

УДК 535.34-15+535.375.51:548.6

ПРОЯВЛЕНИЕ НАРУШЕНИЯ ОРИЕНТАЦИОННОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ МОЛЕКУЛ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ В ПОЛЯРИЗОВАННЫХ ИК И КР СПЕКТРАХ

А. В. Сечкарев, В. В. Овчаренко и А. Е. Семенов

Приводятся экспериментальные результаты по проявлению ориентационных дефектов в поляризованных спектрах ИК поглощения и КР света, устанавливаются корреляции между температурным поведением компонент давидовского расщепления и линий спектра КР малых частот молекулярных кристаллов, обсуждаются возможные механизмы наблюдаемых температурных изменений спектров.

Согласно литературным данным [1], нагревание молекулярных кристаллов сопровождается появлением неправильно ориентированных молекул, число которых возрастает с температурой. В настоящей работе предпринимается попытка наблюдения оптических проявлений ориентационных дефектов в молекулярных кристаллах методами ИК поглощения и КР света.

Температура образцов изменялась от комнатной до температур вблизи точек плавления. Проводилось сравнение температурного поведения компонент давидовского расщепления (ДР) в поляризованных ИК спектрах и линий либрационных колебаний [область малых частот (МЧ)] в поляризованных спектрах КР.

Нами получены поляризованные ИК спектры поглощения в области компонент ДР $450-500\text{ см}^{-1}$ монокристаллов нафталина, антрацена и дифенила. Методика выращивания монокристаллов и условия съемки ИК спектров изложены в [2]. Погрешность определения угла между вектором поляризации и одной из выбранных кристаллографических осей кристалла составляет меньше 3° . Положение осей a и b в кристалле определялось спектроскопическим методом аналогично [3]. Точность стабилизации температуры образца 3° . Производилась редукция контуров спектральных линий [4]. Относительная погрешность определения пиковой интенсивности компонент по нашим оценкам составляет меньше 10%.

Рис. 1. Индикатрисы компонент ДР симметрии A_u (со штрихом) и B_u (без штриха) в области 470 см^{-1} ИК спектра монокристалла антрацена.

1 — 35° , 2 — 150° С . Обозначения «|| b» и «⊥ b» показывают, что вектор поляризации направлен параллельно и перпендикулярно оси b кристалла.

Эксперимент показывает, что в области низких температур компоненты ДР имеют симметричную форму, полностью поляризованы и наблюдаются только в спектрах соответствующей поляризации. С нагреванием кристаллов форма компонент становится все более асимметричной. Графическое

разложение такого асимметричного контура на два симметричных показывает, что их максимумы соответствуют положению компонент ДР в мультиплете. Другими словами, асимметрия контура компоненты обусловлена наложением другой давидовской компоненты, наблюдение которой в ИК спектре при данной поляризации запрещено правилами отбора.

Индикатрисы компонент ДР, т. е. зависимости пиковых интенсивностей компонент от углов между направлением пропускания поляризатора и кристаллографическими осями, в ИК спектрах нафталина и антрацена при разных температурах представлены на рис. 1 и 2, А. Анализ формы индикатрис, полученных при низких температурах, показывает, что их форма достаточно хорошо описывается квадратично-косинусоидальной зависимостью (закон Малюса). С нагреванием кристалла форма индикатрис трансформируется, приближаясь к форме эллипса при темпера-

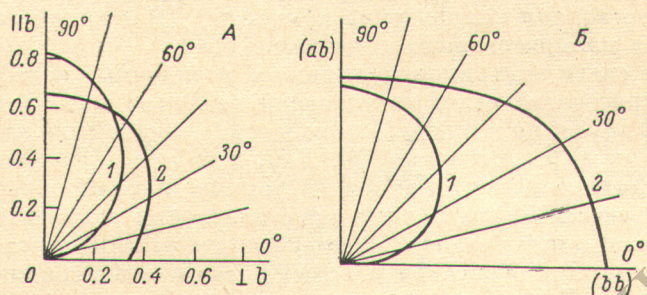


Рис. 2. Сравнительные индикатрисы по спектрам нафталина при разных температурах.

А — для компоненты ДР 473 см^{-1} во внутримолекулярном ИК спектре, 1 — 35° , 2 — 72° C (наши данные); Б — для линии ν_1 (56 см^{-1} при -196° C) в спектре решеточных колебаний КР, 1 — 20° , 2 — 70° C (данные [3]).

турах, близких к температурам плавления веществ. В спектре жидкости индикатрисы имеют форму окружности.

Таким образом, с повышением температуры происходит деполяризация компонент, проявляющаяся в наблюдении в спектрах симметрии A_u компонент симметрии B_u , и наоборот. Деполяризация компонент с температурой представляет собой нарушение правил отбора в колебательном спектре кристалла.

Впервые вопрос о состоянии поляризации компонент ДР в электронных и колебательных спектрах молекулярных кристаллов был рассмотрен Давыдовым [5]. Впоследствии Уинстоном [6] был предложен другой метод определения поляризации линий и правил отбора в колебательных спектрах кристаллов для случая предельных колебаний. Сразу отметим, что авторы вышеназванных работ исходили из «идеальности» кристалла, а именно его бездефектности, бесконечной протяженности, отсутствия ангармонических эффектов и т. д.

Поляризация компонент ДР определяется симметрией кристалла [5, 6]. Так, для кристаллов нафталина, дифенила и антрацена, принадлежащих к одной пространственной группе C_{2h}^5 , компонента симметрии A_u должна проявиться в спектре ИК поглощения только в том случае, если вектор поляризации параллелен моноклинной оси кристалла b , а компонента B_u будет наблюдаться при поляризации света, перпендикулярной оси b кристалла. Правила отбора для колебательных спектров указанных веществ показывают, что в ИК поглощении будут активными только переходы симметрии A_u и B_u , в спектрах КР — переходы симметрии A_g и B_g .

Наблюдаемые экспериментальные закономерности качественно могут быть интерпретированы следующим образом. В работах [5] было показано, что достаточно сильная связь внутримолекулярных колебаний с решеточными может приводить к деформации решетки при внутримолекулярных колебаниях и, наоборот, — к деформации молекул при решеточных колебаниях. В результате этого колебательные возбуждения кристалла могут

стать локализованными. Эффект локализации наряду с уширением давидовских компонент должен сопровождаться их деполяризацией [5]. В качестве источника локализации электронных и колебательных возбуждений выступают и структурные дефекты кристаллической решетки [7, 8]. Последний вопрос можно рассмотреть и с несколько иных позиций. Так, известно, что поляризация давидовских компонент указывает на направление колебательного перехода в кристалле [5]. В этом случае деполяризация компонент с температурой может трактоваться как наличие некоторого числа колебательных диполей, ориентированных вдоль «запрещенных» направлений в кристалле, т. е. мы приходим к понятию ориентационной дефектности кристалла. Дополнительным аргументом в пользу влияния дефектности на состояние поляризации компонент, как будет показано ниже, является ярко выраженная корреляция в температурном изменении состояния поляризации компонент ДР и линий либрационных колебаний в поляризованных спектрах КР.

Наличие связи внутримолекулярных и решеточных колебаний в молекулярных кристаллах находит отражение не только в их взаимном влиянии друг на друга, но и в подобии оптических проявлений внутри- и межмолекулярных форм движения [2]. Так, в работе [9] экспериментально изучено состояние поляризации спектров КР либрационных колебаний ряда органических молекулярных кристаллов при разных температурах. Обнаружено, что при увеличении температуры значения степеней деполяризации разных линий спектра МЧ имеют тенденцию к сближению, спектр деполяризуется. Характер перераспределения интенсивностей линий спектров КР и изменение степени деполяризации линий позволили авторам [9] сделать заключение о возникновении под действием температуры ориентационных дефектов в кристаллической решетке. Сравнение индикатрис компонент ДР с наблюдаемыми в работе [9] индикатрисами переходов в области спектра решеточных колебаний и сопоставление их температурных изменений показывают полную аналогию (рис. 2), что является дополнительным подтверждением (к высказанному ранее в работе [2]) существования как динамической связи между решеточным и внутримолекулярным спектрами, так и общих механизмов, ответственных за температурное изменение состояния поляризации спектральных линий.

Известно, что взаимодействие между внутримолекулярными и решеточными предельными гармоническими колебаниями имеет место в том случае, если они принадлежат к одинаковому неприводимому представлению. Наличие же дефектов в решетке, как показано в работах [2, 10], может приводить к наблюдению в спектре неопредельных решеточных и внутримолекулярных частот. Тогда, в принципе, становится возможным взаимодействие между разными внутримолекулярными и решеточными дисперсионными ветвями. Это может служить одним из объяснений наблюдающейся корреляции в температурном поведении состояния поляризации компонент ДР, активных в ИК спектре, и линий либрационных колебаний в спектрах КР в случае кристаллов, образованных из центросимметричных молекул.

Другим возможным механизмом, объясняющим температурные изменения спектров ИК и КР, является также ангармонизм решеточных и внутримолекулярных колебаний [2, 10-12], приводящий к уширению линий, изменению правил отбора, а следовательно, и к перераспределению интенсивностей линий. В работе [10] было показано, что вклады ангармонизма и ориентационных дефектов в уширение линий решеточных колебаний при комнатной температуре примерно одинаковы. Для оценки вклада ориентационной дефектности в нашем случае на примере монокристаллов нафталина и дифенила проверялась температурная обратимость поляризованных спектров КР МЧ. Кристаллы, подвергавшиеся температурному воздействию (до температур, меньших температур плавления на 5°), медленно охлаждались до первоначальной комнатной температуры и в этом состоянии записывались их спектры. При этом ангармонизм колебаний до нагревания и после был одинаков. Оказалось, что полной обрати-

мости спектров нет, если значения частот линий не меняются, то распределение интенсивностей в поляризованных спектрах отличается от первоначального (рис. 3); значения степеней деполаризации линий оказываются также другими. Причиной необратимости поляризованных спектров КР молекулярных монокристаллов может быть нарушение идеальности кри-

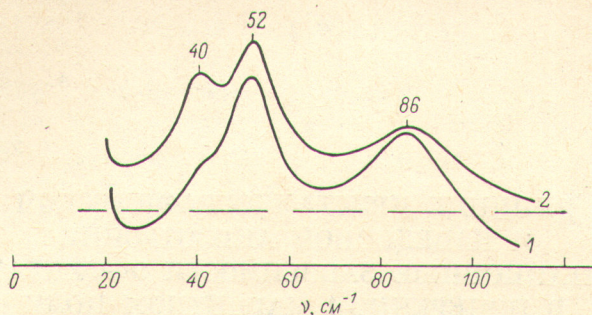


Рис. 3. Поляризованные спектры КР с геометрией рассеяния $b(aa)$ с монокристалла дифенила при 25°C .

1 — до температурного воздействия, 2 — через 12 ч после температурного воздействия. В обозначении $b(aa)$ с буква слева от скобок показывает направление распространения возбуждающего излучения, справа от скобок — направление рассеянного излучения, буквы внутри скобок — направление поляризации падающего (слева) и рассеянного (справа) излучения.

сталла за счет появления с ростом температуры неправильно ориентированных молекул. Причем распределение неправильно ориентированных молекул в решетке скорее всего носит случайный [10] и в значительной степени неравновесный характер.

Таким образом, полученные результаты позволяют говорить о существенном влиянии ориентационных дефектов на оптические свойства, а следовательно, и на динамику молекулярных кристаллов при их нагревании.

Литература

- [1] А. У б б е л о д е. Плавление и кристаллическая структура. «Мир», М., 1969.
- [2] А. В. С е ч к а р е в, В. В. О в ч а р е н к о. Опт. и спектр., 43, 500, 1977.
- [3] А. Е. С е м е н о в, А. В. С е ч к а р е в. Ж. прикл. спектр., 26, 1085, 1977.
- [4] Г. Г. П е т р а ш. Тр. ФИАН, 27, 3, 1964.
- [5] А. С. Д а в ы д о в. Теория молекулярных экситонов. «Наука», М., 1968; ЖЭТФ, 19, 181, 1949.
- [6] Н. W i n s t o n. J. Chem. Phys., 19, 156, 1951.
- [7] В. А. Л и с о в е н к о, М. Т. Ш п а к. В кн.: Современные проблемы спектроскопии молекулярных кристаллов, 150. «Наукова думка», Киев, 1976.
- [8] В. И. С у г а к о в, В. Н. Х о т я н ц е в. Опт. и спектр., 45, 301, 1978.
- [9] А. Е. С е м е н о в, А. В. С е ч к а р е в. Опт. и спектр., 43, 1060, 1977.
- [10] А. В. С е ч к а р е в, Д. В. А л е к с е е в, А. Е. С е м е н о в, Опт. и спектр., 42, 1090, 1977.
- [11] Т. Н. W a l n u t. J. Chem. Phys., 20, 58, 1952.
- [12] Л. Г. Ж и д к о в, А. В. К о р ш у н о в. Изв. СО АН СССР, сер. хим., 4, 20, 1967.

Поступило в Редакцию 26 января 1979 г.