

## ПРОЯВЛЕНИЕ ДЕФЕКТНОСТИ СТРУКТУРЫ В ИНФРАКРАСНОМ СПЕКТРЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НАФТАЛИНА

Г. А. Гинет и А. В. Сечкарев

Произведено сравнительное изучение спектров ИК поглощения кристаллического нафталина, полученного двумя способами: из паров и из растворов, а также при разных температурах и разном времени, прошедшем от кристаллизации до регистрации спектров. Вопреки распространенному мнению о том, что вещество в твердом состоянии может дать различные по частотному составу внутримолекулярные спектры только при наличии полиморфизма, нами обнаружены различия в колебательном спектре, особенно в области частот от 400 до 850 см<sup>-1</sup>, имеющие закономерную тенденцию изменения частотного состава, формы и интенсивности полос, их расщепления, появления в спектре эффекта фильтра Христиансена, нарушения правил отбора. Спектроскопическое изучение и фотографическое исследование микроструктуры образцов на поляризационном микроскопе показали, что причиной различий в спектрах является дефектность структуры. Предложен механизм, качественно объясняющий изменение дефектности условиями, существующими в системе: растущий кристалл—окружающая среда. Исходя из этого, обсуждены наблюдающиеся эффекты временной релаксации спектров.

В предварительных сообщениях [1] отмечена сходная по своему характеру зависимость колебательного спектра от способа кристаллизации у ряда веществ, кристаллизующихся в пространственной группе C<sub>2h</sub><sup>5</sup>. Поскольку распространено мнение, что вещество в твердом состоянии может дать различные по частотному составу внутримолекулярные спектры (при одинаковых условиях съемки спектров) только при наличии полиморфизма ([2] стр. 322; [3]), целью настоящей работы явилось экспериментальное исследование явления на примере нафталина, не имеющего полиморфных переходов при нормальном давлении.

Спектры регистрировались на спектрофотометре UR-20 в одинаковом режиме работы прибора. Нафталин очищен методом многократной зонной плавки. Кристаллы нафталина молекулярный,  $t_{пл.} = 80.2^\circ \text{C}$ , пространственная группа C<sub>2h</sub><sup>5</sup>, Z=2.

Молекула нафталина имеет 48 нормальных колебаний

$$\Gamma = 9A_{1g} + 4A_{1u} + 8B_{1g} + 3B_{2g} + 8B_{3g} + 4B_{1u} + 8B_{2u} + 8B_{3u}.$$

Колебания типов симметрии B<sub>1u</sub>, B<sub>2u</sub>, B<sub>3u</sub> в ИК спектре разрешены; B<sub>1g</sub>, B<sub>2g</sub> и B<sub>3g</sub> запрещены (проявляются только в СКР); A<sub>1u</sub> запрещены в обоих спектрах.

Переход от свободной молекулы к идеальному кристаллу [4] характеризуется сохранением альтернативного u—g-запрета, проявлением в ИК спектре колебаний A<sub>1u</sub>, расщеплением каждого энергетического термина молекулы в кристалле на два. Последнее является результатом резонансного взаимодействия между молекулами, по-разному ориентированными в элементарной ячейке, что было неоднократно подтверждено экспериментально [5]. Величина расщепления определяется дипольностью колебания [4], причем компоненты дублета в спектре идеального кристалла



должны быть узкими и поляризованными во взаимно перпендикулярных плоскостях.

Нам удалось получить кристаллы, близкие по ИК спектрам к идеальным, двумя способами: быстрым осаждением из паров и из растворов на подложку (рис. 1, 1, 2 соответственно). Представлена область  $400-850 \text{ см}^{-1}$  деформационных колебаний углеродного ядра молекулы ( $476, 782 \text{ см}^{-1} - B_{1u}$  и  $618 \text{ см}^{-1} - B_{3u}$  [6]), в которой наиболее отчетливо выражены описанные явления. Характерны узость полос, отсутствие нарушений правил отбора и резко выраженная дублетность (например,  $476-485 \text{ см}^{-1}$ ), причем в поляризованном свете в соответствии с теорией Давыдова [4] компоненты

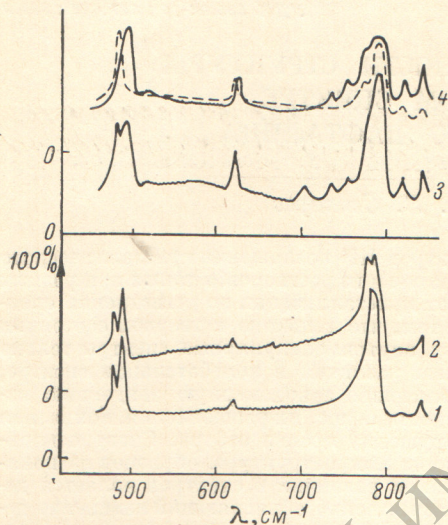


Рис. 1. ИК спектры кристаллического нафталина, полученного быстрым осаждением на подложку.

1 — из паров (1), 2 — из растворов монокристалла нафталина, выращенного из газовой фазы: 3 — в неполяризованном, 4 — в поляризованном свете (сплошная линия) поляризация параллельна кристаллографической оси  $b$ , штриховая — поляризация перпендикулярной оси  $b$ ).

На всех приведенных в статье спектрограммах по вертикальной оси отложено поглощение ( $0 < I_0/I < 100\%$ ). Масштаб показан жирной стрелкой. Толщина слоя менее  $0.03 \text{ мм}$ .

$980 \text{ см}^{-1} - B_{3g}$  [6]. Все это часто сопровождается появлением вначале слабого, а затем все более усиливающегося эффекта фильтра Христиансена [7] (рис. 2,  $a, 4, 5$ ) и возрастанием фона. Сходная зависимость наблюдается при кристаллизации из растворов на подложку (рис. 2,  $b$ ).

Специально поставленные опыты (по наращиванию толщины образцов, проверке обратимости явлений при нагревании—охлаждении, вариации растворителей и подложек, исследованию дифракционных полос), использование поляризационного микроскопа позволили заранее исключить такие объяснения наблюдающегося поведения спектров, как явление толщины и испарения образцов, взаимодействие с атмосферой, растворителем или подложкой, интерференционные явления при малых размерах кристаллов, температурные натяжения.

Закономерный характер изменения колебательного спектра кристаллов в сторону отклонения от идеального заставляет предположить, что причиной явления может быть возрастающая по мере изменения условий кристаллизации дефектность образцов.

<sup>1</sup> Понижение насыщенности паров приводит к понижению скорости осаждения, качественно определяемой величиной, обратно пропорциональной времени осаждения необходимого для получения слоя определенной оптической плотности.



Основным аргументом в пользу такой гипотезы является температурная зависимость спектра монокристалла (рис. 2, *в*, 1, 2, 3).<sup>2</sup> Известно, что при повышении температуры увеличивается структурная неупорядоченность кристалла [8, 9], при этом число любого типа «равновесных» дефектов будет  $n \sim N \exp(-\varepsilon/kT)$ , где  $N$  — число нормальных мест,  $\varepsilon$  — энергия создания дефекта [9]. Сравнение последовательности спектров образцов, полученных при разных условиях кристаллизации и измеряемых при одной температуре (рис. 2, *а* и *б*), со спектрами монокристалла, полученными в процессе нагревания (рис. 2, *в*, 1, 2, 3), показывает их симбатное поведение.<sup>3</sup> О характере изменения спектра в направлении кристалл «идеальный — нарушенный» говорит и следующий прямой опыт. Если образец, полученный из расплава в оптическом контакте с окнами кюветы,

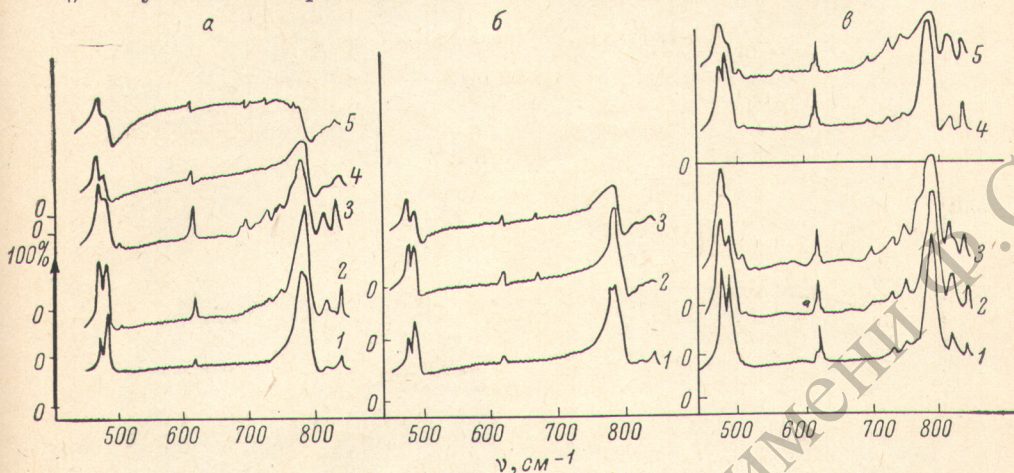


Рис. 2. Зависимость ИК спектра кристаллического нафталина от условий кристаллизации и температуры образца.

Кристаллы получены: *а* — из паров: 1 — за время осаждения несколько секунд, 2 — за 2 мин., 3 — за 15 мин., 4 — за 40 мин., 5 — за 1.5 часа; *б* — из раствора в бензоле: 1 — за несколько секунд, 2 — за 1 мин., 3 — за 5 мин.; *в* — монокристалл из газовой фазы: температура образца 1 — ( $-100^{\circ}\text{C}$ ), 2 — ( $-50^{\circ}\text{C}$ ), 3 — ( $+20^{\circ}\text{C}$ ); 4 — кристалл в кювете, 5 тот же кристалл, отделенный от подложки.

отделить от окон, либо разорвать параллельно окнам, спектр его изменится с характерной тенденцией (рис. 2, *в*, 4, 5). Исследование образцов с помощью поляризационного микроскопа показало, что если при быстром осаждении из паров образец представляет собой коллектив очень мелких оптически однородных пластинок типа кристаллических зародышей (рис. 3, *а*), то по мере понижения скорости осаждения размеры отдельных кристалликов закономерно увеличиваются, они приобретают огранку, становятся блочными. В работах [11] показано, что малый размер образцов способствует образованию бездефектной кристаллической решетки. Таким образом, согласно этим работам и независимо от спектроскопических данных появляется новое подтверждение тому, что образцы, получаемые быстрым осаждением из паров на подложку, обладают низкой дефектностью. Этот вывод, кажущийся необычным, подтверждается, однако, при исследовании других объектов, например *n*-дихлорбензола [12], где изменение ИК спектра в зависимости от условий осаждения носит тот же характер.<sup>4</sup> Изменение дефектности образцов в зависимости от условий

<sup>2</sup> Оптически однородные монокристаллы были выращены из газовой фазы, ориентированы на поляризационном микроскопе, при съемке спектра помещены свободно без оптического контакта с подложкой.

<sup>3</sup> В последнем случае четко выявляется зависимость величины кристаллического расщепления от температуры. Это интересное явление будет предметом обсуждения в другом сообщении [10].

<sup>4</sup> Некоторые из обнаруженных нами экспериментальных явлений изменения спектра в зависимости от скорости осаждения на подложку отмечены в работе [13], но, к сожалению, природа их не обсуждена.



осаждения из паров можно объяснить, исходя из следующих соображений. Кристаллизация из паров представляет собой сосуществование двух взаимно компенсирующих процессов встраивания молекул (рост кристалла) и испарения (деструкция), в результате протекания которых внешняя грань кристалла непрерывно поддерживается в «переходном» состоянии [14]. Соотношение этих процессов определяется в основном двумя факторами: температурой роста кристалла и степенью пересыщения пара над его поверхностью или скоростью транспортировки пара к кристаллу. При конденсации получаемых от горячего испарителя пересыщен-

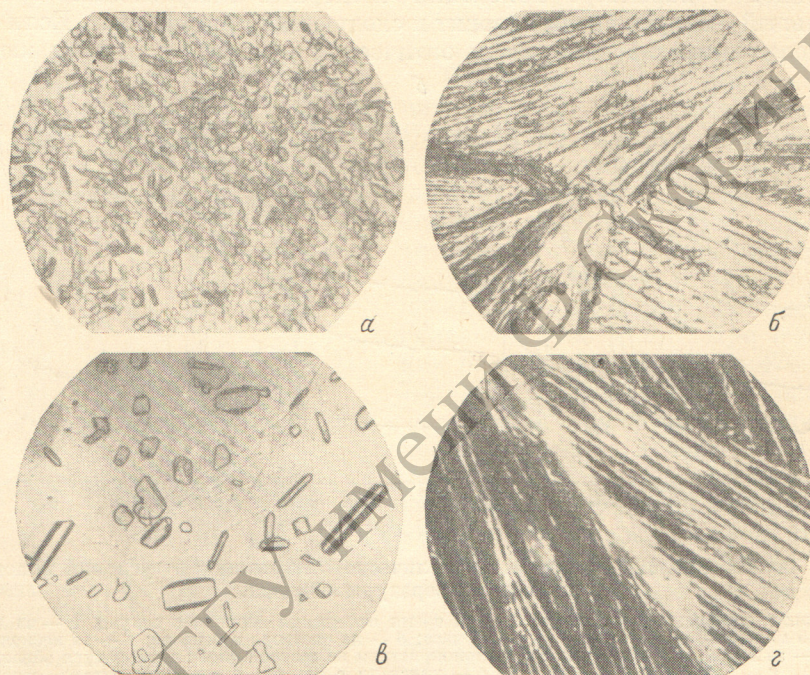


Рис. 3. Микрофотографии структур, полученных быстрым осаждением нафталина на подложку до отжига: из паров (а), из раствора (б), и после отжига: из паров (в), из раствора (г) (отжиг в условиях недосыщения).

Увеличение фотографий: а и г —  $\times 300$ ; б и в —  $\times 150$ .

ных паров на более холодную подложку процесс встраивания молекул значительно преобладает над процессом деструкции, происходит быстрое множественное образование малых кристалликов с совершенной структурой. Понижение температуры испарителя и переход к кристаллизации в условиях ненасыщенного пара приводит к появлению рыхлых дефектных структур, в которых наряду с испарением с поверхности происходит испарение во внутренние поры, пустоты, объединение точечных дефектов в крупные дефектные образования, что увеличивает разрыхленность структуры. Увеличение времени осаждения в этих условиях ведет к разорентировке в кристаллах, их блочности. В спектрах кристаллизация в условиях недосыщения сопровождается появлением и усилением эффекта Христиансена, свойственного очень нарушенным структурам — порошкам (рис. 2, а, 4, 5).

Возможно, что сходное объяснение может быть принято и для изменения дефектности структур, осаждаемых из растворов на подложку. Микроскопический анализ таких структур показал, что при быстром осаждении структуры представляют собой группы тонких параллельных кристаллитов типа двойниковых структур (рис. 3, б). При понижении скорости осаждения наблюдается переход к крупным пластинчатым ограненным кристаллам.



Предлагаемый механизм изменения дефектности находит свое подтверждение в явлении релаксации спектров. Спектры структур, полученных быстрым осаждением, изменяются со временем, прошедшим от момента приготовления образца до момента регистрации спектра (рис. 4, а), последовательно проходя те же этапы, что и при изменении условий осаждения (рис. 2, а, б). Временные изменения ускоряются в случае, если образец выдерживается (до и в процессе съемки спектра) при более высокой температуре (рис. 4, б). Изучение этого эффекта показало, что если об-

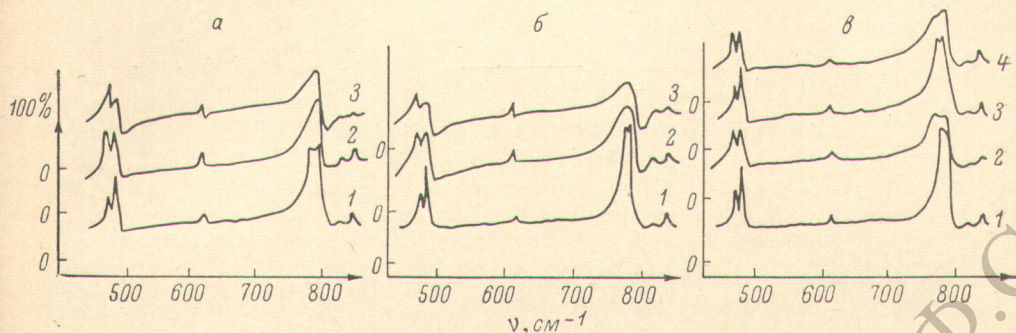


Рис. 4. Релаксация ИК спектра нафталина, полученного быстрым осаждением на подложку.

а — из раствора в бензоле при температуре  $25^{\circ}\text{C}$ : 1 — сразу же после приготовления образца, 2 — через 24 часа, 3 — через 48 часов; б — для свежеприготовленного образца при температурах: 1 —  $+25$ , 2 —  $45$ , 3 —  $60^{\circ}\text{C}$ ; в — из паров (1 — до отжига, 2 — после отжига) и из раствора (3 — до отжига, 4 — после отжига).

разцы сразу после приготовления помещены в атмосферу насыщенных паров нафталина, то даже при нагреве и последующем выдерживании значительное время при повышенной температуре, релаксация не входит в этап недосыщения (рис. 4, в, 2, 4); наблюдающееся при этом некоторое изменение спектров в направлении увеличения дефектности можно объяснить тем, что при таком отжиге идет процесс заметного роста одних кристаллов за счет испарения других (рис. 3, а). В том случае, когда процесс релаксации идет в условиях отсутствия насыщенных паров нафталина, он постепенно входит в этап недосыщения (рис. 4, а, 3, 4, б, 3), при этом микрофотографии также свидетельствуют об увеличившейся дефектности, проявляющейся в сильной нарушенности границ между отдельными кристаллитами (рис. 3, а).

Авторы приносят свою благодарность И. Я. Мелик-Гайказян, С. У. Гольденберг и Б. Ф. Нифантову за полезные дискуссии.

#### Литература

- [1] Г. А. Гинет, А. В. Сечкарев. Сб. «VII Уральская конференция по спектроскопии», вып. 2, стр. 94. Изд. АН СССР, Свердловск, 1971. Сб. «Тезисы докладов XVII Всесоюз. съезда по спектроскопии. Лазерная спектроскопия и спектроскопия твердого тела», стр. 85. Изд. АН СССР, Минск, 1971.
- [2] J. Lesomte. Encyclopedia of physics, 26, Berlin, 1958.
- [3] Сб. «Прикладная ИК спектроскопия». Изд. «Мир», М., 1970.
- [4] А. С. Давыдов. Теория поглощения света в молекулярных кристаллах. Изд. АН УССР, Киев, 1951.
- [5] В. Л. Броуде, А. Ф. Прихотько. ЖЭТФ, 22, 605, 1952; О. В. Филковская. Опт. и спектр., 17, 397, 1964; А. Веге, R. A. Kydd. J. Chem. Phys., 48, 5319, 1968; S. Califano. J. Chem. Phys., 36, 903, 1962; Г. Н. Жижин, М. А. Москалева, Е. Б. Перминов. Опт. и спектр., 30, 1047, 1971.
- [6] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. Изд. «Наука», М., 1970.
- [7] W. V. Prise, K. S. Tellow. J. Chem. Phys., 16, 1157, 1948.
- [8] Л. С. Стилбанс. Физика полупроводников. Изд. «Сов. радио», М., 1967.
- [9] А. Уббелоде. Плавление и кристаллическая структура. Изд. «Мир», М., 1969.



- [10] Г. А. Гинет. Сб. «Тезисы докладов VIII Сибирского совещ. по спектроскопии», стр. 50. Иркутск, 1972.
- [11] Э. М. Надгорный, Ю. А. Осипьян, М. Д. Перкас, В. М. Розенберг. Усп. физ. наук, 77, 625, 1959; В. Л. Бродде. Опт. и спектр., 24, 475, 1968.
- [12] Г. А. Гинет, А. В. Сечкарев. Сб. «Тезисы докладов VIII Сибирского совещ. по спектроскопии», стр. 52. Иркутск, 1972.
- [13] М. Е. Ясох, Р. М. Нехтер. J. Chem. Phys., 35, 483, 1961.
- [14] Г. С. Жданов. Физика твердого тела. Изд. МГУ, 1962.

Поступило в Редакцию 5 января 1972 г.

---

ЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНА