

- [4] Р. В. Ведринский, В. Л. Крайзман. Изв. АН СССР, сер. физ., 40, 2420, 1976.  
 [5] K. H. Johnson. Adv. quant. chem., 7, 143, 1973.  
 [6] D. Dill, J. L. Dehmer. J. Chem. Phys., 61, 693, 1974.  
 [7] Р. В. Ведринский, А. П. Ковтун, В. В. Колесников, Ю. Ф. Мигаль, Е. В. Положенцев, В. П. Саченко. Изв. АН СССР, сер. физ., 38, 434, 1974.  
 [8] А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Д. Е. Оношко, С. А. Титов. ФТТ, 20, 3672, 1978.

Поступило в Редакцию 21 июля 1978 г.

УДК 535.375 : 548.0

## О ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА МАЛЫХ ЧАСТОТ ОТ ОРИЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

А. В. Коршунов и Л. И. Мамизерова

В предыдущей работе [1], посвященной исследованию спектров малых частот кристаллов с одной молекулой в ячейке, было показано влияние индивидуальных особенностей молекул на интенсивности вращательных качаний молекул. Согласно формуле

$$I_{(L)} = \text{const} \frac{h}{8\pi^2 \nu_k J_L} (\alpha_M - \alpha_N)^2 \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_k}{kT}}} A,$$

интенсивность малых частот зависит от строения молекулы (их оптической анизотропии, моментов инерции и др.). Целью настоящей работы является изучение зависимости интенсивностей от ориентационного множителя  $A$ , численные значения которого зависят от ориентации молекулы в кристалле.

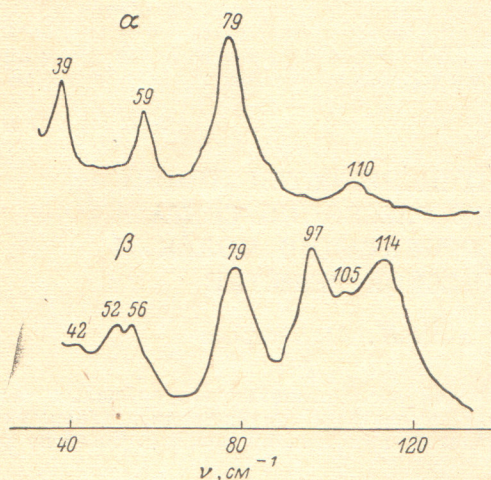
В качестве объекта исследования был выбран кристалл резорцина. Резорцин исследовался в двух модификациях:  $\alpha$ -форме при 293 К и  $\beta$ -форме при 347 К. Оба кристалла образованы из одинаковых молекул  $\mu$ - $C_6H_4(OH)_2$ , относятся к одной пространственной группе симметрии  $C_{2v}$ , содержат по четыре молекулы в ячейке, но отличаются строением сеток водородных связей, а также ориентацией молекул в кристаллической решетке, согласно [2]. Молекула резорцина имеет некоторый дипольный момент. Поэтому для решетки этого вещества характерно добавочное дипольное взаимодействие, которое отсутствует в кристаллах, образованных из centrosymmetricных молекул (бензол, нафталин, дулол и др.), исследованных нами ранее [3].

Более того упаковка в кристалле резорцина определяется прочными водородными связями, о влиянии которых на спектры малых частот мало известно. По правилам отбора в спектре рассеяния резорцина следует ожидать появления 12 вращательных и 9 трансляционных частот. На рисунке приведены спектры кристаллов  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм резорцина с указанием значений наблюдаемых частот. В таблице показаны результаты

$\alpha$ -форма			$\beta$ -форма		
$\nu$ , $cm^{-1}$	симметрия	$I_{расч.}$	$\nu$ , $cm^{-1}$	симметрия	$I_{расч.}$
39	(Tr.)	—	42	(Tr.)	—
59	$A_1(N)$	10	52	$A_1(N)$	9
59*	$A_2(N)$	1	52*	$A_2(N)$	4
59*	$B_1(N)$	8	56	$B_1(N)$	2
59*	$B_2(N)$	13	56*	$B_2(N)$	8
79	$A_1(M)$	100	79	$A_1(M)$	25
79*	$A_2(M)$	2	79*	$A_2(M)$	100
79*	$B_1(M)$	25	79*	$B_1(M)$	6
79*	$B_2(M)$	5	97	$B_2(M)$	50
110	$A_1(L)$	23	105	$B_2(L)$	12
110*	$A_2(L)$	9	105*	$B_1(L)$	3
110*	$B_1(L)$	2	114	$A_1(L)$	99
110*	$B_2(L)$	10	114*	$A_2(L)$	4

расчета интенсивностей по приведенной формуле. Расчет ориентационных множителей проводился по формулам, имеющимся в [3]. При отнесении частот по моментам инерции ( $N$ ,  $M$ ,  $L$  — соответственно оси с наибольшим, средним и наименьшим моментом инерции) и установлении симметрии колебания использовались данные поляризованных спектров монокристаллов  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм резорцина [4]. Поляризационные измерения показали также, что ряд колебаний имеют практически совпадающие по значению частоты. Эти колебания и некоторые частоты, отсутствующие в спектре, отмечены в таблице звездочками.

В обоих спектрах резорцина наблюдается меньшее число частот по сравнению с ожидаемым по правилам отбора. В спектре  $\alpha$ -формы резорцина имеется практически одна очень интенсивная линия



одна очень интенсивная линия  $79 \text{ см}^{-1}$ , хотя данная молекула является достаточно анизотропной. Слабая интенсивность остальных линий в спектре объясняется малыми значениями ориентационных множителей. По этой причине ряд линий вращательных колебаний молекул имеют малые расчетные значения интенсивностей, вследствие чего некоторые линии могут не наблюдаться в спектре.

В  $\beta$ -форме резорцина меняется ориентация молекулы в элементарной ячейке, что влечет изменение

Спектры КР резорцина  $\alpha$ -формы ( $\alpha$ ) при  $T=293 \text{ К}$  и  $\beta$ -формы ( $\beta$ ) при  $T=347 \text{ К}$ .

ориентационных множителей, а следовательно, и интенсивностей соответствующих колебаний. Интересно отметить, что значения наблюдаемых частот в обеих модификациях очень близки и поэтому мало влияют на изменение интенсивностей. Можно считать, что и поляризуемость молекулы сохраняется при переходе резорцина из  $\alpha$ - в  $\beta$ -форму. Расчет, проведенный при данных предположениях, показывает, что в спектре  $\beta$ -формы резорцина должны наблюдаться три наиболее интенсивные линии  $79$ ,  $97$  и  $114 \text{ см}^{-1}$ , что находится в согласии с экспериментальными данными. Слабая интенсивность остальных вращательных частот объясняется малыми значениями ориентационных множителей.

Таким образом, различные распределения интенсивностей в спектрах  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм резорцина объясняются в основном изменением ориентации молекулы при переходе кристалла из одной модификации в другую, что указывает на связь интенсивностей малых частот вращательных качаний со структурными факторами решетки.

В заключение авторы выражают благодарность П. М. Минееву за предоставленный спектр  $\beta$ -формы резорцина.

#### Литература

- [1] А. В. Коршунов, Л. И. Мамизерова. Опт. и спектр., 42, 778, 1977.
- [2] А. И. Китайгородский. Органическая кристаллохимия. Изд. АН СССР, М., 1955.
- [3] А. В. Коршунов, Л. И. Мамизерова. Опт. и спектр., 24, 417, 1970; 31, 834, 1971; 33, 1008, 1972.
- [4] D. Renot, J.-P. Mathieu. J. Chem. Phys. et phys. chim. biol., 52, 829, 1955.

Поступило в Редакцию 28 июня 1978 г.

УДК 535.375

## ПРЯМОЕ ИЗМЕРЕНИЕ С ВЫСОКИМ СПЕКТРАЛЬНЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ ФОРМЫ ЛИНИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ЖИДКОМ АЗОТЕ

Ф. Н. Гаджиев, Н. И. Коротеев, Р. Ю. Орлов и И. Л. Шумай

1. Когерентная активная спектроскопия комбинационного рассеяния света (АСКР) существенно повышает спектральное разрешение по сравнению со спонтанным КР [1-4]. Спектральное разрешение, достигаемое в методе АСКР, определяется шириной линии наименее монохроматичного из когерентных источников накачки.