

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИК СПЕКТРА КРИСТАЛЛА НАФТАЛИНА  
В ОБЛАСТИ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ С—Н-СВЯЗЕЙ  
3000—3100 см<sup>-1</sup>

В. Л. Броуде и Л. М. Умаров

Проведен анализ ИК спектра кристалла нафталина в районе 3000—3100 см<sup>-1</sup>. Получена непротиворечивая интерпретация наблюдаемых интенсивных полос поглощения. Найдены значения частот внутримолекулярных колебаний (в обратных сантиметрах):  $\nu_{41}^{A_g} = 1460$ ,  $\nu_{25}^{B_{2g}} = 1585$ ,  $\nu_{20}^{B_{2g}} = 3048$ ,  $\nu_{21}^{B_{2g}} = 3068$ ,  $\nu_{41}^{B_{1u}} = 3062$  и  $\nu_{42}^{B_{1u}} = 3004$ . Из температурной зависимости спектра определены положения максимумов фоновых крыльев, сопровождающих  $\nu_{20}$  ( $B_{2u}$ ) и  $\nu_{21}$  ( $B_{2u}$ ) и отстоящих на ~51 см<sup>-1</sup> от бесфоновых полос.

В инфракрасных (ИК) спектрах поглощения кристалла нафталина в районе 3000—3100 см<sup>-1</sup> наблюдается сложная система относительно узких, близко расположенных и в значительной степени перекрытых полос [1]. В этих условиях можно ожидать одновременного проявления как Ферми-резонансного, так и экситонного расщепления полос [2, 3], затрудняющих интерпретацию указанного спектра.

Таблица 1

Поляризационные отношения в модели ориентированного газа для полос, отвечающих возможным симметриям молекулярных колебаний

	$P_{a/b}$	$P_{c/b}$
$B_{1u} (\parallel L)$	4.2	23
$B_{2u} (\parallel M)$	0.14	0.025
$B_{3u} (\parallel N)$	3.6	0.2

Свободная молекула нафталина  $C_{10}H_8$  имеет симметрию  $D_{2h}$ . Из 48 нормальных колебаний этой молекулы в ИК спектрах активны 20 ( $8B_{1u} + 8B_{2u} + 4B_{3u}$ ) с дипольным моментом перехода, направленным соответственно по осям  $L$  (длинной),  $M$  (короткой) и  $N$  (перпендикулярной

плоскости молекулы). При этом в области 3000—3100 см<sup>-1</sup>, по данным разных авторов [4-6], должны быть активны четыре основных тона колебаний, преимущественно обязанных осцилляциям С—Н-связей. Два из них должны принадлежать симметрии  $B_{1u}$ , а два —  $B_{2u}$ . Кристалл нафталина относится к моноклинной сингонии с точечной группой симметрии  $C_{2h}$ . Согласно приближенной модели ориентированного газа, в ИК спектре кристалла внеплоскостные молекулярные моды, принадлежащие симметрии  $B_{3u}$ , проявятся в виде максимумов поглощения, поляризованных преимущественно в направлении кристаллографической оси  $a$ , в то время как внутриспоскостные молекулярные моды, принадлежащие симметриям  $B_{2u}$  и  $B_{1u}$  с поляризацией, главным образом в направлении осей  $b$  и  $c$  соответственно (табл. 1). С другой стороны, поскольку в кристалле нафталина две молекулы в элементарной ячейке, каждая из соответствующих полос поглощения должны, вообще говоря, расщепиться на две компоненты со строгой поляризацией вдоль оси  $b$  кристалла ( $A_u$ ) и в его  $ac$ -плоскости ( $B_u$ ).

В настоящей работе мы попытались разделить вклады внутримолекулярных и межмолекулярных явлений в поглощение, измерить поляриза-

ционные отношения полос, принадлежащих разным колебательным модам, и тем самым осуществить детальный анализ структуры ИК спектра кристалла нафталина в области  $3000-3100 \text{ см}^{-1}$ .

### Условия эксперимента

Исследовались спектры поглощения монокристаллических пластинок нафталина с развитыми плоскостями  $ab$  и  $bc$ , а также изотопически смешанных кристаллов нафталина- $h_8$  и нафталина- $d_8$  в поляризованном свете в интервале температур  $90-300^\circ \text{ К}$ . Монокристаллы нафталина с развитой плоскостью  $ab$  выращивались в тонкослойных ( $5-15 \text{ мкм}$ ) кюветах из плавленного кварца по обычной методике [7], а для получения кристаллов с развитой плоскостью  $bc$  из массивного монокристалла нафталина вырезались соответствующие пластинки, толщина которых затем доводилась до требуемой ( $\sim 15 \text{ мкм}$ ) последовательной полировкой и травлением в бензоле и спирте. Образец закреплялся в оправе на хладопроводе азотного криостата.

Для уменьшения влияния поляризации излучения при отражении на деталях спектрометра UR-20 ось  $b$  исследуемого кристалла выставлялась под углом  $45^\circ$  к щели прибора. В качестве поляризатора использовалась стопа из восьми пластинок  $\text{AgCl}$ , расположенная под углом Брюстера к излучению, обладающая поляризующей способностью около 93%. Спектральное разрешение прибора при  $3050 \text{ см}^{-1}$  составляло  $3 \text{ см}^{-1}$ , значения частот определялись с точностью  $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ .

Обработка измеренных спектров пропускания проводилась с помощью формулы Ламберта—Бугера с учетом многократного отражения. Величина показателя преломления нафталина принималась равной 1.6. Прямой учет отражений при помощи эталона из тонкого кристалла нафталина, помещаемого в поток сравнения спектрометра, давал идентичные результаты в пределах ошибок измерений (оптическая плотность определялась с точностью 5–10%).

### Результаты и их обсуждение

Представленный на рис. 1 спектр поглощения кристалла нафталина с развитой плоскостью  $ab$  и толщиной  $0.001 \text{ см}$  отличается от данных [1] более точным учетом как отражений от кюветы и образца, так и поляризующей способности спектрометра. Кроме того, все изучаемые полосы были измерены в идентичных по оптической плотности условиях при  $al \approx 1$ , где  $a$  — коэффициент поглощения в обратных сантиметрах,  $l$  — толщина кристалла в сантиметрах. В полученном спектре наиболее интенсивные полосы поглощения расположены в  $b$ -компоненте с частотами  $3048$  и  $3068 \text{ см}^{-1}$ . Согласно рис. 1, они характеризуются поляризационными отношениями  $P_{a/b}$  соответственно 0.15 и 0.13, что по модели ориентированного газа близко к значению, отвечающему симметрии  $B_{2u}$  (табл. 1).

Экспериментально было установлено, что наблюдение слабых полос  $3049$  и  $3069 \text{ см}^{-1}$  при поляризации падающего излучения  $E \perp b$  нельзя объяснить дефектом поляризации света использованных поляризаторов. Это же можно сказать и о полосах  $3055 (\parallel b)/3054 (\perp b)$  и полосе  $3062 \text{ см}^{-1}$ . Однако полосы  $3055/3054 \text{ см}^{-1}$  заметно перекрыты с соседними полосами и для более точного вычисления значений поляризационных отношений необходимо было эти полосы разделить. Это осуществлялось в предположении, что указанные полосы имеют лорентцовую форму. Найденное поляризационное отношение для полосы  $3055/3054 \text{ см}^{-1}$ , равное  $P_{a/b} = 0.9$ , не позволяет отнести ее ни к одному из известных типов молекулярных колебаний. Получить достоверное значение поляризационного отношения для полосы  $3062 \text{ см}^{-1}$  не удастся вообще, поскольку для этого необходимо выделение очень слабой полосы в  $b$ -компоненте спектра, расположенной на фоне других, значительно более интенсивных полос. Однако качественные оценки показывают, что это отношение вряд ли существенно отли-

чается от единицы. Таким образом, на участке спектра 3045—3070  $\text{см}^{-1}$  две сильные полосы 3048/3049 и 3068/3069  $\text{см}^{-1}$  можно со всей определенностью отнести к симметрии  $B_{2g}$ , в то время как остальные полосы без дополнительных исследований не могут быть отнесены к какому-либо из известных типов колебаний.

Чтобы установить, как влияют межмолекулярные явления на структуру наблюдаемого поглощения, мы обратились к исследованию спектров бинарных смешанных изотопических кристаллов нафталина- $h_8$  и нафталина- $d_8$ .

На рис. 2 представлены типичные спектры поглощения кристаллов, содержащих 18% (а) и 2% (б) примеси нафталина- $h_8$ , измеренные при 90° К. Поскольку в обсуждаемой области в чистом кристалле нафталина  $d_8$  поглощение полностью отсутствует, наблюдаемый спектр отвечает только примеси нафталина- $h_8$ . Для расчета коэффициента поглощения  $\alpha(\nu)$  использовалась величина эффективной толщины кристалла, которая определялась концентрацией нафталина- $h_8$ . В образце с концентрацией примеси 18% экситонное расщепление, обусловленное межмолекулярным резонансом между молекулами нафталина- $h_8$ , должно быть примерно в 4—5 раз меньше, чем в чистом кристалле нафталина- $h_8$ , а при концентрации примеси 2% должно исчезнуть практически полностью [8]. Возможно

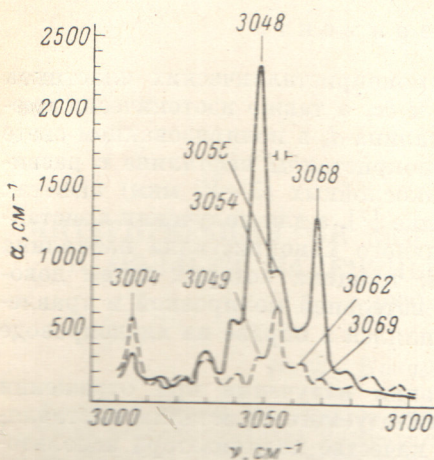


Рис. 1. Спектр поглощения (90° К) кристалла нафталина с развитой  $ab$ -плоскостью.

Сплошная линия соответствует  $E \parallel b$ , штриховая —  $E \perp b$ .

Также проявление кластеров в спектре поглощения [9], что при определенных условиях может быть принято за экситонное расщепление. Однако из сравнения спектров чистого (рис. 1) и обоих примесных кристаллов (рис. 2, а, б) можно заключить, что экситонные явления в кристалле

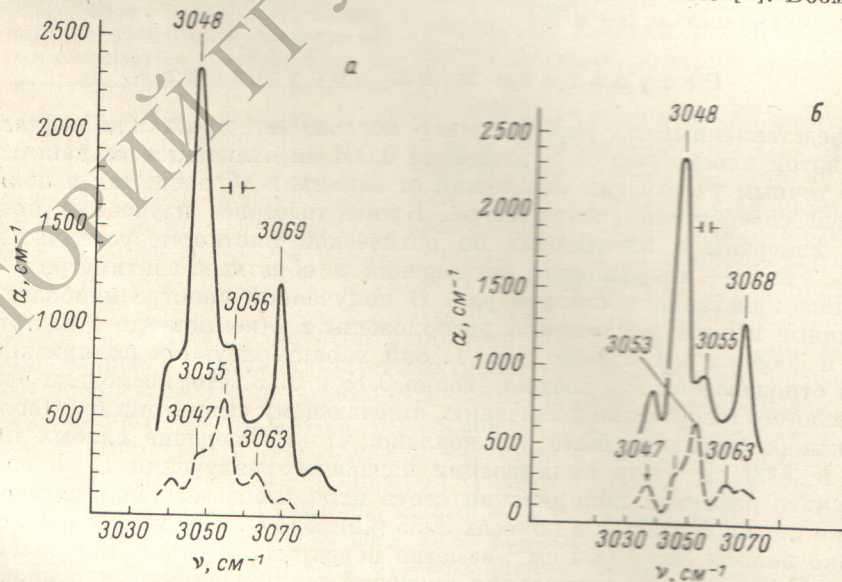


Рис. 2. Спектр поглощения (90° К) изотопически смешанного кристалла, содержащего 18%  $h_8$ +82%  $d_8$  (а) и 2%  $h_8$ +98%  $d_8$  (б).

а: сплошная линия соответствует  $E \parallel b$ , штриховая —  $E \perp b$ ; б: сплошная линия —  $E \parallel b$ , штриховая —  $E \perp b$ .

также проявление кластеров в спектре поглощения [9], что при определенных условиях может быть принято за экситонное расщепление. Однако из сравнения спектров чистого (рис. 1) и обоих примесных кристаллов (рис. 2, а, б) можно заключить, что экситонные явления в кристалле

нафталина- $h_8$  в области активности С—Н-связей  $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$  очень малы и имеющиеся экситонные расщепления находятся в пределах ошибок измерений (не более  $1\text{--}2\text{ см}^{-1}$ ). Поэтому форма и характер спектра поглощения чистого кристалла нафталина практически полностью определяются внутримолекулярными процессами. В этом отношении сделанные ранее [1] заключения о заметном проявлении экситонных явлений в наблюдаемом спектре кристалла нафталина в области  $3040\text{--}3070\text{ см}^{-1}$ , по-видимому, являются ошибочными. Такой вывод был сделан [1] на основании сравнения спектров кристалла нафталина и спектров жидкого раствора нафталина в  $\text{CCl}_4$ . Спектр жидкого раствора нафталина, действительно, выглядит более простым, однако широкие и интенсивные полосы,

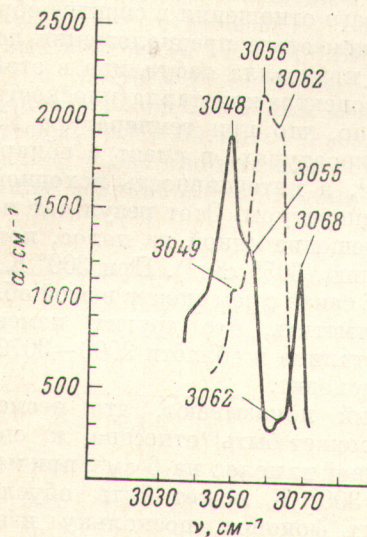


Рис. 3. Спектр поглощения ( $90^\circ\text{ K}$ ) кристалла нафталина с развитой  $bc$ -плоскостью.

Сплошная линия —  $E \parallel b$ , штриховая —  $E \perp b$ .

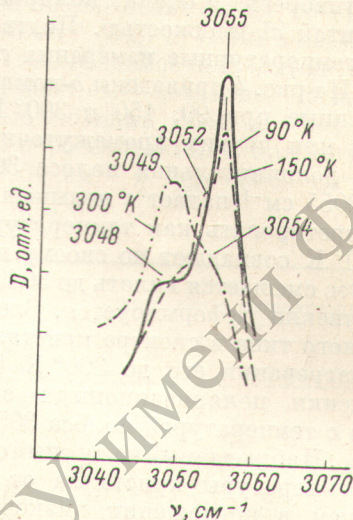


Рис. 4. Температурная зависимость  $b$ -компоненты спектра поглощения кристалла нафталина ( $ab$ -плоскость).

наблюдаемые в нем, маскируют значительно более сложную тонкую структуру. В этом можно убедиться, измерив спектры замороженных растворов, или как было показано выше, спектры изотопически смешанных кристаллов.

Дополнительно был измерен спектр кристалла нафталина с развитой плоскостью  $bc$  толщиной  $0.0015\text{ см}$  (рис. 3). Как следует из сопоставления спектров, приведенных на рис. 3 и 1, на участке  $3040\text{--}3070\text{ см}^{-1}$  наряду с интенсивными полосами  $3048$  и  $3068\text{ см}^{-1}$  с предположенной выше симметрией ( $B_{2u}$ ) наблюдается широкая и интенсивная полоса  $3056\text{ см}^{-1}$  с плечом около  $3062\text{ см}^{-1}$ , имеющая существенно иное поляризационное отношение.

Для более точного измерения поляризационных отношений в этом спектре было осуществлено графическое разделение полос по способу, указанному выше. При этом для полос  $3048/3049$  и  $3068/3069\text{ см}^{-1}$  (рис. 3) были найдены значения  $P_{o/b}$  около  $0.1\text{--}0.2$ , в то время как для колебаний симметрии  $B_{2u}$  следовало ожидать несколько меньшую величину ( $0.025$ ). Экспериментально найденные значения поляризационных отношений можно было бы использовать для сопоставления обсуждаемых полос с молекулярными колебаниями симметрии  $B_{2u}$  (табл. 1). Однако такой интерпретации резко противоречат приведенные выше данные по исследованию кристаллов с развитой плоскостью  $ab$ . Поэтому можно полагать, что отклонение измеренных поляризационных отношений для кристалла с развитой плоскостью  $bc$  от данных модели ориентированного

газа вызвано неточностями графического выделения слабых полос из общего контура поглощения в  $c^*$ -компоненте спектра.

Сильным полосам  $c^*$ -компоненты спектра 3056 и 3062  $\text{см}^{-1}$  отвечают поляризационные отношения  $P_{c/b}$ , равные 2 и  $\sim 11$  соответственно. На этом основании довольно достоверно сопоставлять полосе 3062  $\text{см}^{-1}$  симметрию  $B_{1u}$ , а расхождение с ожидаемым по модели ориентированного газа значением  $P_{c/b} = 22$  можно вновь связывать с неточностью выделения слабой полосы 3062  $\text{см}^{-1}$  в  $b$ -компоненте спектра. Что касается полосы 3056/3055  $\text{см}^{-1}$ , то найденное для нее поляризационное отношение, которое не совпадает ни с одним из предсказываемых по модели ориентированного газа, может свидетельствовать о случайном совпадении в этой области двух полос с разными поляризациями. Этому, вообще говоря, не противоречит и оценка поляризационного отношения в спектре образца с развитой  $ab$ -плоскостью. Подтверждением этого предположения послужили температурные измерения спектра кристалла нафталина в этой области. На рис. 4 приведены  $b$ -компоненты спектра кристалла (плоскость  $ab$ ), полученные при 90, 150 и 300° К. Видно, что при температуре 150° К (как и при других промежуточных температурах) в спектре обнаруживается дополнительная полоса 3052  $\text{см}^{-1}$ , а интенсивность исходной полосы 3055  $\text{см}^{-1}$  падает с повышением температуры. Этот результат можно интерпретировать как температурное смещение одной из полос, которые при 90° К совпадают по своему положению (3055  $\text{см}^{-1}$ ). При 300° К одна из полос смещается вплоть до 3049  $\text{см}^{-1}$ , в связи с чем спектр в этой области существенно деформируется. Следует отметить, что других изменений подобного типа в спектре кристалла нафталина в области 3000—3070  $\text{см}^{-1}$  при нагревании его до 300° К не происходит.

Оценки поляризационных отношений показывают, что несмещающаяся с температурой полоса 3055  $\text{см}^{-1}$  может быть отнесена к симметрии  $B_{2u}$ . Наблюдаемый частотный сдвиг одной из полос на 6  $\text{см}^{-1}$  при изменении температуры кристалла от 90 до 300° К может быть обусловлен участием в поглощении низкочастотных фононов, поскольку известна заметная температурная зависимость их величин [10] и малая чувствительность к температуре величин молекулярных колебаний. В этом случае сдвигающаяся с температурой полоса должна быть сопоставлена некоторому максимуму в фононном крыле одной из полос внутримолекулярных колебаний. В низкочастотном спектре кристалла нафталина известны вращательные моды с предельными частотами (77° К) 56, 67, 83, 88, 121, 141  $\text{см}^{-1}$  [10] и трансляционные фононы с предельными частотами 44, 75 и 106  $\text{см}^{-1}$  [10, 11]. По этой причине найденный максимум фононного крыла 3055  $\text{см}^{-1}$  (90° К) следует связывать с бесфононной полосой, которая должна быть расположена приблизительно между 3010 и 2995  $\text{см}^{-1}$ . В этой области действительно есть относительно интенсивная полоса 3004  $\text{см}^{-1}$ , относящаяся, судя по соответствующим поляризационным отношениям ( $P_{a/b} \approx 3$ ,  $P_{c/b} \approx 12$ ), к симметрии  $B_{1u}$ . Таким образом, максимум фононного крыла оказывается сдвинутым на  $\sim 51$   $\text{см}^{-1}$  (90° К) от бесфононной полосы. Это не противоречит данным по спектральной плотности в фононном спектре [12], где наиболее интенсивный всплеск наблюдается вблизи 50  $\text{см}^{-1}$ . Кроме того, полученное значение практически совпадает с наблюдаемым положением максимума фононного крыла в электронно-колебательном спектре поглощения кристалла [13]. Смещение полосы от 3055 до 3049  $\text{см}^{-1}$  при нагреве до 300° К также близко к известному температурному изменению предельной частоты фононов симметрии  $B_g$ , 56—46  $\text{см}^{-1}$  (77 и 293° К соответственно) [10].

В связи с вышеизложенным можно было предположить, что в более высокочастотной области вблизи 3100—3120  $\text{см}^{-1}$  должны наблюдаться температурно смещаемые полосы, отвечающие фононным крыльям интенсивных полос 3048 и 3068  $\text{см}^{-1}$ . Действительно, предварительные измерения сразу же позволили обнаружить полосу 3115—3120  $\text{см}^{-1}$  (300 и 90° К соответственно), которую по этой причине можно сопоставлять максимуму фононного крыла полосы 3068  $\text{см}^{-1}$  ( $B_{2u}$ ).

Итак, в обсуждаемой области найдены три полосы симметрии  $B_{2u}$  (3048, 3055 и 3068  $\text{см}^{-1}$ ) и две полосы симметрии  $B_{1u}$  (3004 и 3062  $\text{см}^{-1}$ ). Согласно многочисленным расчетам нафталина [4-6] в этой области, как уже упоминалось, должны быть разрешены лишь два молекулярных колебания симметрии  $B_{2u}$  и два колебания симметрии  $B_{1u}$ .<sup>1</sup> Задача, таким образом, сводится к идентификации одной из трех наблюдаемых полос симметрии  $B_{2u}$  с составным колебанием, получившим разрешение в оптическом спектре в результате Ферми-резонанса.<sup>2</sup> Рассматривая  $b$ -компоненты спектров кристаллов с развитыми плоскостями  $ab$  (рис. 1) и  $bc$  (рис. 3), можно увидеть, что в обоих случаях полоса 3055  $\text{см}^{-1}$  заметно слабее двух других полос той же симметрии. На этом основании именно эту полосу следует сопоставлять запрещенному в нулевом приближении составному тону, отвечающему тогда единственно возможному сочетанию известных колебаний 1460  $\text{см}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ) и 1595  $\text{см}^{-1}$  ( $B_{2u}$ ) [14]. Мы имеем дело поэтому с тройным резонансом Ферми и наблюдаемое положение полос двух основных колебательных мод 3048 и 3068  $\text{см}^{-1}$  позволяет по известной процедуре [2] оценить невозмущенные позиции 3051 и 3066  $\text{см}^{-1}$ . Эти оценки удовлетворительно совпадают с рассчитанными для молекул нафталина величинами колебаний  $\nu_{33}^{B_{2u}}=3054$   $\text{см}^{-1}$  и  $\nu_{34}^{B_{2u}}=3065$   $\text{см}^{-1}$  [6].

Таблица 2

$\nu, \text{см}^{-1}$					$P_{a/b}$	$P_{c/b}$	Примечания к интерпретации
а	в		с				
T°, K							
300	90	300	90	90	90	90	
3003	3003	3003	3004		3	12	$\nu_{42} (B_{1u})$
	3013		3015				
3030	3021	3031	3022				} Слабые полосы
	3030		3030				
	3040		3039				
3050	3049	3049	3048	3049	0.15	0.1—0.2	Плечо около сильной полосы 3048 $\nu_{33} (B_{2u})$ , смещена от своего невозмущенного положения 3054 в результате Ферми-резонанса
			3049				
	3054	3055	3056	0.9	2	Суперпозиция составного тона $\nu_4 (A_{1g}) + \nu_{35} (B_{2u}) = 1460 + 1595$ и максимума фоновного крыла полосы $\nu_{42} (B_{1u}) (3004 + 51)$	
	3054	3055	3056				
3063	3062 3069	3067	3068	3061.5	~1 0.13	~11 0.1—0.2	$\nu_{41} (B_{1u})$ $\nu_{34} (B_{2u})$ , смещена от своего невозмущенного положения 3065 в результате Ферми-резонанса
			3079 3086				
	3087 3098						} Слабые полосы
		3115	3120				

<sup>1</sup> Разрешенные в ИК спектре колебания симметрии  $B_{3u}$  имеют величины не более 1000  $\text{см}^{-1}$  [4].

<sup>2</sup> Как отмечалось выше, в ИК спектре кристалла нафталина в области 3000—3100  $\text{см}^{-1}$  можно было ожидать наложение резонанса Ферми на давидовское экситонное расщепление. Однако, как следует из приведенных данных, экситонное расщепление полос очень невелико, и на структуру спектра в данном случае оказывает влияние практически только резонанс Ферми.

## З а к л ю ч е н и е

В результате проведенного анализа, таким образом, удалось получить непротиворечивую интерпретацию всех основных полос в инфракрасном спектре кристалла нафталина в районе  $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ . Сводка полученных сведений дана в табл. 2. Особенно следует подчеркнуть, что замкнутую трактовку спектра можно было провести только при одновременном изучении примесного спектра в подходящей кристаллической матрице и при исследовании температурной зависимости положения полос поглощения.

Авторы признательны А. А. Мусихину, занимавшемуся ростом монокристаллов нафталина для настоящего исследования.

## Л и т е р а т у р а

- [1] В. Л. Броуде, А. А. Широков. Опт. и спектр., *34*, 408, 1973.
- [2] М. П. Лисица, Н. Е. Ралко, А. М. Яремко. Опт. и спектр., *28*, 235, 1970.
- [3] А. М. Яремко. Автореф. канд. дисс., Киев, 1972.
- [4] D. V. Scully, D. H. Wiffen. Spectrochim. Acta, *16*, 1409, 1960.
- [5] I. R. Scherer. J. Chem. Phys., *36*, 3308, 1962.
- [6] D. E. Freeman, I. G. Ross. Spectrochim. Acta, *16*, 1393, 1960.
- [7] Спектры поглощения молекулярных кристаллов, ред. В. Л. Броуде и А. Ф. Прихотько. Изд. «Наукова думка», Киев, 1965.
- [8] В. Л. Броуде, А. В. Лейдерман, Т. Г. Тратас. ФТТ, *13*, 3624, 1971.
- [9] В. Л. Броуде, А. В. Лейдерман. Письма в ЖЭТФ, *13*, 426, 1971.
- [10] M. Suzuki, T. Yokoyama, M. Ito. Spectrochim. Acta, *24A*, 1091, 1968.
- [11] П. А. Бажулин, А. А. Рахимов. ФТТ, *8*, 2163, 1966.
- [12] G. S. Pawley, P. A. Bearolds, J. K. Kjems, I. W. White. Sol. Stat. Comm., *9*, 1333, 1971.
- [13] Н. В. Рабинькина, Э. П. Рашба, Е. Ф. Шека. ФТТ, *12*, 3579, 1970.
- [14] G. S. Pawley, S. L. Spin, J. Chem. Phys., *52*, 4073, 1970.

Поступило в Редакцию 13 февраля 1974 г.