доставить богатый материал, касающийся разных диффузионных эффектов, а также эффектов, связанных со скачком через активационный барьер.

Следует заметить, что при такого рода исследованиях молекулярных кристаллов особенно важно измерения проводить на данном материале комплексным способом и разными методами. Метод неупругого рассеяния нейтронов следует применять совместно с другими не менее важными методами: ядерным магнитным резонансом, инфракрасным поглощением, рамановским рассеянием, калориметрическим и измерением частотной зависимости диэлектрической постоянной в широком диапазоне.

ЛИТЕРАТУРА

1. R y b i c k i K. Диссертация. Rev. IFJ, No 694/PH, 1969.
2. P a w l e y G. S. Trans. Farad. Soc.: Faraday Discussion, Oxford, 1969.
3. K i t a i g o r o d s k i j A. I. J. Chim. Phys., 1966, 63, 6.
4. L u t y T. e. a. Report IFJ, No. 724/PL, 1971.

5. Van Kranendonk J., Karl G. *Rev. Mod. Phys.*, 1968, **40**, 531.
 6. Gush H. P. e. a. *Can. J. Phys.*, 1960, **38**, 176.
 7. Stiller H., Hautecler S. IAEA Symposium at Chalk River, V. II, Vienna, 1963, p. 281.
 8. Davies P. R. *Trans. Farad. Soc. Faraday Discussion*, Oxford, 1969.
 9. Janik J. A., Janik J. M., Mayer J. *Physica Status Solidi*, 1971, **44**, 437.
 10. Homma S., Okada K., Matsuda H. *Progr. Theor. Phys.*, 1967, **38**, 767.
 11. Silvera I. F., Hardy W. N., McTague J. *Trans. Farad. Soc.; Faraday Discussion*, Oxford, 1969.
 12. Lechner F. E. e. a. *Chem. Phys. Lettr.*, 1969, **4**, 444.
-