

## ТЕМПЕРАТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО РЕЗОНАНСНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ ПО СПЕКТРАМ ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

А. В. Сечкарёв и В. В. Овчаренко

Получены поляризованные ИК спектры в области  $400 \div 3500 \text{ см}^{-1}$  кристаллов нафталина, дифенила, антрацена,  $\beta$ -метилнафталина,  $\beta$ -нафтола и некоторых *n*-дигалогенидов бензола в интервале температур от  $-150^\circ \text{C}$  до температуры плавления, а также спектры их расплавов и растворов. Приводятся температурные зависимости положения максимумов частот, ширины и состояния поляризации давидовских компонент. Показано, что наибольшее давидовское расщепление (ДР) наблюдается на интенсивных в ИК спектрах полосах, обусловленных деформационными внеплоскостными колебаниями в области частот меньших  $850 \text{ см}^{-1}$ . Обсуждение экспериментальных данных выполнено с учетом дефектности реальных кристаллов.

Известно, что структура электронных и колебательных полос в спектре кристалла отражает многие закономерности по взаимодействию молекул в кристаллической решетке. Этому вопросу применительно к кристаллам ароматических соединений посвящено немало работ. В работах [1-8] исследования выполнены методами ИК и КР спектроскопии. Показано, что величина давидовского расщепления (ДР), различная для каждого внутримолекулярного колебания [4], слабо зависит от температуры [4, 6]. Наблюдается температурное перераспределение интенсивностей компонент [6], полуширины последних имеют обычно разную величину [8]. Существующая теория [9] не объясняет всех этих закономерностей; данные разных авторов часто противоречивы. Исследования в широком температурном интервале поляризации мультиплетов в колебательных спектрах отсутствуют. Реальный кристалл к тому же обладает дефектностью, что обычно не учитывается. В молекулярных кристаллах основной формой равновесной дефектности являются неправильно ориентированные молекулы, концентрация которых возрастает с температурой [10-12].

Нами исследована температурная зависимость положения максимумов частот, ширины и деполаризации давидовских компонент для восьми ароматических кристаллов (см. таблицу). Образцы приготовлены из расплава с кристаллизацией между окошками КВг. Для исследований в поляризованном свете монокристаллы с порядковым номером 1-3, 6 (см. таблицу) выращивались возгонкой из газовой фазы [15] и помещались в ненапряженном состоянии между окошками КВг. Монокристалл  $\beta$ -метилнафталина выращен из раствора в  $\text{CSCl}_4$ , нанесенного равномерно на горизонтальное окошко КВг, с последующим медленным испарением растворителя. Монокристаллы *n*-дихлорбензола и *n*-хлорбромбензола выращивались непосредственно в кювете по методу [8]. Контроль на отсутствие разноориентированных моноблоков в кристаллах и предварительное определение направлений осей *a* и *b* осуществлялись на поляризационном микроскопе. Спектры ИК поглощения поли- и монокристаллов в неполяризованном свете в пределах ошибок измерения были идентичны, что указывало, в частности, на отсутствие влияния на ИК спектры возможного взаимодей-

### Характеристики исследованных кристаллов

№ п.п.	Кристаллы	Молекулярная группа симметрии [19,20]	$\sigma$ [13]	$n_\alpha$ , активность в ИК
1	Нафталин	$D_{2h}$	2	$n_{Au} = 1, n_{Bu} = 1$
2	Антрацен	$D_{2h}$	2	$n_{Au} = 1, n_{Bu} = 1$
3	Дифенил	$D_{2h}$	2	$n_{Au} = 1, n_{Bu} = 1$
4	$\beta$ -Метилнафталин	$C_1$	4	$n_{Au} = 1, n_{Bu} = 1$
5	$\beta$ -Нафтол *	$C_s$	4	$n_{Au} = 2, n_{Bu} = 2$
6	<i>n</i> -Дибромбензол	$D_{2h}$	2	$n_{Au} = 1, n_{Bu} = 1$
7	<i>n</i> -Дихлорбензол **	$D_{2h}$	2	$n_{Au} = 1, n_{Bu} = 1$
8	<i>n</i> -Хлорбромбензол	$C_{2v}$	2	

Примечание.  $\sigma$  — число молекул в элементарной ячейке. Число компонент ДР  $n_\alpha$  в спектре кристалла определяется соотношением  $n_\alpha = \frac{\sigma}{F} \sum_R \chi_\alpha(R) \cdot \chi_l(R)$  [2], где  $F$  — порядок фактор-группы

(фактор-группа исследованных нами кристаллов —  $C_{2h}$  [13]),  $\chi_\alpha(R)$  — характер неприводимого представления операции  $R$  в фактор-групповом классе симметрии  $\alpha$ ,  $\chi_l(R)$  — характер неприводимого представления операции  $R$  в позиционном классе симметрии  $l$ .

\* Для  $\beta$ -нафтола известно о наличии высокотемпературной модификации вблизи температуры плавления [14].

\*\* Исследовалась  $\alpha$ -модификация.

ствия между веществом и подложкой. ИК спектры были получены на спектрометре UR-20 в области частот  $400 \div 3500 \text{ см}^{-1}$ . Спектральная ширина щели  $\leq 2 \text{ см}^{-1}$ . Погрешность определения частот (в качестве реперов использовались линии атмосферной воды и индена) и величины расщепления соответственно не более 1 и  $0.4 \text{ см}^{-1}$ . Поляризация света осуществлялась полиэтиленовой дифракционной решеткой,  $1200 \text{ штр./мм}$  [16], установленной под углом к входной щели. Производилась редукция контуров спектральных полос по методу [17], с последующим графическим разложением сложных контуров на составляющие. Температура в криостате стабилизировалась с точностью 3 К. Наряду со спектрами кристаллов получены также спектры расплавов и растворов.

Сравнение ИК спектров кристаллов в поляризованном свете при низких температурах со спектрами расплавов и растворов позволило установить, что более всего подвержены кристаллическому расщеплению интенсивные в ИК спектрах линии, обусловленные деформационными внеплоскостными колебаниями в области частот, меньших  $850 \text{ см}^{-1}$ . Это согласуется с данными работ [1, 2, 7, 8]. В работе [1] при комнатной температуре получены ИК спектры ароматических углеводородов в области  $400 \div 3200 \text{ см}^{-1}$ , и ДР наблюдается только на колебаниях симметрии  $B_{1g}$  (тип симметрии колебания указан для свободной молекулы) для частот, меньших  $950 \text{ см}^{-1}$ . В сообщении [2] показано, что экситонные явления в области валентных колебаний C—H для нафталина незначительны (ДР меньше  $1 \div 2 \text{ см}^{-1}$ ). В настоящей работе приводятся ИК спектры (рис. 1) и параметры мультиплетов в области  $400 \div 500 \text{ см}^{-1}$  при разных температурах. Принадлежность мультиплетов к давидовским была показана для случаев нафталина, антрацена, дифенила и *n*-дигалогенидов бензола в работах [1, 3, 7, 8], [1, 5], [18] и [3] соответственно. Отнесение полос в спектрах этих веществ хорошо известно [19]. Форма и отнесение колебаний для свободных молекул  $\beta$ -нафтола и  $\beta$ -метилнафталина в предположении, что последние имеют молекулярную группу симметрии  $C_s$ , приведены в работе [20]. Однако исследование мультиплета в ИК спектре  $\beta$ -метилнафталина в поляризованном свете показало, что обе компоненты ДР взаимно перпендикулярно поляризованы. Это указывает на то, что молекула  $\beta$ -метилнафталина в кристалле имеет молекулярную группу симме-

трии  $C_1$ . В последнем столбце таблицы приведены предсказываемые теорией [9] симметрия и число компонент ДР, активных в ИК спектрах кристаллов.

Внутримолекулярные колебания в кристаллах антрацена, нафталина и *n*-дигалогенидов бензола в соответствии с [9] расщепляются на два взаимно перпендикулярно поляризованные компоненты (рис. 1). Спектры *n*-дигалогенидов бензола аналогичны друг другу, поэтому на рис. 1 приведен один из них — спектр *n*-хлорбромбензола. Величина ДР равна при 33 и  $-150^\circ\text{C}$  в случае *n*-дихлорбензола соответственно  $5.2$  и  $5.4\text{ см}^{-1}$  и в случае *n*-дибромбензола —  $5.1$  и  $5.4\text{ см}^{-1}$ . Ширина низкочастотной компоненты ДР для *n*-дихлорбензола при указанных температурах составляет соответственно  $4.0$  и  $5.4\text{ см}^{-1}$ , а ширина высокочастотной компоненты —  $6.0$  и  $7.5\text{ см}^{-1}$ . В спектре нафталина при  $-150^\circ\text{C}$  отчетливо наблюдается дополнительная, поляризованная перпендикулярно оси *b* полоса  $487\text{ см}^{-1}$ , отмеченная ранее в работах [3, 21]. Это колебание, не проявляющееся в спектре жидкости, в работе [21] было отнесено к типу симметрии  $A_{1u}$ . В спектре монокристалла дифенила при  $-150^\circ\text{C}$  наблюдаются слабая полоса  $430\text{ см}^{-1}$  и асимметричная полоса  $446\text{ см}^{-1}$  средней интенсивности, форма и положение которых слабо зависят от направления поляризации падающего излучения. Обращают на себя внимание температурные зависимости положения максимума и ширины асимметричной полосы дифенила  $B_u$ : при  $75^\circ\text{C}$  (расплав),  $33$  и  $-150^\circ\text{C}$  (кристалл) соответственно  $488 - 26$ ,  $459 - 24$  и  $446 - 10\text{ см}^{-1}$ . В расплаве и растворе полоса  $488\text{ см}^{-1}$  имеет симметричную форму. Наблюдаемое поведение полосы в спектре обусловлено, по-видимому, слабостью связи C—C между бензольными кольцами [19]. В  $\beta$ -нафтоле и  $\beta$ -метилнафталине элементарная ячейка формируется из четырех молекул. Как видно из таблицы, каждая внутримолекулярная полоса свободной молекулы должна расщепиться в спектре кристалла на четыре компоненты. Из них в ИК области активны: в случае  $\beta$ -нафтола — два колебания симметрии  $A_u$  или  $B_u$  и в случае  $\beta$ -метилнафталина — одно колебание симметрии  $A_u$  и одно колебание симметрии  $B_u$ . Спектр раствора  $\beta$ -нафтола в ацетонитриле представлен двумя полосами  $469$  и  $477\text{ см}^{-1}$ . Полосе  $469\text{ см}^{-1}$ , по-видимому, соответствует дублет  $463 - 469\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемый в спектре поликристалла при  $-150^\circ\text{C}$ , а полосе  $477\text{ см}^{-1}$  — дублет  $482 - 487\text{ см}^{-1}$ . В ИК спектре монокристалла  $\beta$ -метилнафталина при  $33^\circ\text{C}$  компоненте симметрии  $A_u$  соответствует полоса  $472\text{ см}^{-1}$  с шириной  $5.2\text{ см}^{-1}$ , компоненте симметрии  $B_u$  — полоса  $479\text{ см}^{-1}$  с шириной  $6.9\text{ см}^{-1}$ . В спектре раствора в  $\text{CCl}_4$  наблюдается одиночная симметричная полоса  $474\text{ см}^{-1}$ .

Из эксперимента следует, что величина ДР почти во всех кристаллах разная. Близкая величина ДР в *n*-дигалогенидах бензола обусловлена, в частности, тем, что атомы хлора и брома практически не участвуют в данном типе колебания [22]. Величина ДР всюду несколько уменьшается с нагреванием кристалла. Наибольшее изменение с температурой наблюдается в спектре нафталина: ДР при  $-150$  и  $33^\circ\text{C}$  составляет соответственно  $9.2$  и  $7.5\text{ см}^{-1}$ . Слабая зависимость ДР от температуры была отмечена и в спектрах КР [4].

Нагревание кристаллов приводит к уширению компонент ДР и к их постепенной деполяризации (рис. 2). В области низких температур ширина полос показывает зависимость от температуры, близкую к линейной; вблизи температур плавления для некоторых кристаллов она возрастает более быстро (рис. 2).

Таким образом, температурное поведение компонент ДР всех исследованных кристаллов проявляет некоторые общие закономерности. Сюда относятся: постепенное уширение и деполяризация компонент ДР, принимающая иногда нелинейный характер вблизи температуры фазового перехода; слабое, но вполне измеримое, температурное сбегание компонент; наконец, превращение дискретной давидовской структуры в спектре кристалла в континуум (одиночную полосу с максимумом) при плавлении или растворении вещества. Но аналогичные закономерности проявляются

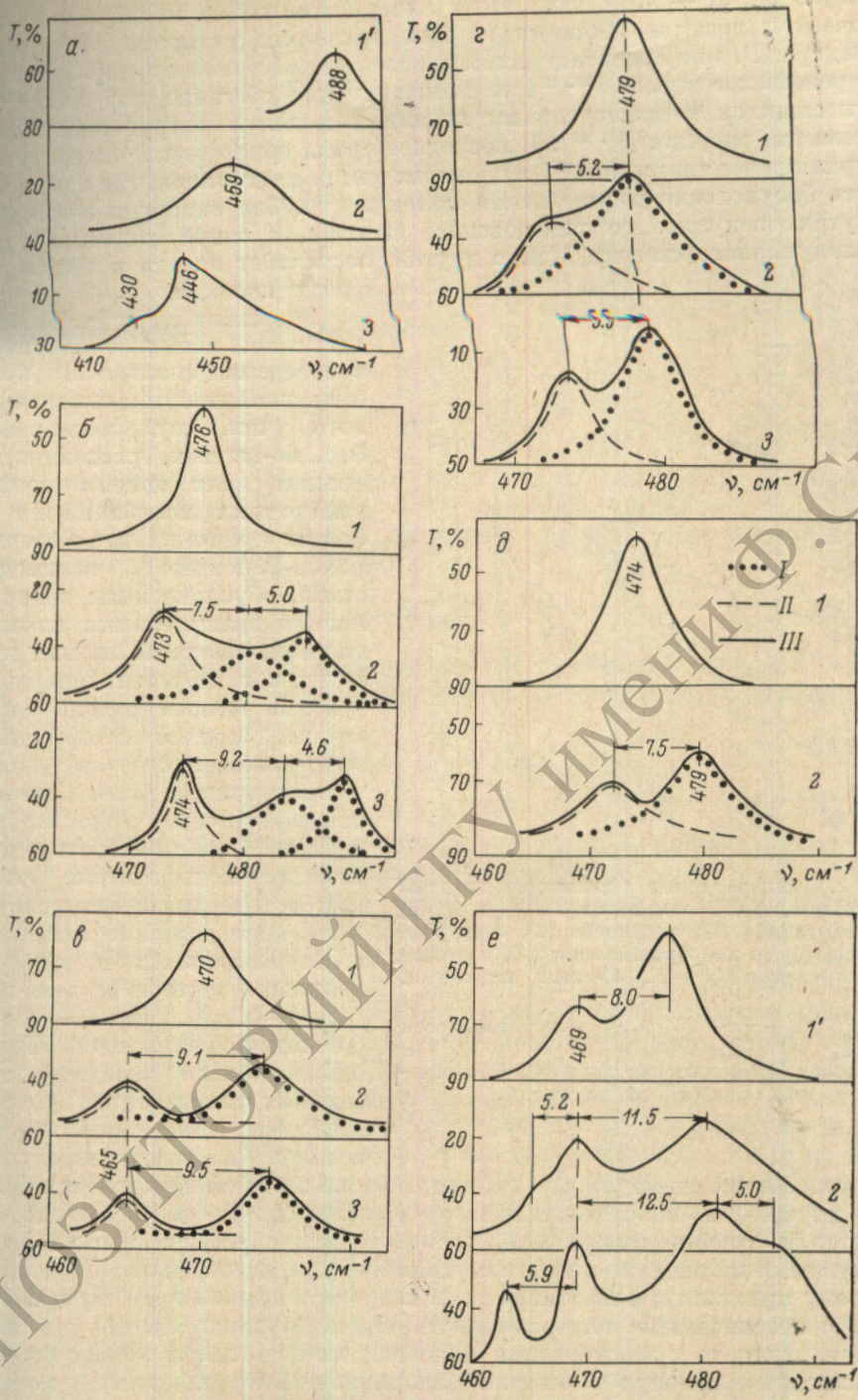


Рис. 1. Температурная зависимость ИК спектров в поляризованном (I, II) и неполяризованном (III) свете.

а — дифенила, б — нафталина, в — антрацена, г — *p*-хлорбромбензола, д — β-метилнафталина, е — β-нафтола. 1, 1' — растворы веществ соответственно в четыреххлористом углероде и в ацетонитриле при 33° С; 2, 3 — кристаллы при 33 и -150° С. (I) и (II) — электрический вектор падающей световой волны направлен перпендикулярно или параллельно оси *c* кристалла.

и в спектрах решеточных колебаний молекулярных кристаллов (спектрах малых частот — МЧ), вызванных либрациями целых молекул в кристаллической решетке. Общими из них являются: размытие дискретного спектра МЧ при ориентационном плавлении кристалла с превращением его в релеевское крыло [23, 24] и температурное сбежание пар линий МЧ, относящихся к вращательным качаниям молекул вокруг осей с одним моментом инерции [25, 26]. В последнее время обнаружена также температурная деполаризация МЧ в спектрах таких кристаллов, где можно ожидать броуновские реориентации молекул [27]. Эта аналогия в поведении внутримолекулярного давидовского спектра, с одной стороны, и межмолекулярного спектра МЧ, с другой, заставляет искать и общую природу явления.

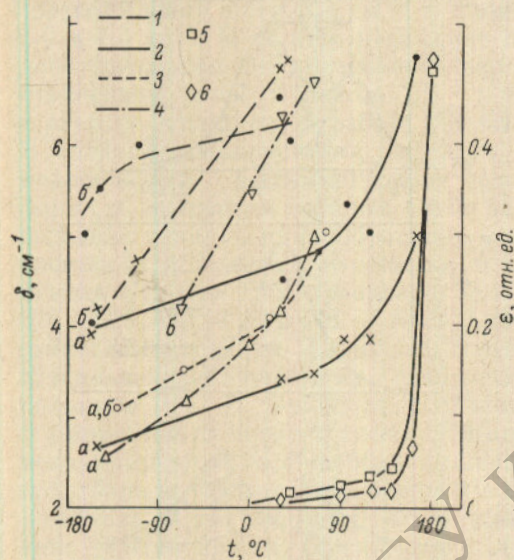


Рис. 2. Температурные зависимости ширины ( $\delta$ ) компонент ДР симметрий  $A_u$  (а) и  $B_u$  (б) для нафталина (1), антрацена (2), *n*-дибромбензола (3), *n*-тетрабромбензола (4), а также деполаризации ( $\epsilon$  —  $\delta$ , б) для антрацена.

5 —  $\frac{I_{A_u}^I}{I_{A_u}^{II}}$ , 6 —  $\frac{I_{B_u}^I}{I_{B_u}^{II}}$ ,  $I_{A_u}$  и  $I_{B_u}$  — интенсивности компонент ДР симметрии  $A_u$  и  $B_u$ . Обозначения (I) и (II) см. на рис. 1.

ные колебания, по-видимому, нельзя, поскольку из-за большой градиции сил внутри- и межмолекулярного происхождения в молекулярном кристалле трудно говорить о распространении внутримолекулярного возмущения по решетке в виде «внутримолекулярного фонона». К молекулярному кристаллу, напротив, ближе подходит модель «ориентированного газа» с независимыми внутримолекулярными движениями. Но при этом нельзя отрицать существования непосредственной связи между колебаниями целых молекул в решетке (либрационными фононами) и колебаниями атомов внутри отдельных молекул. Для ее описания достаточно в выражение колебательной потенциальной энергии кристалла ввести член ( $V_{12}$ ), учитывающий такое взаимодействие. Проиллюстрируем это на примере линейной модели кристалла, состоящего из чередующихся по своей равновесной ориентации молекул с осью симметрии  $C_2$  между ними. Представим потенциальную энергию  $p$ -й элементарной ячейки в виде суммы колебательной энергии межмолекулярного взаимодействия

$$V_1 = \sum_{i=2p-1}^{2p+1} f_i(\theta_i - \theta_{i+1}, \theta_i + \theta_{i+1}) \quad (\theta - \text{углы поворота молекул), энергии}$$

некоторого внутримолекулярного нормального колебания  $V_2 = \frac{1}{2} c S_{2p}^2 + \frac{1}{2} c S_{2p+1}^2$  ( $S$  — обобщенная внутримолекулярная координата,  $c$  — приведенная квазиупругая константа) и потенциальной энергии, относящейся к взаимодействию внешних  $\Theta$  и внутренних  $S$  колебаний,

$$V_{12} = r_1 \varphi v + r_2 \psi u.$$

Здесь введены координаты симметрии

$$\begin{aligned} \varphi &= \Theta_{2p} - \Theta_{2p+1}, & \psi &= \Theta_{2p} + \Theta_{2p+1}, \\ u &= S_{2p} - S_{2p+1}, & v &= S_{2p} + S_{2p+1}. \end{aligned}$$

Кинетическую энергию представим в виде

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=2p}^{2p+1} (I \dot{\Theta}_i^2 + m \dot{S}_i^2),$$

где  $I$  — приведенный момент инерции молекулы,  $m$  — приведенная внутримолекулярная масса. Обычный метод решения в форме бегущих волн [29] дает при малых значениях  $r_1$  и  $r_2$  наряду с двумя либрационными ветвями решеточных (внешних) колебаний

$$\Omega_{1,2}^2(k) = \frac{1}{I} [R \pm F(k)]$$

( $R$  и  $F(k)$  определяются заданием межмолекулярного силового поля  $f_i$ ,  $0 \leq |\mathbf{k}| \leq \pi/a$ ,  $a$  — период решетки), также две компоненты внутримолекулярной частоты

$$\omega_{1,2}^2(\mathbf{k}) = \omega_0^2 + \frac{r_1 r_2}{\omega_0^4} \Omega_{1,2}^2(\mathbf{k}), \quad (1)$$

где  $\omega_0^2 = c/m$ .

Из последнего выражения становится очевидным, почему расщеплению подвержены в большей степени низкие внутримолекулярные частоты  $\omega_0$ . Из него также следует, что все основные особенности в поведении либрационных частот  $\Omega_{1,2}$  и, в частности, те, что вызываются дефектностью или ангармонизмом, непосредственно отображаются на компонентах ДР  $\omega_{1,2}$ , причем тем сильнее, чем больше коэффициенты взаимодействия  $r_1$  и  $r_2$ , чем выше  $\Omega_{1,2}$  и ниже  $\omega_0$ . Так, вызываемое дефектностью кристалла углубление в зону Бриллюэна [ $\Omega_{1,2}(0) \rightarrow \Omega_{1,2}(\mathbf{k})$ ] дает, вообще говоря, зависимость от  $\mathbf{k}$  также частот  $\omega_{1,2}$ , причем разную для разных компонент. Этим можно объяснить наблюдающуюся температурную зависимость величины ДР. Температурный разброс значений  $\Omega_{1,2}$  через функциональную связь (1) способен вызвать размытие и в давидовском спектре. Изменения должны быть наиболее сильными и приводить к нелинейным зависимостям вблизи температур «ориентационного плавления» кристалла и точек фазовых переходов, для которых характерны наибольшие флуктуации ориентаций молекул вблизи равновесных положений. Возможно, что изменения, наиболее отчетливо выраженные в ИК спектре антрацена (рис. 2), при нагревании кристалла связаны с ориентационным плавлением этого вещества, наступающим примерно при  $180^\circ \text{C}$ .

Наконец, за счет второго члена в формуле (1) можно ожидать отклонений в форме контуров внутримолекулярных компонент от обычной для них дисперсионной формы при таких температурах, когда разброс межмолекулярных частот  $\Omega_{1,2}$  достигает достаточной величины. Этот вопрос требует специального экспериментального изучения.

#### Литература

- [1] И. Я. Качкурова, И. В. Обреимов. В сб.: Современные проблемы оптики и ядерной физики, 12. «Наукова думка», Киев, 1974.
- [2] В. Л. Броуде, Л. М. Умаров. Опт. и спектр., 39, 68, 1975.

- [3] А. В. Сечкарёв, Г. А. Гинет. Опт. и спектр., 36, 525, 1974; В сб.: VII Уральская конф. по спектр., вып. 2, Молекулярная спектр., 94. Изд. АН СССР, Свердловск, 1971.
- [4] И. И. Кондиленко, П. А. Коротков, Г. С. Литвинов. В сб.: Современные проблемы оптики и ядерной физики, 109. «Наукова думка», Киев, 1974.
- [5] О. В. Фиалковская. Опт. и спектр., 17, 397, 1964.
- [6] М. П. Лисица, Н. П. Харченко. Ж. прикл. спектр., 8, 667, 1968.
- [7] Г. Н. Жижиц. Автореф. докт. дисс., М., 1974.
- [8] М. А. Москалёва. Автореф. канд. дисс., М., 1973.
- [9] А. С. Давыдов. Теория поглощения света в молекулярных кристаллах. Изд. АН УССР, Киев, 1951.
- [10] А. В. Сечкарёв. Тез. докл. VIII Сибирского совещ. по спектр., ч. 2, 81. Изд. СО АН СССР, Иркутск, 1972.
- [11] А. В. Сечкарёв. В сб.: Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии, 159. «Наука», Новосибирск, 1975.
- [12] А. В. Сечкарёв, Д. В. Алексеев, А. Е. Семенов. Опт. и спектр., 42, в. 6, 1977.
- [13] А. И. Китайгородский. Органическая кристаллохимия. Изд. АН СССР, М., 1955.
- [14] P. M. Robinson, H. J. Rossel, H. G. Scott, G. Legge. Mol. Cryst. and Liquid Cryst., 11, 105, 1970.
- [15] И. В. Обреимов, А. Ф. Прихотько, И. В. Родникова. ЖЭТФ, 18, 409, 1948.
- [16] Э. А. Яковлев, Ф. М. Герасимов. Оптико-механич. промышл., в. 10, 28, 1964.
- [17] Г. Г. Петраш. Тр. ФИАН СССР, 27, 3, 1964.
- [18] A. Bree, M. Edelson, R. A. Kydd. Spectrochim. Acta, 31A, 1569, 1975.
- [19] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. «Наука», М., 1970.
- [20] R. D. Singh, R. S. Singh. Indian J. pure appl. Phys., 8, 348, 1970.
- [21] J. Loisel. Compt. rend., 226B, 330, 1968.
- [22] A. Stojiljkovic, D. Whiffen. Spectrochim. Acta, 12, 47, 1958.
- [23] А. В. Сечкарёв, П. Т. Николаенко. ДАН СССР, 182, 84, 1968; Изв. вузов, физика, № 4, 104, 1969.
- [24] А. В. Сечкарёв, П. Т. Николаенко, А. А. Артамонов, Б. П. Невзоров. Современные проблемы физической химии, 5, 223. Изд. МГУ, 1970.
- [25] А. В. Сечкарёв, И. Я. Мелик-Гайказян, П. Т. Николаенко. Тез. докл. XI Европ. конгр. по молекулярной спектр., 330. Таллин, 1973.
- [26] Б. П. Невзоров, А. В. Сечкарёв. Изв. вузов, физика, № 2, 75, 1971.
- [27] А. В. Сечкарёв, А. Е. Семёнов. В сб.: Спонтанное КРС, 36. «Знание», Киев, 1975.
- [28] А. Е. Семёнов. Автореф. канд. дисс., Киев, 1976.
- [29] А. Пуле, Ж.-П. Матье. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. «Мир», М., 1973.

Поступило в Редакцию 28 мая 1976 г.