

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЗАРЯДОВ С РЕШЕТКОЙ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИОКРИСТАЛЛОВ

В.А. Лыках¹, Е.С. Сыркин²

¹Национальный Технический Университет "Харьковский политехнический институт"
61002, Харьков, ул. Фрунзе, 21

²Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
61103, Харьков, пр. Ленина, 47

В молекулярных криокристаллах теоретически исследовано взаимодействие заряженного центра с молекулами, имеющими ротационные степени свободы. Введен параметр G - отношение амплитуд анизотропных частей для энергий взаимодействия молекулы с электрическим и с молекулярным полем. Найдены энергия молекул и их положение равновесия во всем диапазоне изменения параметра G . Показано, что для одного типа ближайших соседей реализуется плавный поворот молекул с ростом $|G|$, а для другого типа - свободное вращение молекул ($G=1$) и их опрокидывание ($G>1$).

Ключевые слова: криокристалл, молекула в электрическом поле, свободное вращение молекул.

Введение

Условия локализации заряженных частиц и образования поляронов важны при описании носителей в неметаллах [1], переходов металл-диэлектрик [2]. Проблема полярона большого радиуса, как носителя заряда в окружении деформированной им решетки, поставлена и решена Пекаром [3] в полупроводниках. Наличие дополнительных степеней свободы приводит к новым типам взаимодействия носитель-решетка. Вблизи структурного перехода возникают флуктуоны [4]; в магнитном полупроводнике - ферроне в антиферромагнитной матрице [5]; в сегнетоэлектриках - сегнетоэлектрический полярон в антисегнетоэлектрической матрице [6] или сегнетомагнитный полярон в сегнетомагнетиках [7].

Молекулярные криокристаллы N_2 , N_2O , CO , CO_2 имеют новую ротационную степень свободы молекул и достаточно простые структуру и взаимодействия [8, 9]. Наличие носителей заметно влияет на их физические свойства: эксперимент [10, 11] обнаружил падение проводимости на порядки, предположено образование поляронов малого радиуса, обусловленных вращательными степенями свободы.

Настоящая работа основывается на экспериментальном факте [10, 11] образо-

вания поляронов малого радиуса в молекулярном криокристалле и теоретически исследует взаимодействие локализованного носителя (электрона, дырки, мюона) с ближайшим окружением. Основное внимание уделяется вкладу в образовании малого полярона ротационных степеней свободы, дополнительных к трансляционным [1-3, 12]. Этот вклад выделен в органических кристаллах [13], но большие размеры их молекул допускают лишь малые повороты. Отличие молекулярных криокристаллов в относительной легкости вращения молекул, их полной переориентации. Локализованные состояния у примесных центров (молекула с другим средством к электрону) существуют в гораздо более широкой области. Квантовое либронное или самосогласованное приближение при конечных температурах [8, 9] наталкиваются на принципиальную трудность. При больших поворотах происходит не просто смещение квантовых уровней молекулы, а изменение систематики уровней вследствие изменения топологии потенциала. Поляроны в квантовом кристалле H_2 рассмотрены теоретически в работе [14].

1. Гамильтониан системы

Гамильтониан системы имеет вид [1]:

$$H = H_e + H_l + H_{el}. \quad (1)$$

Здесь H_e - кинетическая энергия носителя, H_l - энергия взаимодействия (изотропного и анизотропного) молекул, H_{el} - энергия взаимодействия заряд-решетка. Величина $H_{el}=W_{el}+W_q$ определяется при поляронном искажении решетки энергией W_{el} взаимодействия молекул окружения с электростатическим полем заряда и энергией квантового уровня носителя над дном ямы W_q в потенциале автолокализации [1].

$$U_{qq} = \frac{3Q^2}{4R^5} [1 - 5(\vec{\omega}_1 \vec{n})^2 - 5(\vec{\omega}_2 \vec{n})^2 + 2(\vec{\omega}_1 \vec{\omega}_2)^2 + 35(\vec{\omega}_1 \vec{n})^2 (\vec{\omega}_2 \vec{n})^2 - 20(\vec{\omega}_1 \vec{n})(\vec{\omega}_2 \vec{n})(\vec{\omega}_1 \vec{\omega}_2)]; \quad (3)$$

где Q - квадрупольный момент молекулы, R - расстояние между центрами, \mathbf{n} (соединяет центры молекул) и $\boldsymbol{\omega}$ (ось молекулы) - единичные векторы.

При локализации носителя заряда q на одной молекуле взаимодействие с решеткой определяется создаваемым им в точке \mathbf{R} электрическим потенциалом [1, 2]. Разложим его по вкладам моментов [15]:

$$\phi(\vec{R}) = \phi^{(0)}(\vec{R}) + \phi^{(1)}(\vec{R}) + \phi^{(2)}(\vec{R}). \quad (4)$$

Здесь $\phi^{(0)}(\mathbf{R})=q/R$ - вклад эффективного точечного заряда q в центре заряженного облака. Для центрально-симметричных молекул $\phi^{(1)}(\mathbf{R})=0$. Вклад квадрупольного момента носителя $Q_c \sim q$ на молекуле мал: $\phi^{(2)}(\mathbf{R}) \sim Q_c/R^3$ (оценки $Q_c/Q \sim (\sum Z_e)^{-1} \ll 1$, где $\sum Z_e$ - полное число электронов молекулы).

Энергия W_{el} взаимодействия молекул окружения с полем носителя:

$$W_{el} = \sum (W_{Es}^i + W_{Eind}^i + W_{Qq}^i), \quad (5)$$

где энергия взаимодействия поля с собственным дипольным моментом молекулы $W_{Es}^i=0$ для центрально-симметричных молекул [15, 16]. Энергии взаимодействия с индуцированным

Энергия взаимодействия молекул в кристалле H_l определяется таким образом:

$$H_l = U_{qq} + U_{qd} + U_{dd} + U_{dd,dd} + U_r, \quad (2)$$

где вклады электростатического взаимодействия (квадруполь-квадрупольное U_{qq} , диполь-квадрупольное U_{dq} , диполь-дипольное U_{dd}), и наибольшие вклады во втором порядке теории возмущений (дисперсионное $U_{dd,dd}$ и валентное U_r) взаимодействия [8,9]. $U_{dd,dd}$ и U_r имеют ту же структуру, что и U_{qq} .

дипольным W_{Eind}^i [15, 16] и собственным квадрупольным моментом W_{Qq}^i :

$$W_{Eind} = -\frac{1}{2} E^2 [(\alpha_1 - \alpha_2)(\vec{\omega} \vec{n})^2 + \alpha_2]. \quad (6)$$

$$W_{Qq} = q\phi_Q = \frac{Qq}{4R^3} [3(\vec{\omega} \vec{n})^2 - 1]. \quad (7)$$

где α_1, α_2 - поляризуемости молекул вдоль оси и перпендикулярно ей, $E \approx q/R^2$ - напряженность. Знак взаимодействия определяется взаимной ориентацией векторов \mathbf{n} , $\boldsymbol{\omega}$ и знаками q, Q .

2. Конфигурации групп молекул

Молекулярные кристаллы N_2, CO, CO_2 и др. имеют фазу с ГЦК Ра3 решеткой. При $T=0$ оси молекул упорядочены вдоль четырех пространственных диагоналей куба [8,9]. Единичный вектор $\boldsymbol{\Omega}$ оси молекулы имеет составляющие $\{\pm 1, \pm 1, \pm 1\} \sqrt{3}$ относительно осей решетки, скобки {...} означают разные комбинации знаков. Таких направлений 8, но $\boldsymbol{\Omega}$ и $-\boldsymbol{\Omega}$ эквивалентны. Разориентацию описывают единичным вектором $\boldsymbol{\omega}$ в локальных сферических координатах (r, φ, θ) с полярной

осью Oz_{loc} , совпадающей с равновесной осью Ω

$$\vec{\omega}_{loc} = (\cos\phi\sin\theta; \sin\phi\sin\theta; \cos\theta). \quad (8)$$

Ограничимся взаимодействием между локализованным зарядом и ближайшими соседями. В кластере из 13 молекул центральная молекула с зарядом имеет индекс 0, и $\Omega_0=(1,1,1)/\sqrt{3} \rightarrow \omega_0$. Пусть ось Ox_{loc} лежит в одной плоскости с Oz и Oz_{loc} . Совместим поворотом вокруг Oy_{loc} оси Oz и Oz_{loc} ; вторым - вокруг $Oz - Ox$ Oy и Ox_{loc} , Oy_{loc} . Тогда в координатах осей кристалла:

$$\begin{aligned} \omega_{0x} &= [\sqrt{2}\cos(\phi - \frac{2}{3}\pi)\sin\theta + \cos\theta] / \sqrt{3}; \\ \omega_{0y} &= [\sqrt{2}\cos(\phi + \frac{2}{3}\pi)\sin\theta + \cos\theta] / \sqrt{3}; \\ \omega_{0z} &= [\sqrt{2}\cos\phi\sin\theta + \cos\theta] / \sqrt{3}. \end{aligned} \quad (9)$$

Для соседних молекул одна из проекций Ω_i на ось отрицательна (зеркальное отражение Ω_0 относительно плоскости, перпендикулярной к оси). Будем искать проекции ω_i на Ox , Oy , Oz как зеркальное отражение в той же плоскости:

$$\Omega_1=(-1,1,1)/\sqrt{3} \rightarrow \omega = (-\omega_x, \omega_y, \omega_z);$$

$$\Omega_2=(1,-1,1)/\sqrt{3} \rightarrow \omega = (\omega_x, -\omega_y, \omega_z);$$

$$\Omega_3=(1,1,-1)/\sqrt{3} \rightarrow \omega = (\omega_x, \omega_y, -\omega_z);$$

где проекции вектора ω_0 берутся из (9).

Наличие центра инверсии и оси третьего порядка, совпадающей с осью центральной молекулы, позволяет разбить молекулы окружения на три группы. Эта симметрия учтена в записи векторов n_i и ω_i в табл. 1 и ее наличие обуславливает одинаковую геометрию относительного расположения векторов Ω_0 , n_i и ω_i в группах 1, 3 или 2. При $T=0$ центрально-симметричное поле эффективного заряда и осесимметричное поле квадруполь не нарушают эти элементы симметрии. Но под их воздействием разделяются на две

подсистемы молекулы гр. 2. При $T \neq 0$ или в квантовом случае элементы симметрии сохраняются для средних значений.

При нахождении потенциала решетки, действующего на квадруполь, необходимо просуммировать взаимодействия по ближайшим соседям. В однородном случае в пренебрежении кристаллическим полем самосогласованная потенциальная энергия молекулярного кристалла [8] при $T=0$:

$$\begin{aligned} W_l(\theta) &= U_{is} - U_a \cos^2 \theta; \\ U_{is} &= U_0; \quad U_a = \frac{3}{2} U_0. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь U_{is} – изотропная часть и U_a – амплитуда анизотропной части,

$$U_0 = 19 \frac{Q^2}{R^5} - 40\epsilon k^2 \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 + 51072\epsilon \frac{\sigma^{12} d^4}{R^{16}}, \quad (11)$$

где $k=(\alpha_1-\alpha_2)/3\alpha$ – анизотропия поляризуемости, $\alpha=(\alpha_1+2\alpha_2)/3$ – средняя поляризуемость молекул; ϵ , σ – параметры потенциала Леннарда-Джонса.

На рис. 1 приведено абсолютное значение анизотропной части энергии взаимодействия молекул; наиболее выгодные ориентации молекул $\theta=\pi/2$ соответствуют полюсам каждой из фигур.

Энергию взаимодействия молекулы с электрическим полем заряда, помещенного на соседе (6, 7), и по аналогии с молекулярным полем (10) запишем в виде:

$$\begin{aligned} W_E(\Theta) &= V_{is} - V_a \cos^2 \Theta = V_{is} - V_a (\vec{\omega}_0 \vec{n}_i)^2; \\ V_{is} &= -\frac{1}{2} \alpha_2 E^2 - \frac{Qq}{4R^3}, \\ V_a &= \frac{1}{2} E^2 (\alpha_1 - \alpha_2) - 3 \frac{Qq}{4R^3}, \end{aligned} \quad (11)$$

где V_{is} – изотропная часть и V_a – амплитуда анизотропной части взаимодействия носителя с молекулой, Θ – угол между осью молекулы и напряженностью.

Таблиця 1

Элементы межмолекулярного взаимодействия для подвижной центральной молекулы ω_0 , с равновесной ориентацией $\Omega_0 || (111)$. Ближайшие соседи n_i, Ω_i неподвижны в решетке ГЦК (Ра3). В последнем столбце указана группа молекул. Для групп 1 и 3 векторы $n_i, \Omega_i = 0$ перпендикулярны. Значение параметра $P^2 = 2/3$

\bar{n}_i	$\bar{\Omega}_i$	$\bar{\omega}_0 \bar{n}_i$	$\bar{\Omega}_0 \bar{n}_i$	Γ
$\frac{(1,1,0)}{\sqrt{2}}$	$\frac{(\bar{1},1,1)}{\sqrt{3}}$	$\frac{\omega_{0x} + \omega_{0y}}{\sqrt{2}}$	P	1
$\frac{(1,0,1)}{\sqrt{2}}$	$\frac{(1,1,\bar{1})}{\sqrt{3}}$	$\frac{\omega_{0x} + \omega_{0z}}{\sqrt{2}}$	P	1
$\frac{(0,1,1)}{\sqrt{2}}$	$\frac{(1,\bar{1},1)}{\sqrt{3}}$	$\frac{\omega_{0y} + \omega_{0z}}{\sqrt{2}}$	P	1
$\frac{(1,\bar{1},0)}{\sqrt{2}}$	$\frac{(\bar{1},1,1)}{\sqrt{3}}$	$\frac{\omega_{0x} - \omega_{0y}}{\sqrt{2}}$	0	2
$\frac{(1,0,\bar{1})}{\sqrt{2}}$	$\frac{(1,1,\bar{1})}{\sqrt{3}}$	$\frac{\omega_{0x} - \omega_{0z}}{\sqrt{2}}$	0	2
$\frac{(0,1,\bar{1})}{\sqrt{2}}$	$\frac{(1,\bar{1},1)}{\sqrt{3}}$	$\frac{\omega_{0y} - \omega_{0z}}{\sqrt{2}}$	0	2
$\frac{(\bar{1},1,0)}{\sqrt{2}}$	$\frac{(\bar{1},1,1)}{\sqrt{3}}$	$\frac{\omega_{0y} - \omega_{0x}}{\sqrt{2}}$	0	2
$\frac{(\bar{1},0,1)}{\sqrt{2}}$	$\frac{(1,1,\bar{1})}{\sqrt{3}}$	$\frac{\omega_{0z} - \omega_{0x}}{\sqrt{2}}$	0	2
$\frac{(0,\bar{1},1)}{\sqrt{2}}$	$\frac{(1,\bar{1},1)}{\sqrt{3}}$	$\frac{\omega_{0z} - \omega_{0y}}{\sqrt{2}}$	0	2
$\frac{(\bar{1},\bar{1},0)}{\sqrt{2}}$	$\frac{(\bar{1},1,1)}{\sqrt{3}}$	$\frac{\omega_{0x} + \omega_{0y}}{\sqrt{2}}$	$-P$	3
$\frac{(\bar{1},0,\bar{1})}{\sqrt{2}}$	$\frac{(1,1,\bar{1})}{\sqrt{3}}$	$\frac{\omega_{0x} + \omega_{0z}}{\sqrt{2}}$	$-P$	3
$\frac{(0,\bar{1},\bar{1})}{\sqrt{2}}$	$\frac{(1,\bar{1},1)}{\sqrt{3}}$	$\frac{\omega_{0y} + \omega_{0z}}{\sqrt{2}}$	$-P$	3

Из (9) для заряда на соседи первой и третьей групп (колонка 3, табл. 1) получаем:

$$\frac{\omega_{0j} + \omega_{0k}}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{\cos(\theta - \Phi_{jk})}{\cos \Phi_{jk}}; \quad (12)$$

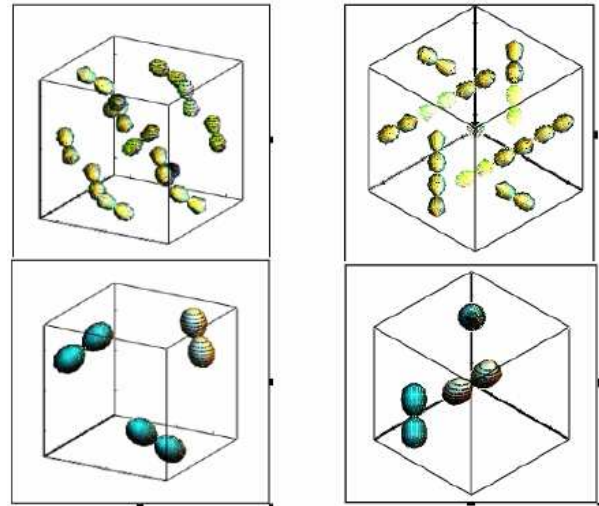


Рис. 1. Пространственная зависимость анизотропной части энергии взаимодействия молекул в однородном Ра3 кристалле. Верхний ряд - кластер из центральной молекулы и двенадцати ближайших соседей (таб. 1). Нижний ряд - увеличенные центральная молекула и соседи $(-1,1,1)\sqrt{2}$ и $(1,-1,1)\sqrt{2}$. Слева вид с направления $(1;-2;1)$, справа $(1;1;1)$.

Здесь введен вспомогательный угол Φ_{jk} :

$$\cos \Phi_{jk} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{2 + \cos^2 \chi_{xy}}}; \quad (13)$$

$$\chi_{xy} = \phi - \phi_{xy0}; \quad \chi_{xz} = \phi - \phi_{xz0}; \quad \chi_{yz} = \phi - \phi_{yz0};$$

$$\phi_{xy0} = \pi; \quad \phi_{xz0} = \pi/3; \quad \phi_{yz0} = -\pi/3;$$

Для заряда на соседи группы 2 находятся разности проекций. Для энергии соседних молекул в поле носителя, локализованного на центральной молекуле, получаем:

$$W_2(\theta, \Phi) = U_{is} - U_a \cos^2 \theta + V_{is} - \frac{2}{3} U_a G \frac{\cos^2(\Phi - \theta)}{\cos^2 \Phi}; \quad (14)$$

$$W_{1,3}(\theta, \chi) = U_{is} - U_a \cos^2 \theta + V_{is} - U_a G \sin^2 \theta \sin^2 \chi; \quad (15)$$

Здесь введен параметр G:

$$G \equiv \frac{1}{g} = \frac{V_a}{U_a}; \quad (16)$$

- отношение амплитуд анизотропных частей энергий взаимодействия молекулы с электрическим V_a и с молекулярным U_a полем. Параметр G определяет условия ориентации соседей и их свободного вращения. Качественно информация о равно-

весной конфигурации молекул в поле локализованных положительного и отрицательного зарядов представлена на рис. 2. Именно конкуренция взаимодействий с зарядом и с решеткой определяет поведение молекул-соседей заряда.

3. Анализ равновесной конфигурации молекул в группах

Группа 2. Определим ориентацию молекулы в минимуме энергии, и найдем эти значения энергии, для чего минимизируем $W(\theta, \Phi)$ сначала по углу θ , а затем по углу Φ . Условие экстремума энергии (14) в зависимости от угла θ при фиксированном Φ приводит к следующему уравнению:

$$\begin{aligned} \sin 2\Phi \cos 2\theta - (b + \cos 2\Phi) \sin 2\theta &= 0; \\ b &= \frac{3}{2} g \cos^2 \Phi; \end{aligned} \quad (17)$$

Для анализа уравнения введем вспомогательный угол γ и параметры s, C :

$$\sin \gamma = \frac{\sin 2\Phi}{s}; \quad \cos \gamma = \frac{C}{s}; \quad (18)$$

$$s = \sqrt{\sin^2 2\Phi + C^2}; \quad C = b + \cos 2\Phi; \quad (19)$$

Тогда уравнение (17) примет вид

$$\sin(\gamma - 2\theta) = 0. \quad (20)$$

В интервале $0 \leq \theta \leq \pi$ существуют два решения (верхний знак - θ_1 , нижний - θ_2):

$$2\theta_1 = \gamma; \quad 2\theta_2 = \gamma - \pi;$$

$$\sin 2\theta_{1,2} = \pm \frac{\sin 2\Phi}{s}; \quad \cos 2\theta_{1,2} = \pm \frac{C}{s}. \quad (21)$$

дающие экстремумы энергии:

$$W_{extr12}(\Phi, E) = U_{is} + V_{is} - \frac{U_a(1 + b \pm s)}{2b}. \quad (22)$$

Анализ при $G > 0$ дает минимум энергии 1, а для энергии 2 - максимум. При $G < 0$ решение 1 дает максимум, а 2 - минимум.

Для определения ориентации молекул в электрическом поле необходимо провести минимизацию $W(\theta, \Phi)$ еще и по углу Φ или χ . При $G > 0$ минимум энергии 1 достигается при $\chi = 0, \pi, 2\pi$. При $G < 0$ минимальна энергия 2 при тех же значениях χ , в зависимости от параметра g :

$$\begin{aligned} W_{2min}(g) &= U_{is} + V_{is} \\ &- \frac{1}{2g} U_a (1 + g \pm \sqrt{1 + \frac{2}{3}g + g^2}). \end{aligned} \quad (23)$$

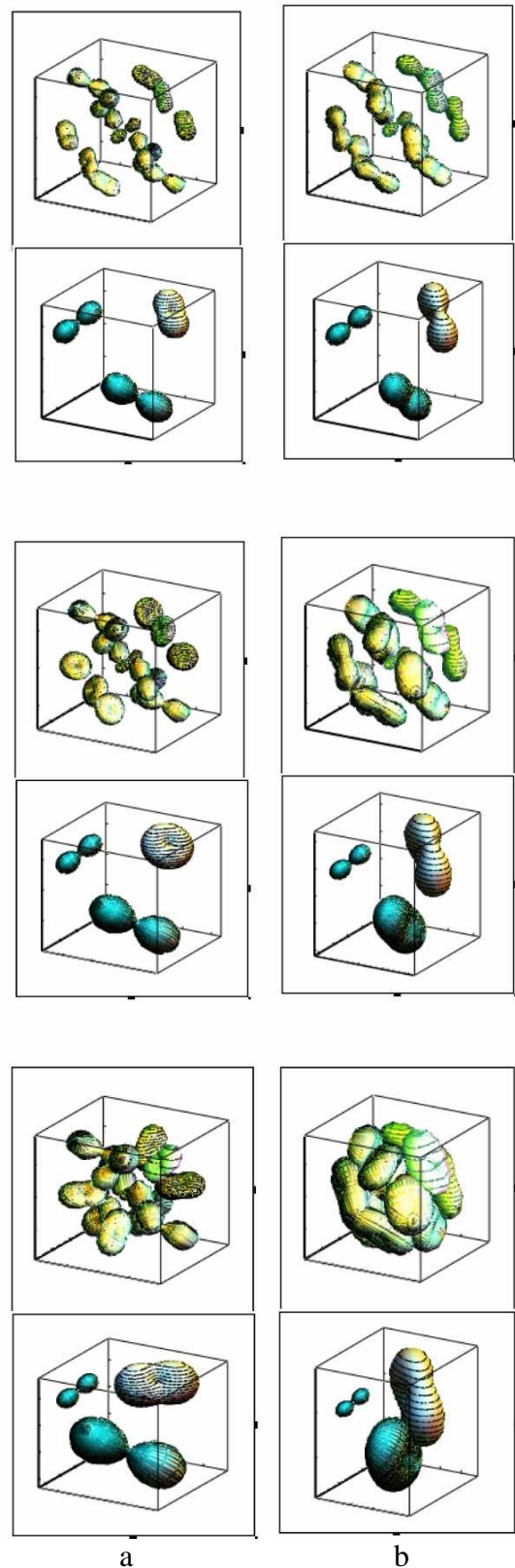


Рис. 2. То же, что на рис. 1 для носителя на центральной молекуле. Вверху $|G|=0.5$, в центре $|G|=1$, внизу $|G|=2$. (а) Положительный заряд, параметр $G > 0$. При $G=1$ для молекул 1 и 3 групп возможно свободное вращение. Молекулы ориентируются вдоль сильного электрического поля. (б) Отрицательный заряд, параметр $G < 0$. Молекулы ориентируются перпендикулярно сильному электрическому полю.

Знак минус перед корнем соответствует $g < 0$ при отрицательном носителе.

В слабых молекулярных полях молекула ориентируется вдоль поля положительного

$$W_{2min}(E) = U_{is} + V_{is} - \frac{2}{3}U_a - V_a; \quad (G \gg 1) \quad (24)$$

и перпендикулярно полю отрицательного заряда носителя.

$$W_{2min}(E) = U_{is} + V_{is} - \frac{1}{3}U_a; \quad (G \ll -1) \quad (25)$$

Группы 1, 3. Условие экстремума

$$\frac{\partial W}{\partial \theta} = U_a \sin 2\theta (1 - G \sin^2 \chi) = 0; \quad (26)$$

энергии молекул дает два класса решений:

1. Зависимость энергии от угла θ исчезает при $\sin 2\chi_0 = 1/G$, что возможно лишь для $G \geq 1$. Т.е. в относительно сильном поле заряда появляются плоскости свободного вращения молекулы $\chi = \pm\chi_0, \pm(\chi_0 + \pi)$. Анализ $\partial W / \partial \chi$ и $\partial^2 W / \partial \chi^2$ дает при $G > 0$ минимум энергии молекулы для плоскости $\chi_0 = \pi/2, 3\pi/2$. Особый интерес представляет случай равенства амплитуд анизотропных вкладов $G=1$, когда молекула находится в состоянии безразличного равновесия в плоскости свободного вращения (рис. 2).

2. Обращение в нуль $\sin 2\theta$ означает, что углы $\theta_0 = 0; \pi/2; \pi$ задают положения экстремумов энергии.

а) В случае $\sin^2 \chi < 1/G$ т.е. $G < 1$ знак второй производной определяется $\cos 2\theta$. Энергия минимальна при $\theta_0 = 0; \pi$, равновесная ориентация молекул не меняется (рис. 2).

б) В случае $\sin^2 \chi > 1/G$ минимум энергии в сильных ($G > 1$) электрических полях достигается при $\theta_0 = \pi/2$. Ось молекулы опрокидывается на $\pi/2$ - вдоль поля заряда (рис. 2) в плоскости векторов \mathbf{n} и $\mathbf{\Omega}_i$. При $G=1$ в этой плоскости идет вращение.

Минимум энергии молекул:

$$W_{1,3min} = U_{is} + V_{is} - U_a; \quad (G < 1) \quad (27)$$

$$W_{1,3min} = U_{is} + V_{is} - V_a; \quad (G > 1) \quad (28)$$

В безразличном равновесии $G=1$ и оба выражения дают одинаковый результат.

4. Самосогласование

Самосогласованная система уравнений для поля деформации дефекта введена в [17]. Вращение молекул в кристаллах не малое, поэтому модифицируем систему [17] для условий равновесия молекулы в полях заряда и ближайших молекул:

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial \vec{\omega}} &= \sum_{\delta} \mu_j [(R_j, \omega_j), (R_{j+\delta}, \omega_{j+\delta})] \\ &= M_j(R_j, \omega_j) = 0; \\ \frac{\partial H}{\partial \vec{R}} &= \sum_{\delta} f_j [(R_j, \omega_j), (R_{j+\delta}, \omega_{j+\delta})] \\ &= F_j(R_j, \omega_j) = 0; \end{aligned} \quad (29)$$

Здесь μ, M - моменты, f, F - силы, R_j и ω_j описывают положение и ориентацию молекулы в координатной сфере j, δ - индекс соседа. Самосогласованная система бесконечная и нелинейная. Решение в [17] получено обрезанием. Мы получили аналитическое решение для первого шага в методе последовательных приближений:

$$\begin{aligned} \sum_{\delta} \mu_1 [(R_1^0, \omega_1), (R_{1+\delta}^0, \omega_{1+\delta}^0)] &= M_1(R_1^0, \omega_1) = 0; \\ \sum_{\delta} f_1 [(R_1, \omega_1), (R_{1+\delta}^0, \omega_{1+\delta}^0)] &= F_1(R_1^0, \omega_1) = 0; \end{aligned} \quad (30)$$

Индекс 0 означает нулевой шаг (равновесное положение). Следующие шаги требуют компьютерного моделирования.

Введенные в табл. 1 из симметричных соображений группы соседних молекул снижают число параметров оптимизации до десяти вместо $5 \cdot 12 = 60$ параметров при независимой оптимизации. Это по 5 на каждую из групп 2 и 1,3: углы θ, φ для ориентации молекулы-соседа, ее расстояние до заряда R и два угла для вращения отдельных частей кластера. В настоящей работе проведена оптимизация лишь по четырем параметрам (углы θ, φ для групп 2 и 1, 3). При этом обнаружены качественные изменения равновесного состояния молекул, без учета которых невозможно дальнейшая оптимизация в самосогласованной или квантовой теории полярона. Самосогласование требует учета взаимодействия индуцированных диполей (глав-

ный вклад) [13]. Оценим эту энергию сверху, предполагая максимум поворота молекул: для $q < 0$ имеем $\omega \perp n$ и $\alpha = \alpha_2$, для $q > 0$ имеем $\omega \parallel n$ и $\alpha = \alpha_1$. Парное взаимодействие соседей $U_{dd}^{ind} = \alpha^2 q^2 v / R^7$, где $v \approx 3$. Энергия самосогласованного поля в поляроне составляет $6W_{dd}^{ind}$ или $U_{dd}^{ind}/2$ на соседа. Тогда $U_{dd}^{ind}/2W_{ind} \approx \alpha v / R^3$, что для азота дает 0.06-0.1. По отношению к анизотропному вкладу $\alpha^2 v / \Delta \alpha R^3$ эта поправка составляет 0.20-0.35. С учетом W_{q0} для $q > 0$ эта оценка еще уменьшается. При $q < 0$ вклад самосогласованного поля в уменьшение энергии полярона возрастает.

Самосогласованные вклады уменьшают молекулярное и электрическое поля. Поэтому параметр G (отношение полей) при самосогласовании будет меняться меньше, чем каждое поле в отдельности.

Заключение

Для описания вклада ротационных степеней свободы введен безразмерный параметр G равный отношению амплитуд анизотропных частей для энергий взаимодействия молекулы с полем заряда носителя и с молекулярным полем. Получено единое аналитическое решение, справедливое при произвольном соотношении воздействий на молекулу молекулярного поля и заряда носителя. Найдены равновесные ориентации осей молекул. Показано, что может реализоваться поворот осей молекул окружения в очень широких пределах, вплоть до опрокидывания (поворот на 90°) и свободного вращения.

Литература

1. Поляроны. Ред. Фирсов Ю.А. – М.: Наука, 1975. – 424 с.
2. Мотт Н.Ф. Переходы металл-изолятор. – М.: Наука, 1979. – 342 с.
3. Пекар С.И. Исследования по электронной теории кристаллов. – М.: Гостехиздат, 1951. – 256 с.
4. Кривоглаз М.А. Флуктуонные состояния электронов // УФН, 1973. – Т.111. – № 4. – С. 617-654.
5. Нагаев Э.Л. Физика магнитных полупроводников. – М.: Наука, 1979. – 431 с.
6. Lykah V.A. Ferroelectric microdomain polaron in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // Ferro-electrics, 1999. - V.233. – №3-4. – P. 279-295.
7. Yurkevich V.E., Bystrov V.S., Rollov B.N. Fluctuons in ferroelectric-ferromagnetic systems // Ferroelectrics. 1989. - V.89. – №1. – P. 125 – 132.
8. Криокристаллы. Ред. Веркин Б.И., Прихотько А.Ф. – Киев: Наукова думка, 1983. – 528 с.
9. Freiman Yu.A., Manzhelii V.G. Physics of Cryocrystals. Maradudin A.A. Ed. – NY: Woodbury, 1996. – 691 p.
10. Storchak V.G., Brewer J.H., Eshchenko D.G. Electron transport in solids and liquids // Appl. Magn. Resonans, 1997. - V.13. – №1-2. – P. 15-24.
11. Storchak V., Brewer J.H., Morris G.D. Electron Delocalization in α -Nitrogen // Phys. Rev. Lett. 1995. - V.75. – №12. – P. 2384–2387.
12. Зырянов П.С., Клиггер М.И. Квантовая теория явлений переноса в кристаллических полупроводниках. – М.: Наука, 1974. – 480 с.
13. Силиньш Э.А., Курик М.В., Чапек В. Электронные явления в органических молекулярных кристаллах. Явления локализации и поляризации. – Рига: Зинатние.1978. – 241 с.
14. Lykah V.A., Syrkin E.S.. Charge centers and small polarons in the molecular cryocrystals H_2 // Physica B, 2003. - V. 329-333. – P. 408-409.
15. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория поля. – М.: Наука, 1988. – 509 с.
16. Татевский В.М. Строение молекул. – М.: Наука, 1979. – 512 с.
17. Бродянский А.П., Стржемечный М.А. Молекула-ротатор в атомарной криоматрице. I. Избыточный объем растворения // ФНТ. 1990. – Т.16. – №3. – С. 367-380.

INTERACTION OF LOCALIZED CHARGES WITH THE LATTICE OF MOLECULAR CRYOCRYSTALS

V.A.Lykah¹, E.S.Syrkin²

¹National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"

61002, Kharkiv, Frunze, 21

² B.I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering NASU

61103, Kharkiv, Lenin ave., 47

In molecular cryocrystals the interaction of the charged center and the molecules with the rotational degrees of freedom is theoretically investigated. The parameter G (the ratio of amplitudes of the anisotropic parts of a molecule interaction energy with the electric and the molecular field) is introduced. The molecular energies and equilibrium states are found all over a range of the parameter G . It is shown the realization of smooth reorientation of the molecule with $|G|$ growth for a type of the neighbor molecules, free rotation ($G=1$) and kicking of the molecules ($G>1$) for another ones.

Key words: cryocrystal, molecules in electric fields, free rotation of molecules.

ВЗАЄМОДІЯ ЛОКАЛІЗОВАНИХ ЗАРЯДІВ З ГРАТКОЮ МОЛЕКУЛЯРНИХ КРІОКРИСТАЛІВ

В.О.Ликах¹, Є.С.Сиркін²

¹Національний Технічний Університет "Харківський політехнічний інститут"

61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

²Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України

61103, Харків, пр. Леніна, 47

У молекулярних кріокристалах теоретично досліджена взаємодія зарядженого центра з молекулами, що мають ротаційні ступені свободи. Введено параметра G - відношення амплітуд анізотропних частин для енергій взаємодії молекули з електричним полем носія і з молекулярним полем. Знайдено енергії молекул і їх стан рівноваги у всьому діапазоні змін параметра G . Показано, що для одного типу найближчих сусідів реалізується плавний поворот молекул із зростанням $|G|$, для іншого типу - вільне обертання молекул ($G=1$) і їхнє перекидання ($G>1$).

Ключові слова: кріокристал, молекули в електричному полі, вільне обертання молекул.