

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ РЕШЕТОЧНЫХ КОЛЕБАНИЙ 1,3,5-ТРИХЛОРБЕНЗОЛА

В. Ф. Шабанов и В. Г. Подопригора

На основе модели индуцированных диполей на атомах в кристалле произведен расчет интенсивностей линий комбинационного рассеяния первого порядка предельных решеточных колебаний нецентросимметричного кристалла 1,3,5-трихлорбензола. В его спектре активны трансляционные и ориентационные колебания молекул. Полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с данными эксперимента, проведенного с помощью метода лазерной спектроскопии КР.

Вычисление интенсивности линий КР света является одной из основных задач колебательной спектроскопии. Решение этой задачи позволяет правильно интерпретировать спектр и дает возможность установить связь между различными динамическими и электрооптическими параметрами кристалла.

Обсуждение интенсивностей линий КР решеточных колебаний ограничивалось до сих пор рассмотрением центросимметричных молекулярных кристаллов, у которых в спектрах комбинационного рассеяния света активны лишь вращательные качания молекул. Электрооптические параметры для активных в СКР трансляционных колебаний молекул в кристалле, насколько нам известно, вообще не определялись. Считалось до сих пор, что трансляционные колебания имеют очень малую интенсивность [1]. Представляло интерес исследовать спектр малых частот кристаллов, у которых в КР одновременно проявлялись бы линии, отвечающие как трансляционным, так и ориентационным смещениям молекул из положения равновесия, и сравнить их интенсивности.

Таким объектом является 1,3,5-трихлорбензол, кристаллизующийся в пространственной группе симметрии $P 2_1 2_1 2_1$ с четырьмя молекулами в элементарной ячейке [2]. Предельные частоты решеточных колебаний этого кристалла были вычислены ранее [3] с использованием атом-атом потенциалов (6-ехр) [4].

В отличие от жидкостей и газов интенсивность линий КР в кристаллах в общем случае описывается тензором второго ранга. Его элементы пропорциональны производным диэлектрической восприимчивости по нормальной координате Q_r . Полный тензор вычисляется из уравнения

$$\frac{\partial \chi}{\partial Q_r} = \frac{1}{V} \sum_i^z \frac{\partial (a\gamma)_i}{\partial Q_r}, \quad (1)$$

где V — объем элементарной ячейки; z — число молекул в ней; a — тензор, учитывающий связь между падающим полем световой волны и внутренним полем, действующим на молекулу; тензор γ имеет смысл эффективной молекулярной поляризуемости.

В работах [5, 6] интенсивность линий спектра малых частот рассчитывалась через поляризуемости свободной молекулы. Первые производные

$\partial\chi/\partial Q_r$ для вращательных качаний молекулы вокруг одной из осей определяются разностью поляризуемостей относительно двух других перпендикулярных осей. При этом предполагалось, что тензор поляризуемости молекулы в кристалле не изменяется по сравнению с $|\alpha_{ij}|$ изолированной молекулы (приближение ориентированного газа). В таком рассмотрении тензор поляризуемости α имеет в молекулярной системе только диагональные компоненты $\alpha_u, \alpha_v, \alpha_w$. Но в большинстве случаев невозможно предположить без ограничений, что тензор в кристаллическом поле остается тем же, что и для изолированной молекулы. В общем случае даже для неполярных молекул эллипсоид поляризуемости деформируется относительно осей молекулы, т. е. содержит недиагональные члены.

Соотношение, связывающее наведенный дипольный момент молекулы M с падающим полем световой волны E , записывается в виде

$$M = \gamma_m E, \quad (2)$$

где $\gamma_{(m)ij} = \gamma_{(m)ji}$ — симметричный тензор поляризуемости молекулы в кристалле.

Если молекула поворачивается с малой амплитудой вокруг оси O_u , то соответствующая матрица поворота будет [5]

$$R(\theta_u) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta_u & -\sin \theta_u \\ 0 & \sin \theta_u & \cos \theta_u \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -\theta_u \\ 0 & \theta_u & 1 \end{pmatrix}.$$

Операция поворота преобразует тензор γ_m в соответствии с формулой

$$\gamma_m(\theta_u) = R(\theta_u) \gamma_m R^{-1}(\theta_u). \quad (3)$$

Пренебрегая постоянными членами, а также членами, содержащими θ_u^2 , получим для поворота θ_u выражение

$$\gamma_m(\theta_u) = \begin{vmatrix} 0 & -\gamma_{uw} & \gamma_{uv} \\ -\gamma_{uw} & -2\gamma_{vw} & \gamma_{uv} - \gamma_{vw} \\ \gamma_{uv} & \gamma_{vw} - \gamma_{vw} & 2\gamma_{vw} \end{vmatrix} \theta_u. \quad (4)$$

Кроме разностей диагональных поляризуемостей, в него входят недиагональные элементы матрицы γ_m : $\gamma_{uv}, \gamma_{uw}, \gamma_{vw}$. С помощью матрицы направляющих косинусов (T) тензор $\gamma(\theta_u)$ относится к осям XYZ кристалла

$$\gamma'(\theta_u) = T \gamma_m(\theta_u) T^{-1}. \quad (5)$$

Так, например, элемент $\gamma'_{xy}(\theta_u)$ равен

$$\gamma'_{xy}(\theta_u) = [\gamma_{uv}(T_{xw}T_{yu} + T_{xu}T_{yw}) + \gamma_{uw}(T_{xv}T_{yu} + T_{xu}T_{yv}) + 2\gamma_{vw}(T_{xw}T_{yw} - T_{xv}T_{yw}) + (\gamma_{vw} - \gamma_{vw})(T_{xw}T_{yw} + T_{xv}T_{yw})] \theta_u. \quad (6)$$

Чтобы вычислить рассеивающий момент данного ориентационного колебания, следует объединить вращательные качания z молекул ячейки с учетом их разности фаз.

Добавки к тензору поляризуемости свободной молекулы, возникающие из-за ее взаимодействия с окружающими, являются также тензорами второго ранга. Их диагональные элементы рассчитывались по формулам [7]

$$\beta^{(1)} = \frac{4\alpha_j\alpha_{j'}}{r_{jj'}^6 - 4\alpha_j\alpha_{j'}} r_{jj'}^3; \quad \beta^{(2)} = \beta^{(3)} = -\frac{2\alpha_j\alpha_{j'}}{r_{jj'}^6 - \alpha_j\alpha_{j'}} r_{jj'}^3, \quad (7)$$

где $r_{jj'}$ — расстояния между j -тым и j' -тым атомами разных молекул; $\alpha_j, \alpha_{j'}$ — эмпирические коэффициенты, которые имеют физический смысл атомных поляризуемостей и характеризуют свойства электронных оболочек атомов. Их значения взяты из работы [8].

Таким образом,

$$\gamma_m = \alpha_m + \sum_k \sum_{j, j'} \beta(j, j', k), \quad (8)$$

где α_m — тензор поляризуемости свободной молекулы; n — число атомов в ней, а z' — количество ближних молекул в сфере, окружающей исходную.

Подобный подход справедлив лишь в тех случаях, когда рассеяние происходит от линии, длина волны которой не совпадает с полосой собственного поглощения. Использование модели индуцированных диполей атомов, принадлежащих различным молекулам, является приемлемым, так как их электронные оболочки не перекрываются; поле индуцированных диполей является однородным на межатомных расстояниях, по

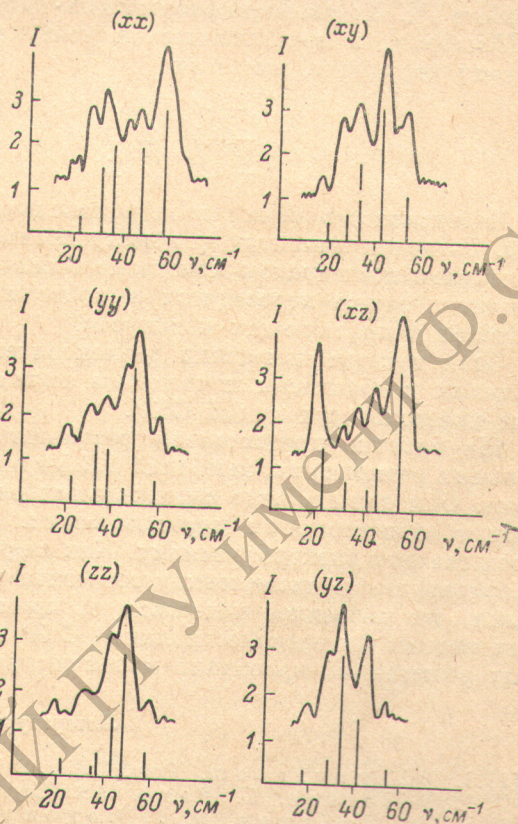
порядку величины значительно превышающих размеры самих диполей. При этом член, пропорциональный $1/r^3$ в классическом рассмотрении взаимодействия точечных диполей, возникает в качестве члена второго порядка малости и при квантовомеханическом расчете поляризуемостей по теории возмущений [9]. Следует отметить, что применение модели индуцированных диполей для атомов более правомерно, чем для молекул как целых, поскольку для последних предположение о сферической симметрии окажется слишком грубым. Такой подход является естественным продолжением схемы атом-атом потенциалов, применимость которой для решения динамической задачи показана на многих примерах.

Ввиду того что тензор γ_m определен как функция межатомных расстояний, оказывается возможным непосредственно вычислить $\partial\chi_m/\partial Q_r$ при изменении расстояний и ориентаций линий, соединяющих атомы j и j' .

Зная из решения динамической задачи [3] форму каждого нормального колебания, можно найти вклад в интенсивность от изменения восприимчивости кристалла при согласованном повороте z молекул ячейки и одновременной их трансляции подобно тому, как это сделано для валентных и деформационных внутримолекулярных колебаний [10]. В общем случае для r -го колебания ячейки $\partial\chi_{xy}/\partial Q_r$ находятся по формуле

$$\frac{\partial\chi_{xy}}{\partial Q_r} = \frac{1}{V} \sum_k^{6z} \sum_l^{6z} a \left(\frac{\partial\chi_{xy}}{\partial N_k} \right) U_{kl} L_{lr} \quad (9)$$

Здесь $\partial\chi_{xy}/\partial N_k$ — элементы тензора производных от χ_m по внешней координате N_k , отнесенные к кристаллическим осям; L_{kl} — собственный вектор симметричной координаты r -го колебания; U — матрица, переводящая внешние трансляционные и вращательные координаты каждой молекулы ячейки в координаты симметрии, принадлежащие неприводимым представлениям фактор-группы кристалла.



Спектр малых частот 1,3,5-трихлорбензола. Вертикальные линии соответствуют рассчитанным значениям относительных интенсивностей линий.

Методика эксперимента описана в работе [3]. Образцы готовились в виде прямоугольных параллелепипедов, ребра которых параллельны главным осям эллипсоида рефракции. При поляризационных съемках лазерный луч направлялся нормально к грани образца, а направление вектора возбуждающего электрического поля совпадало с одной из главных осей эллипсоида рефракции. В этом случае тензор a в формулах (1) и (9) единичный.

Диагональные элементы тензора поляризуемости свободной молекулы 1,3,5-трихлорбензола были определены по методу, предложенному в работе [8]. Их значения равны $203.1 \cdot 10^{-25}$, $206.7 \cdot 10^{-25}$ и $108.5 \cdot 10^{-25}$ см³.

Тензор γ_m в кристаллическом поле, переведенный в молекулярную систему координат, имеет вид

$$\begin{vmatrix} 220.2 & -10.5 & -12.3 \\ -10.5 & 208.9 & 8.5 \\ -12.3 & 8.5 & 81.4 \end{vmatrix} \cdot 10^{-25} \text{ см}^3.$$

Интенсивность линии пропорциональна квадрату амплитуды колебаний. Значения амплитуд для поступательных и вращательных смещений молекул в исследуемом кристалле были рассчитаны ранее [11]. Тензора амплитуд также переводятся в кристаллическую систему с помощью матрицы направляющих косинусов.

Зная тензора изменения диэлектрической восприимчивости по нормальным координатам и квадраты амплитуд, определяются относительные интенсивности линий СКР.

На рисунке представлены результаты расчета интенсивностей предельных решеточных колебаний 1,3,5-трихлорбензола всех типов симметрии. Они даны в виде вертикальных отрезков, длины которых соответствуют относительным интенсивностям. Экспериментальные результаты представлены спектрограммами. Как видно из рисунка, имеется удовлетворительное согласие между теоретическими и экспериментальными данными, что позволяет надеяться на применимость используемого метода для расчета интенсивности линий СКР ориентационных и трансляционных решеточных колебаний молекулярных кристаллов.

Литература

- [1] S. Bhagavantam. Proc. Indian Sci., 13A, 534, 1941.
- [2] J. Milledge, L. Pant. Acta Crystallogr., 13, 285, 1960.
- [3] В. Ф. Шабанов, В. Г. Подопригора, В. П. Спиридонов. Опт. и спектр., 39, 196, 1975.
- [4] А. И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы. «Наука», М., 1974.
- [5] А. Пуле, Ж.-П. Матье. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. «Мир», М., 1973.
- [6] А. В. Коршунов, Л. И. Мамизерова. Опт. и спектр., 31, 834, 1974.
- [7] L. Zilberstein. Phil. Mag., 33, 92, 215, 1972.
- [8] E. R. Lippincott, J. M. Stutman. J. Phys. Chem., 68, 10, 2926, 1964.
- [9] A. Biedermann. Physica, 5, 689, 1938.
- [10] М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул. «Наука», М., 1972.
- [11] В. Г. Подопригора, В. Ф. Шабанов. Кристаллография, 1976.

Поступило в Редакцию 9 июля 1975 г.