

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ И СОСТОЯНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ЛИБРАЦИОННЫХ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ

А. Е. Семенов и А. В. Сечкарев

Работа посвящена экспериментальному изучению состояния поляризации спектров КР либрационных колебаний молекулярных монокристаллов при разных температурах. Обнаружено, что при увеличении температуры степени деполаризации линий спектра имеют тенденцию к сближению, спектр деполаризуется, изменяются индикатрисы переходов между спектрами разной поляризации. Характер перераспределения интенсивностей линий спектров КР и изменение степени деполаризации линий позволяют сделать заключение о возникновении под действием температуры ориентационных дефектов в кристаллической решетке.

В настоящей работе показано, что интерпретация поляризованных спектров комбинационного рассеяния (КР) реальных молекулярных кристаллов особенно вблизи точек фазовых переходов возможна только с учетом их дефектности и в первую очередь ориентационной разупорядоченности молекул в кристалле.

В спектрах комбинационного рассеяния молекулярных кристаллов, обладающих центрами инверсии, в области малых частот (от 0 до 250 см^{-1}), проявляются линии либрационных колебаний (вращательных качаний) молекул кристаллической решетки [1]. Такие параметры рассеянного излучения, как спектральный состав, ширина линий, их интенсивность, состояние поляризации, форма контуров линий, отображают физические свойства рассеивающей среды, являются пригодными для анализа дефектов кристаллической решетки [2-4]. Наименее изученным из этих параметров остается состояние поляризации линий, его зависимость от температуры.

Спектры возбуждались He—Cd лазером (линия генерации $\lambda = 4416 \text{ \AA}$), регистрировались на спектрометре ДФС-12 фотоэлектрически. Температура менялась от комнатной до температур вблизи точек плавления.

В качестве объектов исследования выбирались кристаллы, достаточно хорошо изученные, — нафталин, дифенил, парадихлорбензол (эти кристаллы относятся к моноклинной системе C_{2h}^5 с двумя молекулами в элементарной ячейке).

Для ориентации кристаллов применялась методика спектроскопического определения главных осей тензора производных поляризуемостей кристаллов без применения рентгеноструктурного анализа [5]. Поляризованные спектры приведены на рис. 1.

Были построены индикатрисы переходов между спектрами разной поляризации (рис. 2), т. е. получена зависимость пиковой интенсивности от углов между главными осями тензора производных поляризуемости и направлением поляризации рассеянного излучения. Индикатрисы переходов между спектрами разной симметрии отличаются от индикатрис переходов между спектрами одной симметрии.

Температурные измерения поляризованных спектров монокристаллов дали следующие результаты. При увеличении температуры происходит

перераспределение интенсивностей между линиями внутри каждого спектра. При этом спектры, имевшие характерное распределение интенсивности при комнатной температуре, теряют свою индивидуальность, становятся похожими друг на друга при приближении к температуре плавления.

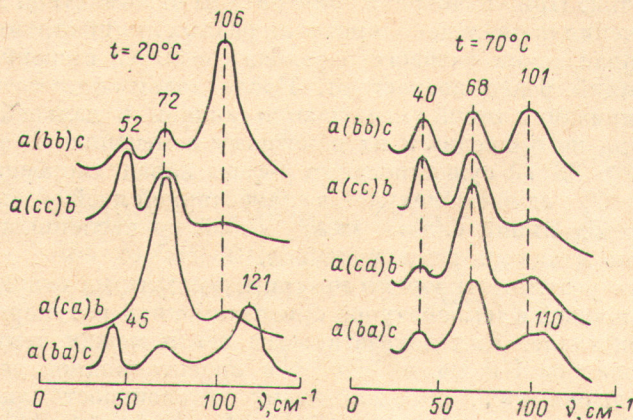


Рис. 1. Поляризованные спектры монокристаллов нафталина при разных температурах

Левая буква внутри скобок показывает направление поляризации возбуждающего электрического поля, правая — направление поляризации рассеянного света, буквы слева и справа от скобок соответствуют направлению распространения падающего и рассеянного излучения.

ния. Линии сдвигаются к возбуждающей, происходит их уширение, низкочастотный фон возрастает незначительно (рис. 1).

При увеличении температуры очень сильно изменяются индикатрисы переходов между спектрами различной поляризации. Пиковая интенсивность линий практически перестает зависеть от углов между главными осями тензора производной поляризуемости и направлением поляризации рассеянного света (рис. 2).

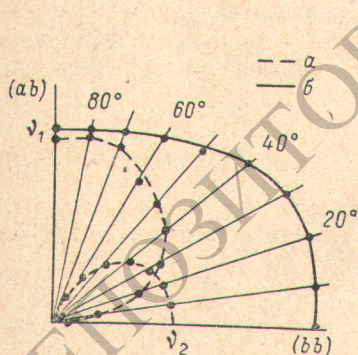


Рис. 2. Индикатрисы переходов между различными поляризованными спектрами монокристаллов нафталина.

$t, ^\circ\text{C}: a=20, b=70$.

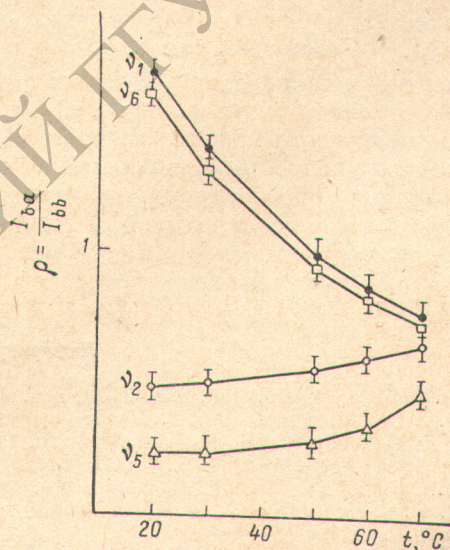


Рис. 3. Зависимость степени деполяризации линий (ρ) малых частот нафталина.

Происходит как бы усреднение интенсивности по всем возможным углам ориентации молекул в кристалле.

Численные значения степени деполяризации для различных линий изменяются постепенно с ростом температуры и имеют тенденцию к сбли-

жению при переходе к температуре плавления (рис. 3). Однако в парадихлорбензоле наблюдается качественно иное поведение степени деполяризации всех линий при приближении к температуре фазового перехода кристалл—кристалл, сопровождающегося изменением симметрии кристаллической решетки. При увеличении температуры от комнатной до $t=30^\circ\text{C}$, численные значения степени деполяризации разных линий стремятся к сближению, но вблизи точки фазового перехода ($t=30^\circ\text{C}$) степени деполяризации всех линий резко возрастают. После точки фазового перехода степени деполяризации линий уменьшаются скачком и дальнейшее нагревание кристалла не приводит к их заметному изменению. В температурной области ($t > 33^\circ\text{C}$) существования β -фазы парадихлорбензола (триклинная система C_2^1 с одной молекулой в элементарной ячейке) степени деполяризации разных линий близки между собой по численным значениям и незначительно меняются с температурой.

Полученные результаты можно интерпретировать на основе представлений о нарастающей с температурой ориентационной разупорядоченности молекул в кристалле. Для доказательства связи между температурным поведением спектров КР малых частот и ориентационной дефектностью обратимся к выражению, определяющему интенсивность линий малых частот в поляризованных спектрах КР [2]: $I_{ij} \sim \gamma^2 \Delta\alpha^2 A_{ij}$.

При изменении температуры амплитуда либраций молекул γ меняется для всех линий спектра примерно одинаково. Поэтому с помощью этого множителя нельзя объяснить наблюдаемое существенное перераспределение интенсивностей в поляризованных спектрах. Разность поляризуемостей молекул $\Delta\alpha$ не меняется с температурой. Видимо, причину, объясняющую температурное перераспределение интенсивностей в спектрах монокристаллов, следует искать в температурном изменении ориентационного множителя A_{ij} . Тем более, что множитель A_{ij} ответствен за различия интенсивностей линий в спектрах МЧ при комнатной температуре. Напомним, что A_{ij} представляет собой разнообразные комбинации косинусов углов между кристаллографическими осями и главными осями инерции молекул. Но если множитель A_{ij} зависит от температуры, то значит, что с изменением температуры, будут меняться углы между кристаллографическими осями и осями молекул, т. е. мы приходим к понятию ориентационной дефектности молекул в кристалле. Таким образом, наблюдающееся перераспределение интенсивностей в поляризованных спектрах должно быть связано с ориентационной разупорядоченностью молекул в кристалле. Степень деполяризации линий МЧ определяется отношением интенсивностей, поэтому ее температурное изменение также обязано существованию ориентационных дефектов в кристалле.

Литература

- [1] Ш. Ш. Раскин. Изв. АН СССР, сер. физ., 11, 367, 1947.
- [2] M. Ito, M. Suzuki, T. Yokoyama. In: Excitons, Magnons and Phonons in Mol. Cryst., Ch. 1, Cambridge Un. Press, edited by Zahlan B., 1968.
- [3] K. S. Viswanathan. Can. J. Phys., 41, 423, 1963.
- [4] M. Chelfenstein, H. Szwars, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 14, 273, 1971.
- [5] А. Е. Семенов, А. В. Сечкарев. В сб.: Спонтанное КР света, 36, Киев, 1975.

Получено в Редакцию 6 января 1977 г.