535.338(049.3)

# КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

**Califano S., Schettino V. Neto N.** Lattice Dynamics of Molecular Crystals/Ed. G. Berthier, J. S. Dwar, H. Fischer, K. Fukui, G. G. Hall, H. Hartmann, H. H. Jaffe, J. Jortner, W. Kutzelnigg, K. Ruedenberg, E. Scrocco.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1981.—309 p.— (Lecture Notes in Chemistry. V. 26)

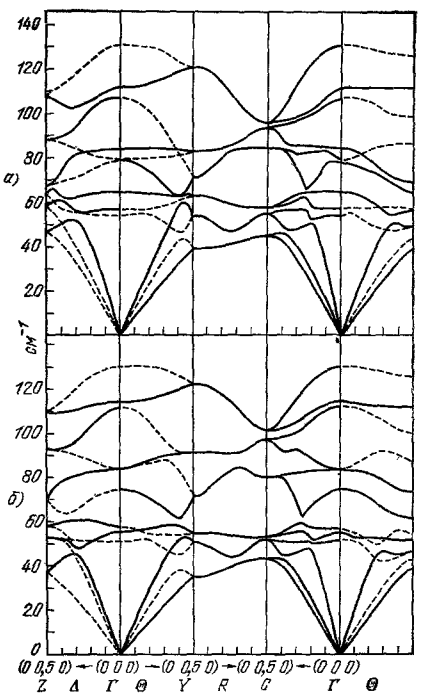
Динамическая теория колебаний кристаллических решеток была сформулирована еще в начале этого столетия, и современный читатель с этой теорией может познакомиться, используя, например, известные монографии Борна и Хуанга, Пайерлса, Марадудина и многих других авторов. Однако колебания атомов в молекулярных кристаллах, где отдельные молекулы в значительной мере сохраняют свою индивидуальность, обладают рядом особенностей, которые позволяют выделить эти кристаллы в особую группу и обсуждать их колебательные спектры с использованием некоторых специальных методов и аппроксимаций. В такого рода кристаллах энергия связи электронов и ядер внутри молекулы значительно выше энергии межмолекулярного взаимодействия. Поэтому окружение молекулы сравнительно слабо влияет на спектр ее высокочастотных внутримолекулярных колебаний ($\Omega \gg \omega_D$, $\omega_D$ — дебаевская частота), позволяя при изучении их свойств использовать обычные методы теории возмущений. В то же время, когда речь идет о низкочастотных колебаниях решетки ($\Omega \lesssim \omega_D$), межмолекулярное взаимодействие оказывает решающее влияние и его приходится учитывать точно. Сказанное, конечно, хорошо известно и всегда принимается во внимание при анализе как колебательных, так и электронных спектров молекулярных кристаллов. Тем не менее упомянутые качественные соображения ныне оказываются недостаточными и неадекватными огромному массиву ценных экспериментальных данных о колебательных спектрах молекулярных кристаллов, полученных в течение последних двадцати лет методами оптической и, в особенности, нейтронной спектроскопии. Это обстоятельство стимулировало развитие методов расчета спектров молекулярных кристаллов, и рецензируемая книга как раз и содержит последовательное, ясное и достаточно подробное изложение полученных при этом теоретических результатов.

В книге шесть глав. Первые три из них («Динамика решетки», «Симметрия», «Межмолекулярные потенциалы») посвящены теории колебаний атомов молекулярного кристалла в гармоническом приближении. В первой главе записываются уравнения движений ядер в декартовых координатах, обсуждаются особенности кривых дисперсии, вводятся молекулярные координаты и с их помощью записываются уравнения движения. Во второй главе довольно удачно излагаются основы теории пространственных групп, обсуждаются особенности неприводимых представлений группы трансляций и пространственных групп, обращение времени, симметрия динамической матрицы, классификация свойств симметрии колебательных состояний и правила отбора. Основной проблемой динамики молекулярного кристалла является необходимость выразить динамическую матрицу через внутримолекулярные координаты и координаты, описывающие относительные ориентации и положения молекул в кристалле. В третьей главе, посвященной этой проблеме, потенциальная энергия взаимодействия атомов друг с другом, когда эти атомы принадлежат одной и той же молекуле, выражается через внутримолекулярные координаты таким же образом, как это имеет место для изолированной молекулы. Для расчета потенциала межмолекулярного взаимодействия столь простая и более или менее однозначная процедура отсутствует. Авторы подробно обсуждают имеющиеся здесь некоторые предложения и результаты. Последний параграф этой главы иллюстрирует на ряде примеров возможности теории. Наибольшее впечатление производит сопоставление (см. рисунок) экспериментальных результатов исследования колебательных спектров дейтерированного нафталина — $d_8$, которые были получены в 1980 г. в группе Бруно Дорнера (Гренобль, Институт Лауэ — Ланжевена) (рис. *а*), с результатами расчетов (рис. *б*), которые были опубликованы в том же году группой одного из авторов книги — С. Калифано (Институт химической физики, Флоренция, Италия).

Пятая и шестая главы книги посвящены эффектам ангармонизма в спектрах молекулярных кристаллов. Теория, развитая в гармоническом приближении, позволяет построить интерпретацию основных черт спектров, полученных методами ИК-спектроскопии, методами комбинационного рассеяния света и нейтронной спектроскопии во всех тех случаях, когда ангармонизм может считаться слабым, а температура кристалла достаточно низка. В то же время даже при низких температурах в спектрах

молекулярных кристаллах наблюдаются иногда особенности, которые требуют более последовательного учета ангармонизма. Чисто условно можно говорить об эффектах слабого ангармонизма, когда фонон-фононное взаимодействие может быть учтено в рамках той или иной теории возмущений, и об эффектах сильного ангармонизма, когда по крайней мере часть ангармонизма должна быть учтена точно.

К эффектам слабого ангармонизма можно отнести сдвиги частот, появление конечного времени жизни (ширины уровня) фонона, также, например, многофононные оптические переходы, сопровождающиеся рождением или уничтожением двух, трех или более фононов. Все эти эффекты давно известны (см., например, цитированную книгу Борна и Хуанга) и в последние годы лишь стали более изощренными и удобными теоретические методы их учета. В частности, в четвертой главе излагается так называемый метод самосогласованных фононов, первоначально развитый для квантовых кристаллов типа твердого He. В рамках этого метода гамильтониан ядер кристалла, в котором полностью учтен ангармонизм, заменяется некоторым эффективным гармоническим гамильтонианом. В дальнейшем динамическая матрица в этом эффективном гамильтониане определяется таким образом, чтобы сдвиги частот самосогласованных фононов, т. е. фононов, отвечающих эффективному гамильтониану и обусловленные его отличием от точного гамильтониана, в первом приближении теории возмущений обращались в нуль. В этой же главе излагается применительно к решетке метод температурных функций Грина и затем для кристаллов $N_2$ и $NH_3$ приводятся результаты учета ангармонизма, выполненные различными методами.




Ангармонизм в колебательных спектрах кристаллов следует считать сильным в тех случаях, когда его учет приводит к образованию связанных друг с другом квазичастиц (бифононов или более крупных комплексов). В течение последних десяти лет бифононы были обнаружены во многих кристаллах как в ИК спектрах, так и в спектрах комбинационного рассеяния света на поляритонах. Их теории и вообще теории двухфононных спектров молекулярных кристаллов посвящена глава 5 книги. В этой главе на целом ряде примеров (для кристаллов $CO_2$, $N_2O$, $SF_6$) демонстрируется обусловленная ангармонизмом сильная перенормировка плотности состояний двухфононных спектров и наличие бифононных пиков. К сожалению, авторы книги, по-видимому, не знакомы с результатами экспериментов, выполненных в Советском Союзе (в ИСАН СССР (Б. Маврин, Х. Стерин), в ФИАН СССР (В. Горелик, Ю. Поливанов, М. Сущинский), в МГУ (А. Пенин), в ЛГУ (М. Белоусов)) и это обстоятельство сделало проведенное авторами обсуждение экспериментальных данных несколько неполным (см. в этой связи, например, обзор Ю. Н. Поливанова: УФН, 1980, т. 126, с. 185).

Заключительная, шестая глава книги посвящена теории интенсивностей колебательных спектров. Проблема эта стара, однако по-прежнему сохраняет свое значение. Интерес к ней обусловлен сильным влиянием агрегатного состояния вещества на распределение интенсивностей в колебательных спектрах даже в тех случаях, когда частотные сдвиги, например, при переходе газ — кристалл, ничтожно малы. Интенсивности отдельных линий при этом иногда изменяются в 2—3 раза, и это обстоятельство может быть обусловлено как эффектами смешивания (перенормировки) нормальных координат молекулы и (или) ее электронных состояний, возникающего под влиянием межмолекулярного взаимодействия. В данной главе все эти эффекты подробно обсуждаются, проведенные же численные расчеты позволяют судить о возможностях теории.

Заканчивая на этом рассказ о рецензируемой книге, подчеркнем, что она читается с большим интересом. Она безусловно будет полезной как физикам, так и химикам, занимающимся в той или иной степени колебательной спектроскопией.

*В. М. Агранович*