

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКУСТИЧЕСКИХ И УПРУГИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ И ПОЛИКРИСТАЛЛОВ

*А.Л. Игнешева, В.В. Литвиненко, студенты гр. 10730, Э.Г. Соболева, к.ф.-м.н., доц.
Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского
Томского политехнического университета
652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26, тел. (38451) 64432
E-mail: sobolevaeno@mail.ru*

Вопросы теории распространения упругих волн в кристаллах разработаны достаточно широко и обсуждались неоднократно [1-7]. Характеристики распространения высокочастотных упругих волн в твердых телах определяются путем нахождения зависимости скорости и затухания ультразвука от тех или иных переменных, представляющих интерес для данных исследований. В отличие от электромагнитного спектра, в котором единственной чистой модой является поперечная волна, упругий спектр в качестве чистых мод включает как поперечные, так и продольные волны, не говоря уже о более сложных типах.

В основе классической теории упругости лежит предположение о линейной зависимости между прикладываемым к телу напряжением и вызываемой этим напряжением деформацией. В случае анизотропных сред (монокристаллов, текстур) линейная зависимость между компонентами тензоров напряжения и деформации выражается обобщенным законом Гука [3]:

$$u_{ij} = s_{ijkl} \cdot \sigma_{kl} \quad \text{или} \quad \sigma_{ij} = c_{ijkl} \cdot u_{kl}, \quad (1)$$

где u_{ij} – компоненты тензора напряжения, σ_{ij} – компоненты тензора деформации, s_{ijkl} – постоянные податливости, c_{ijkl} – постоянные жесткости, а i, j, k, ℓ – числовые индексы, принимающие значения 1, 2 и 3.

В матричной форме закон Гука имеет вид:

$$u_i = s_{ij} \sigma_j \quad \text{и} \quad \sigma_i = c_{ij} u_j, \quad \text{где } i, j = \overline{1, 6}. \quad (2)$$

Число независимых постоянных жесткости (постоянных податливости) кристаллических твердых тел зависит от строения их элементарных решеток [2]. Для триклинных кристаллов с наименьшей симметрией решетки их число равно 21, для высокосимметричных кубических кристаллов – 3. В последнем случае упругость решетки описывается константами c_{11}, c_{12}, c_{44} , образующими матрицу:

$$\begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{vmatrix} \quad (3)$$

Для кристаллов с ромбической решеткой число независимых постоянных жесткости (постоянные податливости) 9 – $c_{11}, c_{22}, c_{33}, c_{44}, c_{55}, c_{66}, c_{12}, c_{13}, c_{23}$ – и они образуют матрицу:

$$\begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{vmatrix} \quad (4)$$

Расчетные соотношения для c_{ij} в этом случае имеют вид:

$$\begin{aligned} \rho v_{L[100]}^2 &= c_{11}, & \rho v_{L[110]}^2 &= \frac{1}{2}(c_{11} + c_{12} + 2c_{44}), & \rho v_{t[100]}^2 &= c_{44}, \\ \rho v_{L[111]}^2 &= \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}), & \rho v_{t[111]}^2 &= \frac{1}{3}(c_{11} + c_{44} - c_{12}), \\ \rho v_{t[110]}^2 &= \frac{1}{2}c_{44} \quad (\text{волна поляризована в направлении } \langle 00\bar{1} \rangle), \end{aligned}$$

$$\rho v_{t_{[110]}}^2 = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \quad (\text{волна поляризована в направлении } \langle 1\bar{1}0 \rangle), \quad (5)$$

где ρ – плотность кристалла, v_L – скорость продольных упругих волн в «неограниченной» среде (объемная скорость звука), v_t – скорость поперечных упругих волн, а индексы в квадратных скобках означают направление распространения волны.

Таким образом, согласно (5) для определения c_{ij} монокристалла кубической симметрии необходимо измерить либо скорости распространения волны одного типа в трех кристаллографических направлениях, либо скорости распространения волн обоих типов в двух направлениях.

Постоянные жесткости c_{ij} и постоянные податливости s_{ij} кубических кристаллов связаны формулами:

$$c_{11} = \frac{s_{11} + s_{12}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})}, \quad c_{12} = -\frac{s_{12}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})}, \quad c_{44} = \frac{1}{s_{44}}. \quad (6)$$

$$s_{11} = \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}, \quad s_{12} = -\frac{c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}, \quad s_{44} = \frac{1}{c_{44}}. \quad (7)$$

При выполнении определенных условий между постоянными жесткости имеют место соотношения, впервые установленные Коши [1]. В случае кристаллов кубической симметрии они сводятся к равенству $c_{12} = c_{44}$ и требуют, чтобы силы взаимодействия были центральными, каждый атом в решетке должен являться центром симметрии и отсутствовали напряжения в кристалле. В ионных кристаллах электрическое взаимодействие ионов является преобладающим типом взаимодействия, и, кроме того, электростатические силы по своей природе центральные. Поэтому неудивительно, что соотношение Коши довольно хорошо выполняется для щелочно - галоидных кристаллов.

В изотропном твердом теле упругие характеристики не должны зависеть от направления и соотношение между деформацией и напряжением для него записывается в виде [3]:

$$\sigma_{ij} = \lambda \delta_{ij} u_{kk} + 2\mu u_{ij}, \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j, \\ 0, & i \neq j, \end{cases} \quad (8)$$

где величины λ и μ называют постоянными Ламе; они полностью характеризуют упругие свойства изотропного твердого тела и определяются из соотношений

$$v_L = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}} \quad \text{и} \quad v_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}. \quad (9)$$

Однако для практических целей были введены упругие модули, которые связаны с постоянными Ламе следующим образом:

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu}, \quad G = \mu, \quad \sigma = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}. \quad (10)$$

При использовании упругих модулей связь со скоростями звука имеет вид:

$$v_L^2 = \frac{E(1 - \sigma)}{\rho(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)}, \quad v_t^2 = \frac{E}{2\rho(1 + \sigma)}, \quad v_t^2 = \frac{G}{\rho}, \quad v_t^2 = \frac{E}{\rho},$$

$$v_L^2 = \frac{K + 4/3G}{\rho}, \quad \sigma = \frac{v_L^2 - 2v_t^2}{2(v_L^2 - v_t^2)}. \quad (11)$$

Здесь v_t скорость распространения продольных упругих волн в стержне («стержневая» скорость звука).

Величины E , G , K , χ , σ связаны друг с другом соотношениями

$$\frac{E}{2G} = 1 + \sigma, \quad K = \frac{1}{\chi} = \frac{E}{3(1 - 2\sigma)}, \quad (12)$$

так что достаточно знать любые две из них, чтобы определить остальные.

Распространение акустических объемных волн в кристалле с достаточной точностью можно считать адиабатическим вплоть до гиперзвуковых частот [2]. Вследствие этого постоянные жесткости монокристаллов и упругие модули поликристаллов, определяемые соответственно по соотношениям (5) и (10), (11) в динамических ультразвуковых экспериментах, являются адиабатическими.

Величина скорости звука в твердых телах зависит от ряда внешних факторов, из которых наибольший интерес представляет температурное воздействие. Обычно при понижении температуры

наблюдается монотонное возрастание скорости звука (в монокристаллах разное по различным кристаллографическим направлениям), что связано с уменьшением амплитуд тепловых колебаний узлов кристаллической решетки [8]. Отступление от указанной выше температурной зависимости скорости звука всегда обусловлено какими-либо перестройками в кристаллической решетке. Так, при переходе из твердого состояния в жидкое наблюдается скачкообразное изменение многих свойств веществ, в том числе и скорости звука. Величина скачка скорости звука при этом зависит от микроструктуры расплавленной соли и составляет 1,2 (AlSb), 2,2 (NaCl), 3,2 (CdCl₂) и 4,0 (ZnCl₂) [9].

Дисперсия скорости звука вблизи точек фазового перехода 2-го рода рассмотрена в [10]. Предполагается, что вблизи точки фазового перехода 2-го рода (T_c) термодинамический потенциал $\Phi = \Phi(p, T, \eta)$ (p – давление, η – параметр порядка), согласно феноменологической теории фазовых переходов 2-го рода Л. Д. Ландау, может быть представлен в виде известного ряда:

$$\Phi(p, T, \eta) = \Phi_0(p, T) + A(p, T)\eta^2 + \frac{1}{2}C(p, T)\eta^4, \quad (13)$$

где $\Phi_0(p, T)$ – термодинамический потенциал симметричной (высокотемпературной) фазы, A и C – коэффициенты разложения. Зависимость дисперсии от температуры, важную при анализе экспериментальных данных по измерению скорости звука вблизи точки перехода, можно определить из формул

$$v_\infty^2 - v_0^2 = \frac{T_c}{p^2} \cdot \frac{\alpha^2}{\chi_T^2} \left(\frac{1}{C_{v_1}} - \frac{1}{C_{v_2}} \right), \quad (14)$$

где α – коэффициент теплового расширения, $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, χ_T – изотермическая сжимаемость,

$\chi_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$, $C_{v_1}, v_\infty, u, C_{v_2}, v_0$ – соответственно теплоемкости при постоянном объеме и равно-

весные скорости звука для высоко- и низкотемпературной фаз. Из формулы (14) видно, что дисперсия должна наблюдаться в той температурной области, примыкающей к точке перехода, где $C_{v_1} > C_{v_2}$.

Постоянные податливости s_{ij} могут быть определены из измерений модулей Юнга E и модулей кручения (сдвига) G цилиндрических образцов, зависимость которых от кристаллографического направления, характеризуемого направляющими косинусами $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$, задается следующими выражениями [11]:

$$\begin{aligned} 1/E &= s_{11} - 2[(s_{11} - s_{12}) - s_{44}/2](\varphi_1^2\varphi_2^2 + \varphi_2^2\varphi_3^2 + \varphi_3^2\varphi_1^2), \\ 1/G &= s_{44} + 4[(s_{11} - s_{12}) - s_{44}/2](\varphi_1^2\varphi_2^2 + \varphi_2^2\varphi_3^2 + \varphi_3^2\varphi_1^2). \end{aligned} \quad (15)$$

Из (15) следует, что

$$\begin{aligned} s_{11} &= 1/E_{[100]}, \quad s_{44} = 1/G_{[100]}, \quad s_{12} = \frac{2}{E_{[110]}} - \frac{1}{E_{[100]}} - \frac{1}{2G_{[100]}}, \\ s_{12} &= \frac{1}{E_{[110]}} + \frac{1}{2G_{[100]}} - \frac{1}{G_{[110]}}, \quad s_{12} = \frac{1}{E_{[110]}} - \frac{1}{2G_{[110]}}. \end{aligned} \quad (16)$$

Из приведенных формул видно, что погрешность определения s_{11} и s_{44} та же, что и модулей Юнга и кручения в кристаллографическом направлении [9]. Постоянная s_{12} является малой величиной, определяемой разностью больших величин. Поэтому желательно эту постоянную находить из различных выражений формулы (16). Наибольшую точность обеспечивают измерения $E_{[110]}$ и $G_{[110]}$ на одном и том же образце.

Литература.

1. Кучин В. А., Ульянов В. Л. Упругие и неупругие свойства кристаллов. М.: Энергоатомиздат, 1986. 136 с.
2. Баранский К. Н. Физическая акустика кристаллов. М.: Изд-во МГУ, 1991. 143 с.
3. Беликов Б. П., Александров К. С., Рыжова Т. В. Упругие свойства порообразующих минералов и горных пород. М.: Наука, 1970. 274 с.
4. Никаноров С. П., Кардашев Б. К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. М.: Изд-во «Наука», Гл. ред. физ.-мат. лит., 1985. 250 с.
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. 4-е изд. М.: Наука, 1987. 248 с.
6. Федоров Ф. И. Теория упругих волн в кристалла. М.: Наука, 1987. 386 с.

7. Беломестных В. Н. Физико-химическая акустика кристаллов. Томск: Изд. ТРОЦа, 1998. 183 с.
8. Сокольский Ю. М. Скорость звука в простых веществах // Ж. физ. химии. 1979. Т. 53, №9. С. 2209 – 2213. Скорость звука в неорганических солях // Ж. физ. химии. 1979. Т. 53. №9. С. 2214 – 2217. Корреляция некоторых свойств неорганических солей со скоростью звука в них // Ж. физ. химии. 1982. Т. 53. №10. С. 2469 – 2472.
9. Май Л. А. О возможности оценки эффективного заряда при помощи обобщенного цикла Габера - Борна и обобщенных уравнений энергии кристаллической решетки // Изв. АН Латв. ССР. Серия хим. 1972. №5. С. 552 – 557.
10. Кравцов В. М. О величине дисперсии звука вблизи точек фазового перехода второго рода // Акуст. ж. 1963. Т. 9. №2. С. 239 – 241.
11. Асадов Ю. Г., Насиров В. И. Исследование кинетики полиморфного $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращения в монокристаллическом нитрате калия // Кристаллография. 1972. Т. 17. №5. С. 991 – 994.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ ХИНОНОВ

О.Х. Полещук, д.х.н, проф., А.Г. Яркова, к.х.н., доцент, Е.В. Полицинский, к.п.н., доцент

Национальный исследовательский

Томский политехнический университет

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, тел. (3822)-12-34-56

E-mail: olegpoleshchuk@mail.ru

В последние годы хиноидные соединения находят все новые области практического использования: медицинские препараты, аналитические реагенты, компоненты для жидкокристаллических композиций, люминофоры, флуоресцентные метки для биохимических объектов, химикаты для сельского хозяйства [1-3]. Параллельно проводят работы, связанные с выделением, идентификацией, определением роли хинонов в живых системах [4]. Безусловно, кроме практической значимости хиноны вызывают интерес еще и потому, что их физические и химические свойства зачастую оригинальны, а иногда не имеют аналогии в других классах органических веществ.

Особый интерес в настоящее время вызывают хиноны и их производные, обладающие лекарственными свойствами. Среди хиноидных соединений известны противоопухолевые, противовирусные, противовоспалительные препараты, витамины [5, 6]. Нередко биологическая активность хинонов усиливается, если в их молекулах присутствуют гетероциклические фрагменты, поэтому актуальным является поиск путей синтеза хинонов, в молекулах которых имеется конденсированный гетероцикл.

В ряде работ показано, что хиноидные соединения, содержащие в своем составе триазольный, триазолоксидный фрагменты обладают различными видами биологической активности [7].

Целью представленной работы явилось применение метода функционала плотности с использованием различных функционалов и базисных состояний в программных пакетах GAUSSIAN и ADF к анализу электронного строения и спектральных параметров некоторых хиноидных соединений с различным числом ароматических колец.

Полная оптимизация геометрии была осуществлена методом функционала плотности B3LYP [8] по программе GAUSSIAN'98W [9]. Нами использован стандартный полноэлектронный базисный набор 6-31G(d) для всех атомов. Полученные структуры являются минимумами на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Это следует из проведенных нами расчетов частот колебаний во всех комплексах, показывающих отсутствие мнимых значений.

Достаточно хорошо известно, что качество любых квантово-химических расчетов определяется соответствием между экспериментальными и рассчитанными геометрическими параметрами молекул. Рассчитанные нами длины связей и валентные углы исследованных молекул вместе с доступными экспериментальными данными представлены в таблице 1.

Сравнение вычисленных нами геометрических параметров с экспериментальными данными показывает, что рассчитанные длины связей в основном занижены, а валентные углы завышены. Однако проведенный анализ приводит к хорошего качества корреляционным соотношениям между рассчитанными и экспериментальными длинами связей и валентными углами [10-13] для некоторых изученных молекул (Рис.1, 2):

$$R^{\text{эксп.}} = -0.04 + 1.03 R^{\text{расч.}} \quad (r = 0.996; s = 0.02; n = 22) \quad (1)$$