

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ  
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА  
МАЛЫХ ЧАСТОТ КРИСТАЛЛА ТРИБРОМБЕНЗОЛА**

В. Г. Подопригора и В. Ф. Шабанов

Произведен расчет интенсивностей линий комбинационного рассеяния света (КРС) решеточных колебаний молекулярного кристалла 1,3,5-трибромбензола. В модели индуцированных диполей вычислена эффективная молекулярная поляризуемость, определено влияние кристаллического и действующего полей на электрооптические характеристики данного молекулярного кристалла. Предлагаемая модель позволяет получить лучшее, чем в модели ориентированного газа, согласие с экспериментом, проведенным методом лазерной спектроскопии КРС.

В работе рассчитана интенсивность линий комбинационного рассеяния света (КРС) решеточных колебаний молекулярного кристалла 1,3,5-трибромбензола, молекулы которого совершают сложные трансляционно-ориентационные движения в элементарной ячейке. Структура кристалла описана в [1], предельные частоты спектра малых колебаний вычислены в работе [2] с использованием атом-атом потенциалов. Вычисление интенсивностей линий (КРС) колебаний решетки, выполненное в модели ориентированного газа как для данного, так и для целого ряда других молекулярных кристаллов, не дало удовлетворительного согласия с экспериментом [3]. Необходимо было учесть отличие поляризуемости молекулы в кристалле от ее поляризуемости в газовой фазе [4], а также отличие поля, действующего на молекулу, от макроскопического поля кристалла [5].

Интенсивность линий КРС решеточных колебаний пропорциональна квадрату производной диэлектрической восприимчивости  $\chi$  кристалла по нормальным координатам  $Q$ . Запишем  $\partial\chi/\partial Q$  в виде

$$\frac{\partial\chi_{ik}}{\partial Q} = \frac{1}{V} \sum_{s=1}^s \left[ \frac{\partial\gamma_{ik}^{(s)}}{\partial Q} \left( \bar{1} - \frac{4\pi}{V} \sum_{s=1}^s \sum_l \gamma_{il}^{(s)} L_{li} \right) + \frac{4\pi}{V} \gamma_{ik}^{(s)} \left( \sum_{s=1}^s \sum_l \frac{\partial\gamma_{il}^{(s)}}{\partial Q} L_{li} + \gamma_{il}^{(s)} \frac{\partial L_{li}}{\partial Q} \right) \right] \left( \bar{1} - \frac{4\pi}{V} \sum_{s=1}^s \sum_l \gamma_{il}^{(s)} L_{li} \right)^{-2}. \quad (1)$$

Здесь  $\gamma^{(s)}$  — эффективная поляризуемость  $s$ -й молекулы в ячейке кристалла,  $Z$  — число молекул в элементарной ячейке,  $V$  — ее объем,  $L_{li}$  — тензор факторов Лоренца.

Интенсивность рассеянной волны зависит, таким образом, не только от изменения эффективной молекулярной поляризуемости (ЭМП), но и от коэффициентов внутреннего поля при нормальных колебаниях. Оценки показали, что  $\partial L/\partial Q$  значительно меньше производных от ЭМП по нормальной координате. Кроме того, сравнение интенсивности КРС



производится нами для линий одного типа симметрии колебаний, т. е. в спектре, полученном при определенной ориентации образца монокристалла относительно электрического вектора падающей волны лазера. В этом случае различие во внутреннем поле, действующем на молекулы, никак не сказывается на величинах относительных интенсивностей линий спектра малых частот.

Тогда основным членом, определяющим интенсивность КРС решеточных колебаний, будет тензор  $\partial\gamma/\partial Q$ , вычисленный в модели индуцированных атомных диполей [4]. При этом для каждой  $k$ -й пары атомов, принадлежащих соседним молекулам, определяется тензор поляризуемости

$$\beta_{lm}^{(k)} = (\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel})^{(k)} t_{kl} t_{km} + \alpha_{\perp}^{(k)} \delta_{lm}, \quad (2)$$

где  $t$  — элементы матрицы направляющих косинусов связи,  $\delta_{em}$  — символ Кронекера,  $\alpha_{\parallel}$  и  $\alpha_{\perp}$  — поляризуемости вдоль и поперек линии связи между атомами в кристалле, которые вычисляются по формулам (7) работы [4]. В предположении, что шестая степень среднего межмолекулярного расстояния  $r^6 \gg \alpha_i \alpha_j$ , где  $\alpha_i$  и  $\alpha_j$  имеют физический смысл поляризуемостей атомов порядка  $10^{-24}$  см<sup>3</sup>, получим

$$\beta_{lm} \approx \sum_k \frac{2(\alpha_i \alpha_j)^{(k)}}{r_k^6} (3t_{kl} t_{km} - \delta_{lm}). \quad (3)$$

Значения  $\alpha$  взяты из работы Липпинкотта [6]. Суммируя (2) по кристаллическому окружению и прибавляя полученный тензор к тензору поляризуемости свободной молекулы, получим эффективную молекулярную поляризуемость  $\gamma$ . Таким образом, ЭМП определяется из собственных параметров молекул и характеризует как свойства самих молекул, так и кристаллов в целом.

Кристаллическое поле изменяет тензор поляризуемости свободной молекулы, причем взаимодействие электронных оболочек атомов сказывается прежде всего на анизотропии этого тензора, оставляя неизменным его среднее значение.

Ранее нами рассмотрены вращательные колебания молекулы как целого в кристаллическом поле. Например, тензор  $\gamma(\Theta_u)$ , определяющий интенсивность рассеяния на поворотном качании вокруг оси  $Ou$  с малой амплитудой, приведен в работе [4] [формула (4)]. Интенсивность КРС вращательных качаний молекул определяется видом тензора  $\gamma(\Theta)$ , т. е. главным образом, квадратом анизотропии ЭМП. Учет действующего на молекулу кристаллического поля приводит к тому, что меняются элементы тензора, соответствующие разностям поляризуемостей вдоль осей, перпендикулярных оси вращения. В табл. 1 приведены значения тензоров  $\gamma(\Theta_u)$ ,  $\gamma(\Theta_v)$ ,  $\gamma(\Theta_w)$ , вычисленные в модели ориентированного газа (1) и с использованием метода индуцированных диполей (2).

Таблица 1

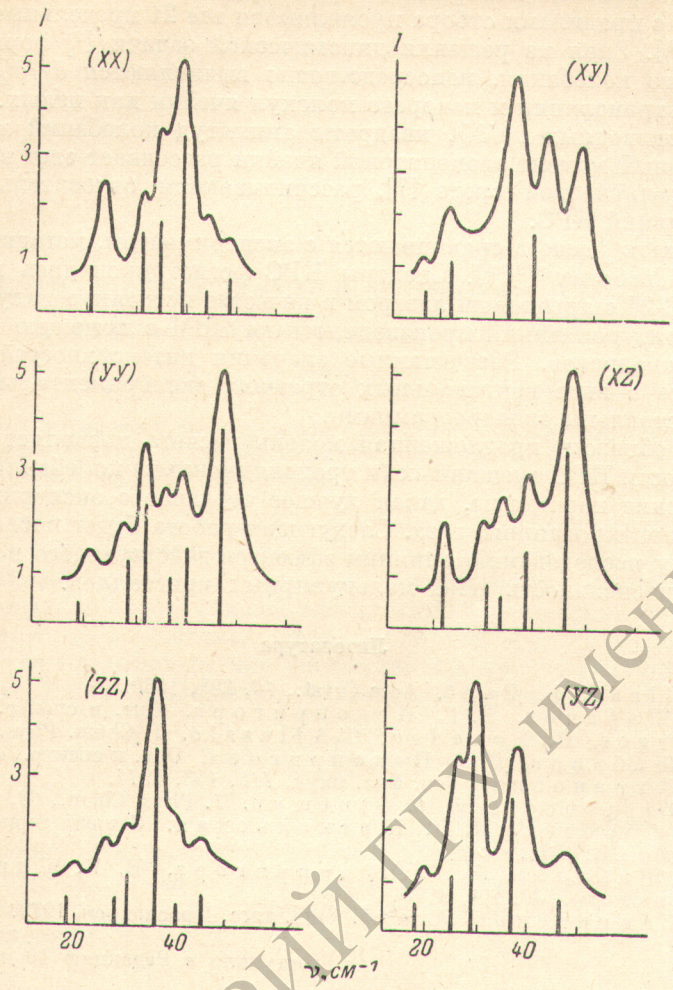
Элементы тензоров  $\gamma(\Theta_u)$ ,  $\gamma(\Theta_v)$ ,  $\gamma(\Theta_w)$ , вычисленные в модели ориентационного газа (1) и с учетом кристаллического окружения (2) для кристалла 1,3,5-трибромбензола (молекулярная система координат)

		$\gamma(\Theta_u) \cdot 10^{-25}, \text{ см}^3$			$\gamma(\Theta_v) \cdot 10^{-25}, \text{ см}^3$			$\gamma(\Theta_w) \cdot 10^{-25}, \text{ см}^3$		
1	{	0	0	0	0	0	-110.3	0	5.2	0
		0	0	115.5	0	0	0	5.2	0	0
		0	115.5	0	-110.3	0	0	0	0	0
2	{	0	-5.4	6.7	10.8	4.9	-89.5	13.4	-0.2	4.9
		-5.4	-9.8	88.7	4.9	0	-6.7	-0.2	-13.4	-5.4
		6.7	88.7	9.8	-89.5	-6.7	-10.8	4.9	-5.4	0

В модели ориентированного газа предполагалось, что поляризуемость молекулы (а значит и ячейки) не меняется при ее трансляционных колеба-



ниях. Поэтому интенсивность таких колебаний равна нулю. Ввиду явной зависимости ЭМП (и диэлектрической восприимчивости кристалла) от меж-  
 атомных расстояний, появляющейся в модели индуцированных диполей,



Поляризованные спектры решеточных колебаний кристалла 1,3,5-трибромбензола.

Расчитанные относительные интенсивности линий РРС приведены в виде вертикальных отрезков под экспериментальными спектрограммами.

оказывается возможным определить изменение  $\chi$  с изменением этих расстояний и при трансляционных смещениях молекул друг относительно друга. В табл. 2 приведены значения производных восприимчивости  $\chi$  по внешним трансляционным смещениям —  $\partial\chi/\partial Q$  в системе координат, связанной с осями кристалла.

Таблица 2

Значения производных  $\chi$  по внешней трансляционной координате смещения вдоль осей X, Y, Z кристалла трибромбензола

$V \cdot \partial\chi/\partial X, \text{ \AA}$			$V \cdot \partial\chi/\partial Y, \text{ \AA}$			$V \cdot \partial\chi/\partial Z, \text{ \AA}$		
-13.4	0.	0	-14.9	0	-7.8	5.5	4.9	0
0	19.1	-7.8	0	38.6	0	4.9	-14.9	0
0	-7.8	0.2	-7.8	0	-18.3	0	0	4.3



Поскольку молекулы в кристалле 1,3,5-трибромбензола занимают общее положение, они совершают сложные движения: смещаются вдоль осей и одновременно поворачиваются вокруг этих осей. В спектрах КРС в согласии с правилами отбора проявляются все 21 предельные колебания решетки [2]. Зная из решения динамической задачи [2] форму каждого нормального колебания, непосредственно вычисляются  $\partial\chi/\partial Q$  при одновременной трансляции и повороте молекул ячейки как целых. Определив тензор производных  $\partial\chi/\partial Q$ , квадраты амплитуд колебаний и учитывая, что дипольный момент элементарной ячейки рассеивает свет в анизотропной кристаллической среде [7], рассчитываются относительные интенсивности линий КРС.

Результаты расчета сравниваются с экспериментом, методика которого описана в работах [8, 9]. Спектры КРС регистрировались на спектрометре ДФС-24 с аргоновым лазером в качестве источника излучения. Разделение контуров линий производилось на ЭВМ с помощью метода наименьших квадратов. Рассчитанные значения интенсивностей приведены на рисунке в виде вертикальных отрезков; экспериментальные результаты представлены спектрограммами.

Таким образом, предложенная модель расчета позволяет определить интенсивности КРС смешанных (и трансляционных) колебаний и их электрооптические параметры, давая лучшее согласие с экспериментом, чем модель ориентированного газа. Следующая работа будет посвящена более подробному исследованию влияния эффектов действующего поля на абсолютную интенсивность КРС молекулярных кристаллов.

#### Литература

- [1] J. Milledge, L. Pant. *Acta Cryst.*, **16**, 285, 1960.
- [2] В. Ф. Шабанов, В. Г. Подопригора. *Опт. и спектр.*, **39**, 6, 1975.
- [3] E. Burgos, H. Bonadeq, D'Allessio. *J. Chem. Phys.*, **63**, 38, 1975.
- [4] В. Ф. Шабанов, В. Г. Подопригора. *Опт. и спектр.*, **41**, 1069, 1976.
- [5] В. М. Агранович. *Усп. физ. наук*, **112**, 143, 1974.
- [6] E. R. Lippincott, J. M. Stutman. *J. Phys. Chem.*, **68**, 10, 1964.
- [7] Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская. *Основы кристаллофизики*. «Наука», М., 1975.
- [8] В. Ф. Шабанов, В. Г. Подопригора, В. П. Спиридонов. *Опт. и спектр.*, **39**, 196, 1975.
- [9] В. П. Спиридонов. Автореф. канд. дисс. Красноярск, 1977.

Поступило в Редакцию 10 ноября 1977 г.