ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Том XVIII, выпуск 3 Март 1973 г.

УДК 535.375

В. Б. Немцов

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ МАЛЫХ ЧАСТОТ И АСИММЕТРИЯ ТЕНЗОРА НАПРЯЖЕНИЙ

Развитие исследований по теории сред с внутренними и вращательными степенями свободы вызывает необходимость выявления физических явлений, в которых обнаруживаются особенности указанных сред.

Для систем с вращательными степенями свободы характерна асимметрия тензора напряжений. Ниже показано, что асимметрия тензора напряжений непосредственно отражается в спектрах комбинационного рассеяния малых частот, открытых авторами работы [1], определяя собой предельные оптические частоты. Согласно известным представлениям (см., например, [2]), эти частоты и проявляются в спектрах комбинационного рассеяния кристаллов. Тем самым теория упругой асимметричной среды предоставляет новую возможность расчета и более полной интерпретации предельных оптических частот.

В отличие от работ [3], где молекулярные кристаллы рассматриваются в рамках борновской модели, теория асимметричных сред использует континуальное представление систем с вращательными степенями свободы. Последовательная континуализация осуществляется методами статистической механики [4—8].

Кинематика характеризуется независимыми полями малых смещений и углов поворота частиц среды. Уравнения движения получаются с помощью законов сохранения импульса и собственного момента импульса

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \tau_{ik}}{\partial x_k}; \quad j_{ik} \frac{\partial^2 \varphi_k}{\partial t^2} = \frac{\partial \pi_{ik}}{\partial x_k} + e_{imn}\tau_{nm}. \tag{1}$$

Здесь u_i, φ_k — векторы малых смещения и угла поворота частицы среды; ρ — массовая плотность; j_{ik} — плотность моментов инерции; τ_{ik} и π_{ik} — несимметричные тензоры обычных и моментных напряжений.

Уравнения (1) дополняются законом Гука, связывающим напряжения и тензоры деформации, $\varepsilon_{ik} = \partial u_i/\partial x_k - e_{mki}\varphi_m$, $\gamma_{ik} = \partial \varphi_i/\partial x_k$. Для центросимметричных кристаллов закон Гука определяется соотношениями

$$\tau_{ik} = A_{ikmn}\varepsilon_{mn}, \quad \pi_{ik} = D_{ikmn}\gamma_{mn}. \tag{2}$$

Статистическая теория равновесных упругих свойств асимметричной среды [8] позволяет провести вычисление модулей упругости A_{ikmn} и D_{ikmn} по параметрам межмолекулярного взаимодействия.

Используя (1) и (2) и выражения для тензоров деформации, получим уравнения для полей векторов u_i и φ_i:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = A_{ikmn} \frac{\partial^2 u_m}{\partial x_k \partial x_n} - A_{ikmn} e_{qnm} \frac{\partial \varphi_q}{\partial x_k}, \tag{3}$$

$$j_{ik}\frac{\partial^2\varphi_k}{\partial t^2}=D_{ikmn}\frac{\partial^2\varphi_m}{\partial x_k\partial x_n}+e_{imn}e_{qrl}A_{nmlr}\varphi_q.$$

Отыскивая решение уравнений (3) в виде плоской монохроматической волны с частотой ω и волновым вектором $\mathbf{k}$

$$u_p=u_p^0e^{i(\mathbf{kr}-\omega t)},\quad \varphi_p=\varphi_p^0e^{i(\mathbf{kr}-\omega t)},$$

найдем

$$\rho\omega^2u_p=A_{plmn}k_lk_nu_m-iA_{plmn}e_{qnm}k_l\varphi_q, \tag{4}$$

$$j_{pl}\omega^2\varphi_l=D_{plmn}k_lk_n\varphi_m+e_{pmn}e_{qrl}A_{nmlr}\varphi_q.$$

Равенства (4) приводят к дисперсионному уравнению шестой степени относительно ω. Его решения группируются в шесть ветвей ω_s ($s=1,\ 2,\ \ldots$ $\ldots,\ 6$). Три из них являются акустическими, так как $\omega_s(k)\to 0$ ($s=1$, 2, 3) при $k\to 0$.

Существенная особенность дисперсионного уравнения состоит в том, что три ветви ($s=4$, 5, 6) являются оптическими. Для них частоты ω_s имеют при $k\to 0$ конечные значения.

Предельные длинноволновые значения оптических частот получаются и в борновской модели молекулярного кристалла, учитывающей ориентационные колебания [3]. Важное значение имеет тот факт, что указанные частоты в борновской модели кристалла и в континуальном подходе теории асимметричной среды совпадают, как и должно быть в длинноволновом пределе.

Полагая в (4) $k=0$ и исключая φ_q, получим уравнение третьей степени для предельных оптических частот (равенство нулю определителя)

$$|j_{pq}\omega^2-e_{pmn}e_{qrl}A_{nmlr}|=0. \tag{5}$$

Это уравнение имеет три корня, что соответствует рассматриваемому случаю элементарной ячейки, содержащей одну молекулу. Предельные частоты в уравнении (5) определяются модулями упругости, входящими в антисимметричную часть тензора обычных напряжений.

Таким образом, спектры комбинационного рассеяния малых частот являются экспериментальным доказательством асимметрии тензора напряжений. Асимметрия тензора напряжений является следствием нецентральности межмолекулярных сил [5]. Это непосредственно и проявляется в спектрах комбинационного рассеяния малых частот.

Несомненно, что новая интерпретация частот комбинационного рассеяния окажется полезной как для теории асимметричных сред, так и для теории комбинационного рассеяния света в молекулярных кристаллах.

Оценим в заключение порядок величины дополнительных модулей упругости, характеризующих асимметрию тензора напряжений. Для этого используем экспериментальные значения частот комбинационного рассеяния кристалла гексаметилбензола. Согласно [9], частоты $\nu_1=53$ *см*$^{-1}$, $\nu_2=95$ *см*$^{-1}$. Плотность числа частиц для гексаметилбензола, рассчитанная по кристаллографическим данным [10], имеет значение $n=3{,}85\cdot10^{21}$ *см*$^{-3}$, момент инерции молекулы по порядку величины $I\sim10^{-37}$ *гсм*^{2}. Тогда порядок модуля упругости $A\sim In\omega^2=10^{10}$ *дин/см*^{2}.

Статистическая теория дает тот же порядок величины для дополнительных равновесных модулей упругости, так как, согласно [8], выражения для равновесных модулей упругости в гармоническом приближении совпадают с точностью до пренебрежимо малых кинетических членов с выражениями для предельных высокочастотных модулей упругости [7]. Для последних же модулей упругости в работе [11] были получены расчетные формулы, из которых и следует указанная оценка.

Литература

1. Е. Ф. Гросс, М. Ф. Вукс. Nature, **135**, 100, 431, 1935.
2. М. М. Сущинский. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М., «Наука», 1969.
3. А. И. Ансельм, Н. Н. Порфирьева. ЖЭТФ, **19**, 438, 1949; Н. Н. Порфирьева. ЖЭТФ, **19**, 692, 1949.
4. Л. А. Покровский. ДАН СССР, **177**, 1054, 1967.
5. В. Б. Немцов, Л. А. Ротт, В. С. Вихренко. ДАН БССР, **13**, 30, 1969.
6. V. B. Nemtsov, V. S. Vikhrenko, E. T. Brook-Levinson, L. A. Rott. Phys. Lett., **34A**, 105, 1971.
7. В. Б. Немцов. ПММ, **35**, 411, 1971.
8. В. Б. Немцов. Тепло- и массоперенос, т. 3. Минск, 1972.
9. Е. Ф. Гросс, А. И. Раскин. ДАН СССР, **24**, 125, 1939.
10. А. И. Китайгородский. Органическая кристаллохимия. М., Изд. АН СССР, 1955.
11. Э. Т. Брук-Левинсон, В. С. Вихренко, В. Б. Немцов. Изв. АН БССР, сер. физ.-мат. наук, **4**, 129, 1971.

Поступило в редакцию 24 апреля 1972 г.