

ПОЛЯРИЗОВАННЫЕ СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ МАЛЫХ ЧАСТОТ НЕКОТОРЫХ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

В. П. Герасимов

Проведено экспериментальное исследование поляризованных спектров комбинационного рассеяния малых частот сложных молекулярных монокристаллов: ацетанилида, *n*-ацетотолуидина, *n*-толуидина, *m*-динитробензола, флуорена и *m*-нитроанилина при разных температурах. Полное число частот, зарегистрированных в спектрах при низких температурах, согласуется с правилами отбора. Это дает основания полагать, что теоретико-групповой анализ фундаментальных колебаний в равной степени применим как к простым, так и к сложным молекулярным кристаллам. Проведено отнесение частот по типам симметрии. На основании данных по температурной зависимости параметров линий малых частот изученных кристаллов сделан вывод о том, что наибольший вклад в энергию низкочастотных мод ($10-30\text{ см}^{-1}$) вносят трансляционные движения молекул. Отмечены особенности в распределении интенсивностей в спектрах комбинационного рассеяния нецентросимметричных молекулярных кристаллов.

В спектрах комбинационного рассеяния (КР) малых частот молекулярных кристаллов проявляются длинноволновые колебания решетки, связанные с ориентационными и трансляционными движениями молекул в элементарной ячейке. По спектрам КР решеточных колебаний накоплен уже достаточно большой экспериментальный материал, разработаны теоретико-групповой анализ и полуэмпирические методы расчета предельных частот, среди которых доминирующим является метод атомных потенциалов.

В основном детальные теоретические и экспериментальные исследования спектров КР малых частот касались сравнительно простых по структуре кристаллов. Вместе с тем совсем мало исследований [1-5] посвящено изучению спектров сложных молекулярных кристаллов, например, содержащих четыре и более молекул в элементарной ячейке, межмолекулярные водородные связи или лишенных центра симметрии. Авторами работ [1-5] неоднократно отмечалось значительное отставание числа частот, проявившихся в спектрах КР решеточных колебаний сложных кристаллов, от общего числа частот, определяемого правилами отбора. Бедность спектров объяснялась разными причинами, например, ассоциацией молекул посредством межмолекулярных водородных связей. Неполюнота реальных спектров, как отмечали Невзоров и Сечкарев [5], вероятно, также может быть обусловлена близостью некоторых частот и малой интенсивностью отдельных линий. Поэтому требуется дальнейшее экспериментальное исследование спектров КР малых частот сложных молекулярных кристаллов. Такая задача и была поставлена в настоящей работе. Объектами исследования были выбраны молекулярные кристаллы орторомбической сингонии, содержащие четыре и восемь молекул в элементарной ячейке (табл. 1). В кристаллах ацетанилида и *n*-ацетотолуидина образуются межмолекулярные водородные связи типа N—H...O с длиной $\sim 2.94\text{ \AA}$, которые объединяют молекулы в цепи. Элементарная ячейка ацетанилида относится к центросимметричной пространственной

Таблица 1
Структура кристаллов и правила отбора в спектрах КР

Соединение	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	Рентгеноструктурные данные	Правила отбора в спектрах КР
Ацетанилид	114	$P_{bca}(D_{2h}^{15})$, $Z = 8$, 19.64; 9.48; 7.97 Å [6]	$6A_g + 6B_{1g} + 6B_{2g} + 6B_{3g}$
<i>n</i> -Ацетотолуидин	147	$P_{2_1^2_1^2_1}(D_2^4)$, $Z = 4$, 12.98; 9.82; 6.52 Å [7]	$6A + 5B_1 + 5B_2 + 5B_3$
<i>n</i> -Толуидин	44	$P_{na2_1}(C_{2v}^9)$, $Z = 8$, 5.98; 9.05; 23.3 Å [8]	$11A_1 + 12A_2 + 11B_1 + 11B_2$
<i>m</i> -Динитробензол	90	$P_{bn2_1}(C_{2v}^9)$, $Z = 4$, 13.26; 14.05; 3.81 Å [9]	} $5A_1 + 6A_2 + 5B_1 + 5B_2$
Флуорен	116	$P_{na2_1}(C_{2v}^9)$, $Z = 4$, 8.47; 5.70; 18.87 Å [10]	
<i>m</i> -Нитроанилин	114	$P_{ca2_1}(C_{2v}^5)$, $Z = 4$, 19.23; 6.48; 5.06 Å [11]	

группе, остальные же соединения кристаллизуются в нецентросимметричных классах. В комбинационном рассеянии нецентросимметричных кристаллов активны все предельные колебания оптических ветвей. В табл. 1

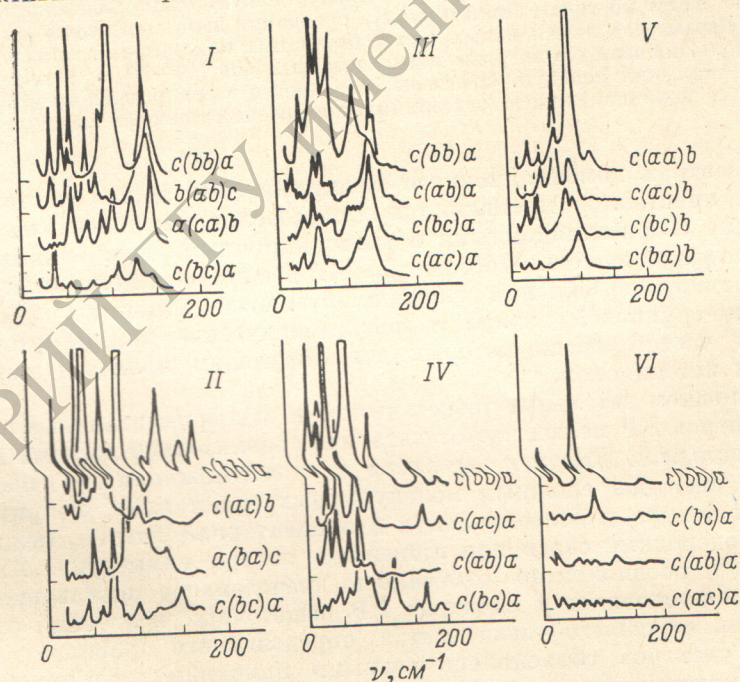


Рис. 1. Поляризованные спектры КР малых частот кристаллов ацетанилида (I), *n*-ацетотолуидина (II), *n*-толуидина (III), *m*-динитробензола (IV), флуорена (V) и *m*-нитроанилина (VI) при 110 К.

Обозначение спектральных ориентаций: первая и последняя буква указывают направление распространения падающего и рассеянного излучений, буквы в скобках — соответственно направление колебаний E; a, b, c — кристаллографические оси.

приведены правила отбора для спектров КР малых частот. Поскольку обертоны и составные частоты весьма редко проявляются в спектрах, то классификация длинноволновых колебаний решетки осуществлялась на основе симметрии фактор-группы. Следует отметить, что отсутствие

центра симметрии у молекул и большинства кристаллов изученных соединений, наличие межмолекулярных водородных связей обуславливает сложный трансляционно-ориентационный характер колебательных спектров.

Возбуждение КР осуществлялось по классической схеме под углом 90° излучением Ar^+ (4880 \AA) и $He-Ne$ (6328 \AA) лазеров с многократным прохождением лазерного луча через образец. При этом постоянно контролировалось состояние поляризации вышедшего из кристалла возбуждающего излучения. Спектры записывались спектрометрами ДФС-12, ДФС-32 и ДФС-24. Кристаллы вырезались из монокристаллических блоков по направлениям кристаллографических осей и имели форму параллелепипедов. Блоки были выращены из расплава по методу Бриджмена, осевой градиент температуры в зоне роста составлял $\sim 10 \text{ K/cm}$, а скорость роста не превышала 0.5 мм/час . Направления кристаллографических осей в блоках определялись рентгенографически. Как показали измерения, проведенные в поляризованном свете, для большинства кристаллов достаточно полные спектры КР малых частот получаются при приближении температуры образцов к азотной. На рис. 1 приведены поляризованные спектры КР малых частот сложных молекулярных кристаллов при 110 K . Значения частот решеточных колебаний при этой температуре и их отнесение по типам симметрии даны в табл. 2. Из нее видно, что не-

Т а б л и ц а 2

Частоты (см^{-1}) решеточных колебаний сложных молекулярных кристаллов ($T = 110 \text{ K}$)

Ацетанилид	n-Ацетотолуидин	n-Толуидин	m-Динитробензол	Флуорен	m-Нитроанилин
симметрия	симметрия	симметрия [12]	симметрия [13]	симметрия [14]	симметрия
		11 B_1			25 A_2
		21 A_2	21 B_2	19	28 A_1
		22 B_2			30 B_1, B_2
	28 A	25 A_2	20	24	
		34 A_1	28	26	
33 A_g		35 * B_2	31	33 $B_2?$	
35 B_{1g}		36 B_1	37 A_1	31	36 A_1
37 B_{3g}		40 B_2	42	39	41 B_2
45 A_g	40 B_2	53 A_1, B_2	45	41	43 B_1
46 B_{3g}	45 B_3	54 A_2	48	48	47 A_2
53 A_g	50 A	55 B_1	53	54	48 A_1
55 B_{1g}	51 B_1	63 * A_1, A_2	60 A_2	56	65 A_1
56 B_{2g}	52 B_2	64 B_2	71 B_1	61	67 A_2
65 ? (2×33)	60 A	67?	64	75 $B_2?$	68 $B_2?$
74 B_{1g}	62 B_2	72 B_2	73	77 A_2	70 A_1, B_1
75 B_{2g}	63 B_1	73 A_2	68	85 A_1	74 $A_2?$
80 B_{3g}	74 B_3	76 B_1	73		72 B_1
84 B_{1g}	81 A, B_3	77 * A_1		92 $A_2, B_2?$	82 $B_2, B_1?$
88 A_g	85 B_2	80 A_2	81	80	82 $B_2, B_1?$
92 B_{2g}	87 B_1	81 A_1	81		90 A_2
101 A_g		82 B_2	92		93 A_1
103 B_{2g}	92 A	109 * B_2	95		96 B_2
110 B_{3g}	101 B_1	116 * A_2	102	119 A_1	
124 ? ($101 + 33$)		117 A_1		103	123 A_2
126 B_{2g}	126? (2×63)	119 B_1	114	123 A_2	
129 B_{3g}	($28 + 102$)	135 A_1	124	124 B_1	
138 B_{1g}	135 B_2	138 B_1		126 B_2	121 } внутр.
144 A_g		140 B_2			125 }
146 B_{1g}	145 A	141?	139		128 }
147 B_{3g}	149 B_3	149 A_2	141		
148 B_{2g}		169 внутр.			
	170 } внутр.		161 }		172 } внутр.
	172 }		168 }		173 }
187 — внутр.	187 }		170 }		

* Полоса имеет сложный контур.

которые частоты очень близки, но, как правило, они проявляются в спектрах различных ориентаций и нередко имеют разную температурную зависимость. На рис. 2 в качестве примера показан температурный ход линий 55 (B_{1g}) и 56 (B_{2g}) см^{-1} , которые обнаружены в спектре ацетанилида. Тем не менее предстояло выяснить, не является ли это следствием ошибок измерений при возможной частичной деполяризации линий.

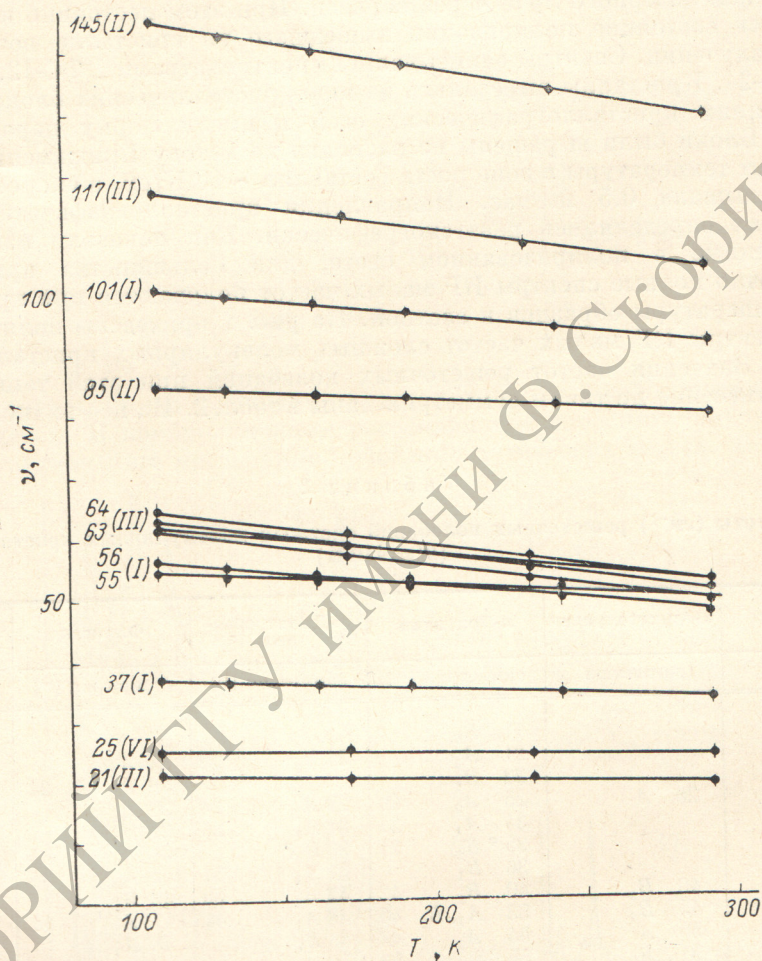


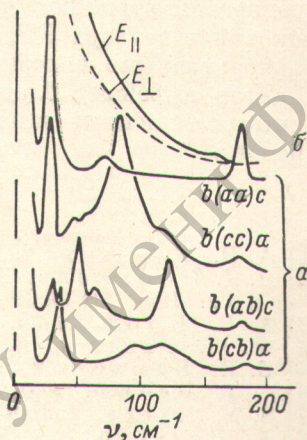
Рис. 2. Температурная зависимость некоторых частот решеточных колебаний сложных молекулярных кристаллов.

Деполяризация линий малых частот может быть обусловлена несколькими факторами. Во-первых, определенную погрешность вносят отклонения экспериментальной геометрии рассеяния от теоретической за счет фокусировки лазерного луча и расходимости рассеянного света. Погрешности, вносимые этими факторами, могут усиливаться ошибками при ориентировке и установке монокристаллов на оптической оси монохроматора. С целью уменьшения инструментальных погрешностей фокусировка луча осуществлялась длиннофокусной линзой, а рассеянное излучение диафрагмировалось. При этих условиях измеренная нами степень деполяризации контрольной линии 459 см^{-1} CCl_4 составила ~ 0.008 . Вероятно, с погрешностями опыта связано появление только слабых линий в некоторых поляризованных спектрах при низких температурах, частоты которых соответствуют частотам наиболее интенсивных линий других компонент. Во-вторых, как было показано в [15], вклад в деполяризацию линий КР малых частот могут вносить тепловые нарушения кристаллической решетки в виде ориентационных дефектов. При этом по мере при-

ближения температуры кристалла к точке плавления степень деполяризации линий возрастает. Детальное изучение температурной зависимости поляризованных спектров КР малых частот показало, что влияние ориентационной разупорядоченности молекул на состояние поляризации линий в случае наших кристаллов выражено менее отчетливо, чем в [15]. На рис. 3 в качестве примера приведены спектры комбинационного рассеяния кристалла и расплава ацетанилида при точке плавления. Как видно, поляризованные спектры монокристалла ($T=378$ К) по-прежнему сохраняют свою индивидуальность, а полосы имеют высокую степень поляризации. Это, вероятно, связано с тем, что в сложных молекулярных кристаллах с несимметричными разветвленными молекулами рост плотности ориентационных дефектов с температурой происходит значительно медленнее, чем в кристаллах, образованных компактными симметричными молекулами.

Возбуждение спектров неполяризованным светом может привести к существенному перекрытию линий с близкими частотами. Вероятно, именно это имеет место в кристалле *n*-толуидина, где Коломбо [16] наблюдала аномалию в температурном ходе ширины линии 53 см^{-1} — уменьшение ширины с температурой. В области этой частоты спектр оказался очень сложным, здесь нами зарегистрировано несколько близких линий (рис. 2). Весьма сложными являются и другие участки спектра *n*-толуидина, что отражается на форме контуров и ширине линий даже при низких температурах (рис. 1). Таким образом, проведенные детальные тем-

Рис. 3. Поляризованные спектры КР кристалла ацетанилида (а) при 378 К и расплава (б) при 393 К.



пературные и поляризационные исследования спектров КР ориентированных монокристаллов со сложной кристаллической структурой, на наш взгляд, достаточно убедительно показывают, что спектры содержат количество частот решеточных колебаний, находящееся в согласии с правилами отбора.

Остановимся на некоторых общих закономерностях в характере температурных изменений поляризованных спектров изученных сложных молекулярных кристаллов. Как показали измерения, большинство частот имеет линейную температурную зависимость (рис. 2) и лишь некоторые испытывают слабую нелинейность при подходе к точке плавления. Не замечено (кроме *n*-толуидина) также и нелинейных изменений ширины линий. Это в свете соображений, высказанных в работе [17], должно указывать на отсутствие броуновских переориентаций молекул в кристаллах. Уменьшение ширины линий при охлаждении образцов может быть обусловлено уменьшением ангармонизма решеточных колебаний [18] и влияния тепловых нарушений решетки [19]. Следует отметить, что к температуре наиболее чувствительны смещения и ширина высокочастотных линий (обл. $80\text{--}120\text{ см}^{-1}$). В *n*-толуидине Коломбо [16] наблюдала нелинейное изменение ширины линии 102 см^{-1} с нагреванием, которое ею связано с переориентацией молекул в кристалле. Все это позволяет предположить, что наибольший вклад в энергию высокочастотных мод вносят ориентационные движения молекул. Наименьшим температурным изменениям подвержены частоты, расположенные в непосредственной близости от возбуждающей ($10\text{--}30\text{ см}^{-1}$). Эти частоты испытывают лишь незначительные смещения и уширения во всем интервале от 110 К до плавления. Их наблюдаемая ширина при 110 К составляет $1\text{--}2\text{ см}^{-1}$, что почти соответствует ширине аппаратной функции прибора. Вероятно, наиболь-

ший вклад в энергию этих частот могут вносить трансляционные движения молекул, ангармонизм которых, по-видимому, не велик. Это отражается и на форме контуров линий. При высоких температурах высокочастотные линии имеют контур, близкий к дисперсионному, а низкочастотные — близкий к гауссову. Однако оценить относительный энергетический вклад трансляционных и ориентационных движений молекул возможно только при детальном расчете, что является в настоящее время весьма сложной задачей. Отметим также одну особенность в распределении интенсивностей в спектрах. Интенсивности слабых и сильных линий могут различаться более чем на порядок, а в некоторых нецентросимметричных кристаллах — на два. Особенно высокой интенсивностью обладают некоторые частоты кристаллов с нелинейными оптическими свойствами (*m*-нитроанилин, *m*-динитробензол и др.). В кристалле *n*-ацетотолуидина интенсивность двух линий антисимметричных колебаний 62 (B_2) и 101 (B_1) см^{-1} (рис. 1) значительно превышает интенсивности полносимметричных частот. Причины отмеченных выше различий в интенсивностях линий нецентросимметричных кристаллов следует искать в особенностях их упаковки и тензора КР, некоторые компоненты которого связаны с дипольноактивными колебаниями решетки.

Автор выражает благодарность А. В. Сечкареву за обсуждение результатов и ценные замечания, а также В. С. Коробкову за внимание к работе.

Литература

- [1] А. В. Коршунов. ДАН СССР, 74, 691, 1950.
- [2] И. Д. Полякова, Ш. Ш. Раскин, А. В. Сечкарев, Ф. И. Скрипов. Изв. АН СССР, сер. физ., 14, 419, 1950.
- [3] А. В. Коршунов, В. А. Селькин. ЖЭТФ, 23, 576, 1952.
- [4] Ш. Ш. Раскин, А. В. Сечкарев. ДАН СССР, 128, 67, 1959.
- [5] Б. П. Невзоров, А. В. Сечкарев. Изв. вузов, физика, 2, 75, 1974.
- [6] С. J. Brown. Acta cryst., 21, 442, 1966.
- [7] S. N. Mitra. Indian J. Phys., 43, 426, 1969.
- [8] A. Bertinotti. Compt. Rend., 187, 4174, 1963.
- [9] E. M. Archer. Proc. Roy Soc., A188, 51, 1947.
- [10] J. Iball. Z. Kristallograph., A94, 397, 1936.
- [11] J. L. Stefenon, A. C. Skarski. J. Phys. C.: Sol. State Phys., 5, 233, 1972.
- [12] L. Colombo. Spectrochim. Acta, A23, 1561, 1967.
- [13] A. V. Bobrov, J. P. Mathieu, H. Poulet. J. Raman Spectrosc., 2, 381, 1974.
- [14] A. Vree, R. Zwargh. J. Chem. Phys., 51, 912, 1969.
- [15] А. Е. Семенов, А. В. Сечкарев. В сб.: Спонтанное комбинационное рассеяние света. «Знание», Киев, 1975.
- [16] L. Colombo, D. Moreau. Compt. Rend., B 265, 487, 1967.
- [17] П. А. Бажулин, А. В. Раков, А. А. Рахимов. Опт. и спектр., 16, 1027, 1964.
- [18] А. Ф. Бондарев. Изв. СО АН СССР, сер. хим., 7, 74, 1963.
- [19] А. В. Сечкарев. В сб.: Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. «Наука», Новосибирск, 1975.

Поступило в Редакцию 26 октября 1976 г.