

**О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ
СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ
СВЕТА МАЛЫХ ЧАСТОТ
НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ**

М. А. Коршунов

Проводится изучение влияния неупорядоченности на характеристики линий внешних решеточных колебаний. Проводились съемки поляризационных спектров КР света малых частот кристалла *n*-хлорнитробензола с неупорядоченным расположением молекул. Сравнение проводилось с упорядоченным кристаллом *n*-дибромбензола. Сделан расчет для случая упорядоченного расположения молекул в кристалле *n*-хлорнитробензола и разупорядоченного по методу Дина. Сопоставлены результаты расчетов с экспериментом. Такое сопоставление указывает на неупорядоченное расположение молекул в кристалле. Объясняется большая ширина линий спектра малых частот и появление новых линий, запрещенных правилами отбора.

Исследование динамики решетки неупорядоченных кристаллов стало возможно с применением ЭВМ. Хотя в последние годы были предприняты значительные усилия в исследовании неупорядоченных систем, достигнутый прогресс мал в связи со значительными математическими трудностями. В кристаллах с упорядоченным расположением молекул имеет место ряд упрощений, которые не могут быть применены к неупорядоченным системам. Геометрия неупорядоченных систем не может быть выявлена с помощью рентгеноструктурного анализа. Не является строго справедливым и понятие о фононах в неупорядоченных системах, для которых колебательное возбуждение может не обладать вполне определенным волновым вектором.

Для выяснения особенностей динамики решетки неупорядоченных молекулярных кристаллов нами были изучены спектры *n*-хлорнитробензола и произведено сравнение со спектрами упорядоченного кристалла *n*-дибромбензола. Ранее с этой целью было проведено изучение неупорядоченного кристалла *n*-бромхлорбензола [1].

По рентгеноструктурным данным [2] *n*-хлорнитробензол, молекулы которого не имеют центра инверсии, кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе C_{2h}^5 с двумя молекулами в элементарной ячейке. Молекулы *n*-хлорнитробензола имеют дипольный момент, направленный вдоль оси, соединяющей нитрогруппу и хлор. Поэтому кристаллизуются в пространственной группе C_{2h}^5 с двумя молекулами на ячейку они могут лишь при условии статистической симметрии. Иными словами, трансляционная инвариантность выполняется, если считать направление дипольного момента в ту или другую сторону неразличимым. Можно отметить, что нитрогруппа и хлор значительно отличаются по химической природе и по силовым межмолекулярным взаимодействиям.

Для эксперимента использовался образец, приготовленный в форме прямоугольного параллелепипеда, ребра которого параллельны главным осям эллипсоида рефракции. Кристаллографические оси находились на рентгеновском дифрактометре УРС-50. Съемка спектров КР света малых частот производилась на спектрометре ДФС-24. Для возбуждения спектра

использовался луч гелий-неонового лазера. Обработка контуров линий для установления истинной ширины линий производилась по методу Суэцинского [3], а разделение контуров по методу, изложенному в работе [4]. Более подробно методика эксперимента описана в [5].

По теоретико-групповому анализу в спектре КР света малых частот идеальных кристаллов с пространственной группой C_{2h}^5 и $Z=2$ разрешено шесть колебаний, связанных с вращательными качаниями молекул. Для неупорядоченных кристаллов, как указывается в работе [6], возможно снятие запрета и с трансляционных колебаний.

Результаты измерений поляризованных спектров кристалла *n*-хлорнитробензола приведены в таблице. Для сравнения там же указаны значения частот и ширин линий кристалла *n*-дибромбензола, взятые из работы [7].

<i>n</i> -Хлорнитробензол			<i>n</i> -Дибромбензол		
частота, см ⁻¹	ширина, см ⁻¹	тип	частота, см ⁻¹	ширина, см ⁻¹	тип
13.2			20	2.8	B_g
24.4	12.3	B_g	37.4	3	A_g
30.9	19.5	A_g	39.4	3.1	B_g
34	18.5	B_g	40.5	3.3	A_g
35.2	19.5	A_g	93	13	A_g
47.9	26	A_g	97	10.4	B_g
63.4	26				
68.2	25.7	B_g			
79					
94	8.5				
105	8.5				

При изучении контуров *n*-хлорнитробензола с большей дисперсией была обнаружена тонкая структура уширенных контуров и найден ряд новых линий. Спектрограммы шести компонент тензора рассеяния *n*-хлорнитробензола (а) и *n*-дибромбензола (б) приведены на рис. 1. Между спектрами обоих соединений имеется сходство по характеру спектров, но видно и отличие по количеству линий, их ширинам и структурности полос в *n*-хлорнитробензоле. При температурных исследованиях некоторых наиболее узких линий было обнаружено, что они также имеют структурность. Спектрограммы двух компонент χ_{xx} и χ_{xy} кристалла *n*-хлорнитробензола при температуре съемки 173 К приведены на рис. 2. На этих спектрах видно наличие лишних линий, которые слабо выражены на соответствующих компонентах спектра, снятых при комнатной температуре (рис. 1, а).

Для объяснения данных эксперимента был произведен расчет спектра частот неупорядоченного кристалла *n*-хлорнитробензола на ЭВМ М-220 по методу Дина [8] с использованием атом-атом потенциала [9]. До настоящего времени метод Дина не применялся для расчета спектров КР света малых частот и поэтому было не ясно, дает ли этот метод удовлетворительные результаты в данном случае.

Идея вычислительной процедуры по этому методу следующая. На основе координат атомов молекул и полей межмолекулярных сил получают элементы динамической матрицы. Молекулы нумеруются так, чтобы матрица имела квазидиагональную форму с наименьшей полосой отличных от нуля элементов. При этом вычислительная процедура занимает минимальное время. Порядок матрицы равен ушестеренному числу молекул, принятых в рассмотрение. Далее на основе метода Гаусса строится последовательность полиномов, которая является последовательностью Штурма и для нее применима теорема об отрицательных собственных значениях, употребляемая Дином для расчетов спектров [8]. На основе таких расчетов строятся гистограммы, которые показывают вероятность проявления линий спектра в выбранном частотном интервале.

Силловые постоянные находились путем прямого дифференцирования потенциальной энергии, записанной в виде суммы парных атом-атомных взаимодействий [9]. Изменения распределения частот для упаковок, состоящих более чем из 40 молекул, незначительны. Поэтому для выяснения наиболее существенных особенностей спектров неупорядоченных кристаллов выбор такого числа молекул в окружении представлялся нам достаточным. Постоянные параметры в выражении для потенциала парных взаимодействий были взяты из работы Спиридонова [7].

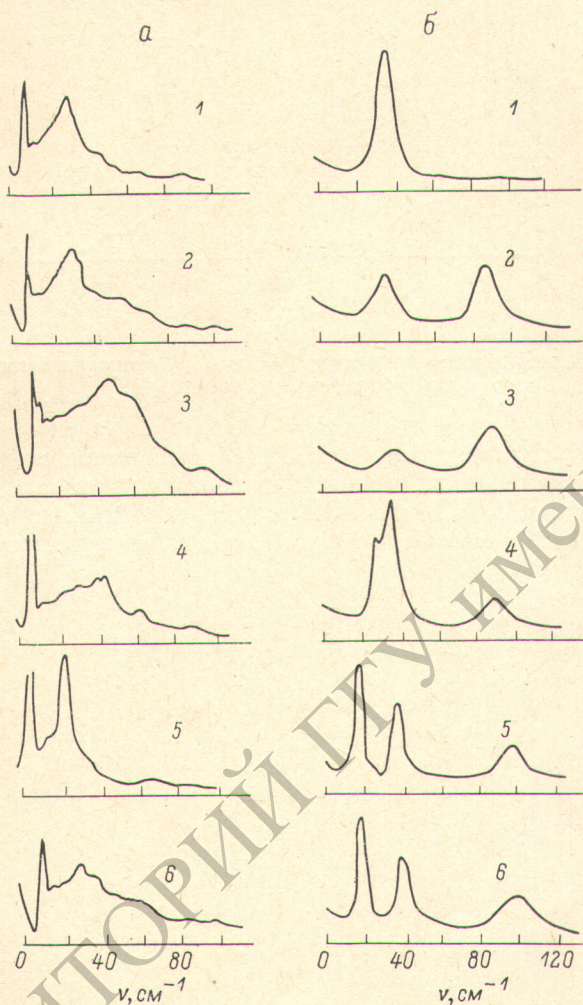


Рис. 1. Спектры ИР света малых частот *n*-хлорнитробензола (а) и *n*-дибромбензола (б).

1 — компонента χ_{xx} тензора рассеяния, 2 — χ_{yy} , 3 — χ_{xx} , 4 — χ_{xx} , 5 — χ_{yy} , 6 — χ_{yy} .

Гистограмма для случая неупорядоченного расположения молекул в кристалле *n*-хлорнитробензола, полученная по методу Дина, представлена на рис. 3, а. На рис. 3, б представлены результаты в случае предположения об упорядоченном расположении молекул в кристалле *n*-хлорнитробензола, рассчитанного по методу Борна [10]. На рис. 3, в представлен экспериментальный спектр поликристаллического образца исследуемого объекта.

Прямого сравнения гистограмм колебательных спектров со спектральными провести затруднительно, поскольку экспериментальные результаты определяются не только плотностью состояний, но и факторами интенсивности, которые в свою очередь зависят от ряда причин. Однако сравнение положений полос может дать полезную информацию. На основе такого рассмотрения общее согласие с экспериментом выглядит неплохим.

В одном из вариантов ранней структурной работы [2] строение *n*-хлорнитробензола описывалось идеальной пространственной группой *Pc*. При расчете спектра в этом случае было получено девять частот. Расчет

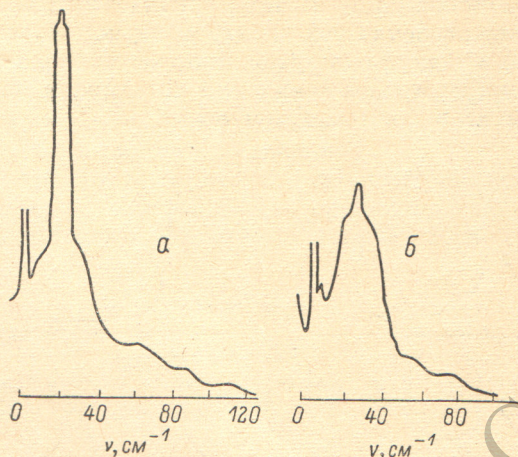


Рис. 2. Спектрограммы двух компонент χ_{xy} (а) и χ_{xx} (б) тензора рассеяния кристалла *n*-хлорнитробензола при 173 К.

спектра с учетом неупорядоченности, которая является следствием нецентросимметричности молекул *n*-хлорнитробензола, показал, как видно из гистограммы на рис. 3, а, появление структурности и лишних полос в областях от 0 до 12 см^{-1} и от 80 до 100 см^{-1} . Увеличение частот по сравнению

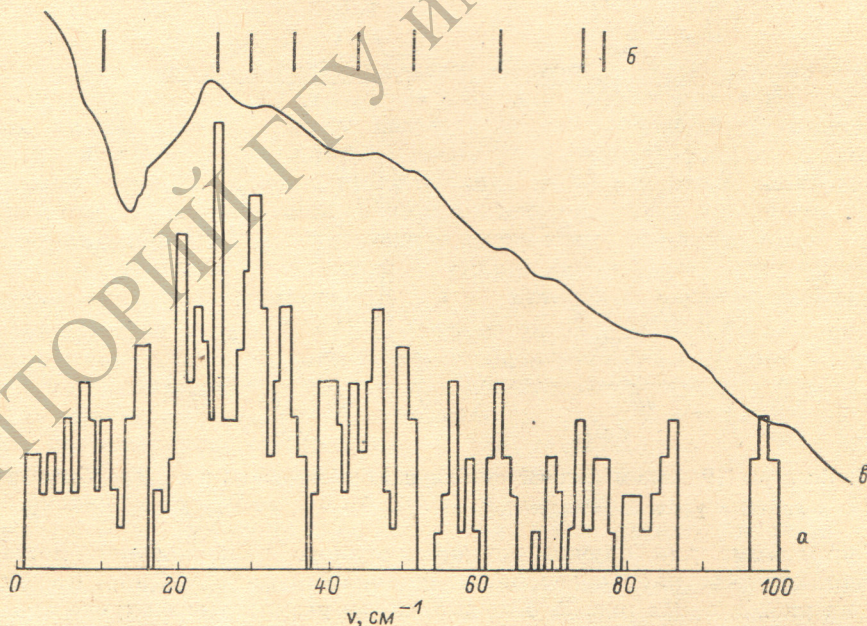


Рис. 3. Гистограмма, полученная методом Дина (а), спектр упорядоченного случая (б), экспериментальный спектр поликристалла *n*-хлорнитробензола (в).

с упорядоченным случаем объясняется тем, что при неупорядоченном расположении молекул увеличивается энергия взаимодействия и по правилам Рэлея [11] это ведет к увеличению частот.

Идентификация пиков в различных частях спектра (рис. 3, а) была получена простым анализом вычисленных спектров для различных конкретных кластеров, содержащих небольшое количество молекул. Подобный

прием был предложен в работе Дина и Бэйкона [12] для двухкомпонентных простых атомных решеток. Было найдено, что полосы в области от 80 до 100 см⁻¹ появляются вследствие преимущественной разупорядоченности вдоль кристаллографической оси *a* кристалла. Разупорядоченность вдоль оси *b* отражается в основном на структурности полос в области от 50 до 80 см⁻¹ и появлении добавочных полос в области от 0 до 12 см⁻¹. Можно предположить, что появление полос в высокочастотной области спектра обусловлено проявлением локальных мод определенных кластеров, существующих с определенной вероятностью в структуре. Вероятность можно оценить, сравнивая интенсивности экспериментального спектра и рассчитанного. По нашему мнению, уширение полос в экспериментальном спектре *n*-хлорнитробензола является следствием сильного разброса частот из-за различной химической природы пара-замещенных хлора и нитрогруппы и их различия в силовых взаимодействиях. Вследствие этого спектр разупорядоченной структуры сильно зависит от локальных кластеров. Если заместители имеют одну природу и их взаимодействия не сильно отличаются друг от друга, то, по-видимому, разброс частот (структурность) будет меньше и линии в спектре будут менее уширены, что мы и наблюдаем в неупорядоченном кристалле *n*-бромхлорбензола, представленном в работе [1].

Таким образом, результаты работы показывают, что метод Дина с использованием атом-атом потенциала применим для расчета спектров КР света малых частот в случае кристаллов с нецентросимметричными молекулами. Разупорядоченность влияет на уширение линий и на появление добавочных линий, запрещенных правилами отбора. По-видимому, структурность и появление некоторых линий в низкочастотной области спектра (так же как и в высокочастотной) может явиться критерием существования в системе разупорядоченности. Интенсивности же этих полос указывают на степень разупорядоченности. Ряд пиков в спектре можно объяснить проявлением локальных мод определенных кластеров.

В заключение автор считает своим приятным долгом поблагодарить В. Ф. Шабанова, по инициативе которого была выполнена эта работа.

Литература

- [1] В. Ф. Шабанов, В. П. Спиридонов, М. А. Коршунов. Ж. прикл. спектр., 25, 698, 1976.
- [2] T. C. W. Mak, J. Trotter. Acta Cryst., 15, 1078, 1962.
- [3] М. М. Сущинский. Автореф. канд. дис., ФИАН, 1947.
- [4] J. Kakiuti, T. Shimozawa, R. Suzuki. J. Mol. Spectrosc., 23, 387, 1967.
- [5] А. В. Коршунов, А. В. Сорокин, В. П. Спиридонов, А. П. Федотов. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии, 171. «Наука», Новосибирск, 1975.
- [6] E. Whalley, J. E. Bertie. J. Chem. Phys., 46, 1264, 1967.
- [7] В. П. Спиридонов. Автореф. канд. дис. Красноярск, 1977.
- [8] P. Dean. Proc. Intern. Conf. Lattice Dynamics, Copenhagen, 1963.
- [9] А. И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы. «Наука», М., 1971.
- [10] М. Борн, Х. Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. ИЛ, М., 1958.
- [11] Дж. Рэлей. Теория звука, I. М., 1955.
- [12] P. Dean, M. D. Vason. Proc. Roy. Soc., A283, 64, 1965.

Поступило в Редакцию 5 октября 1978 г.
В окончательной редакции 15 января 1979 г.