

**СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ**

УДК 535.375

**ИЗУЧЕНИЕ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ СПЕКТРОВ МАЛЫХ ЧАСТОТ
ТВЕРДОГО РАСТВОРА ПАРАДИБРОМБЕНЗОЛА
С ПАРАХЛОРНИТРОБЕНЗОЛОМ В β -ФАЗЕ
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 293 И 77 К**

© 2009 г. М. А. Коршунов

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН, 660036 Красноярск, Россия

E-mail: mkor@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 08.07.2008 г.

Проведены поляризационные исследования спектров решеточных колебаний комбинационного рассеяния света твердых растворов парадибромбензола с парахлорнитробензолом в β -фазе при температурах 297 и 77 К. Найдено, что при комнатной температуре спектр в β -фазе отличается от спектров α - и γ -фаз, что согласуется с рентгеноструктурными данными. В области концентраций от 25 до 50% и от 70 до 85% парахлорнитробензола кристалл имеет стержневую структуру, а в области концентраций от 50 до 70% парахлорнитробензола при комнатной температуре стержневой структуры не наблюдается. Как следует из анализа спектров при температуре 77 К, структура β -фазы состоит из областей со структурой β -фазы и областей со структурой парадибромбензола. Проведены расчеты спектров частот смешанного кристалла по методу Дина.

PACS: 78.67.Bf; 63.22.Kn; 78.30.-j

В продолжение работы [1] по исследованию твердого раствора парадибромбензола (ПДББ) с парахлорнитробензолом (ПХНБ), где изучалась α -фаза, проведено исследование β -фазы методом комбинационного рассеяния света (КРС). Этот кристалл имеет две точки эвтектики. Насколько нам известно, полные поляризованные спектры этих смешанных кристаллов в β -фазе не исследовались.

По рентгеноструктурным данным [2] в области концентраций от 0 до 28% ПХНБ расположена α -фаза со структурой ПДББ. В области от 44 до 74% твердый раствор кристаллизуется в одной из пространственных групп $C2/m$, $C2$ или Cm

(β -фаза). Выше 78% находится γ -фаза со структурой ПХНБ. Все три фазы имеют две молекулы в элементарной ячейке.

Области от 28 до 44% и от 70 до 85% ПХНБ являются малоизученными.

Нами были выращены монокристаллы твердых растворов ПДББ с ПХНБ для ряда концентраций компонентов по методу Bridgman. Монокристалл разрезался на ряд таблеток, которые исследовались на однородность. При изучении срезов монокристаллов через поляризационный микроскоп при концентрации компонентов от 25 до 50% и от 70 до 85% ПХНБ наблюдается появление стержневой структуры. На рис. 1 показаны

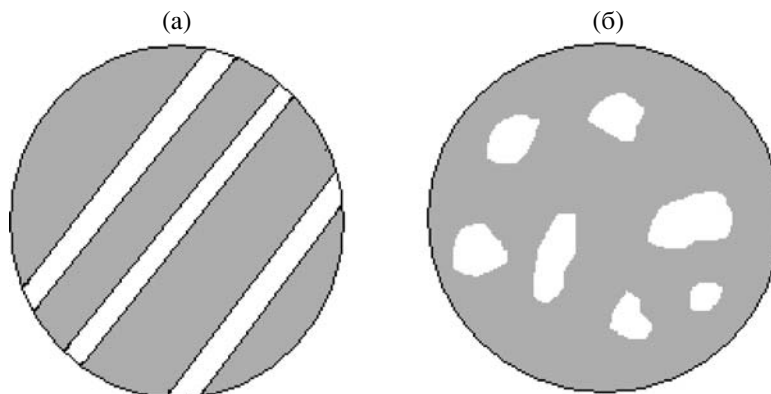


Рис. 1. Микрофотографии срезов вдоль роста кристалла (а) и перпендикулярно направлению роста (б).

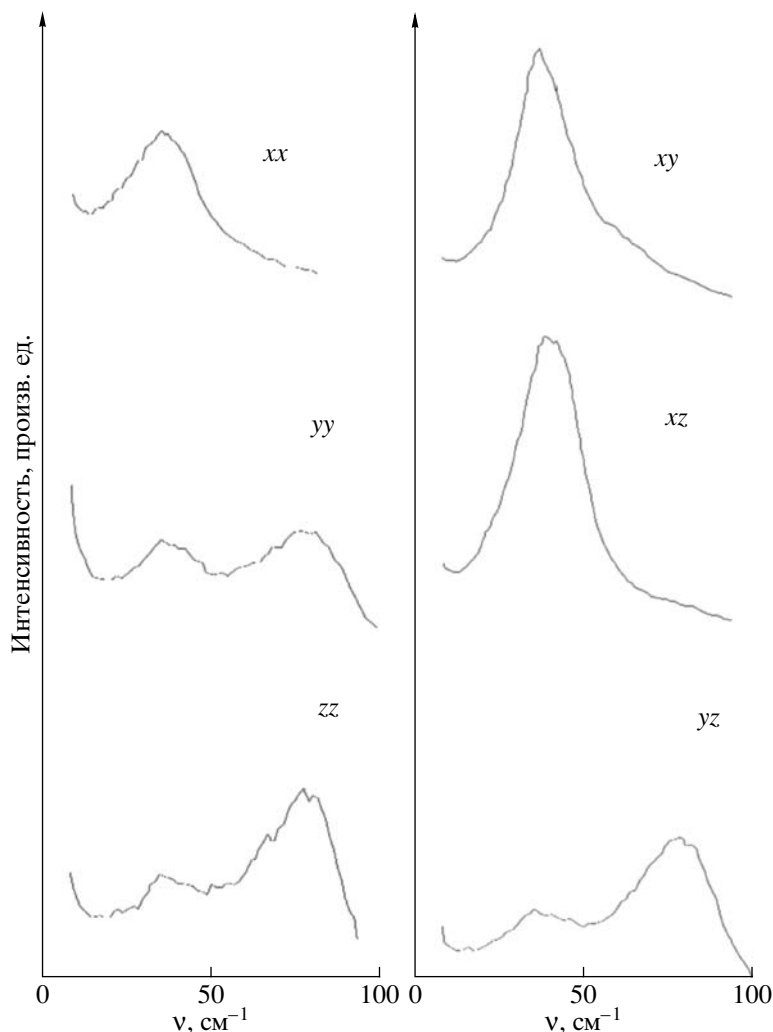


Рис. 2. Экспериментальные спектры малых частот смешанного кристалла ПДББ с ПХНБ при концентрациях 60% ПХНБ и 40% ПДББ. Комнатная температура.

срезы вдоль роста кристалла (а) и перпендикулярно направлению роста (б). Они, по-видимому, демонстрируют появление в смешанном кристалле в области от 25 до 50% ПХНБ двух фаз, аналогично в области от 70 до 85% ПХНБ. Концентрация компонентов в смешанных кристаллах определялась по соотношению интенсивностей и сдвигу частот внутримолекулярных колебаний. В области от 50 до 70% мозаичная структура при комнатной температуре не наблюдалась. В данной работе изучены параметры поляризованных спектров комбинационного рассеяния света малых частот твердых растворов ПДББ с ПХНБ в β -фазе при температурах 293 и 77 К.

Полученные поляризованные спектры решеточных колебаний твердых растворов 40%ПДББ с 60%ПХНБ при комнатной температуре приведены на рис. 2. Значения частот и полуширин представлены в таблице. Как видим, в спектре наблюдается шесть интенсивных линий. По значе-

ниям частот спектр в β -фазе отличается от спектров ПДББ и ПХНБ, представленных в таблице, и спектров α - и γ -фаз из работы [1], что согласуется с рентгеноструктурными данными, по которым решетка β -фазы отличается от решеток α - и γ -фаз.

На рис. 3а приведен спектр решеточных колебаний твердого раствора 40%ПДББ с 60%ПХНБ при температуре 77 К. Как видим, он отличается от спектров при комнатной температуре. Значения частот приведены в таблице. Первые семь значений частот соответствуют наиболее интенсивным линиям спектра, далее – значения частот менее интенсивных линий. На том же рис. 3а приведен спектр ПДББ (пунктир) при температуре 77 К. Как видим, ряд линий его спектра совпадает с некоторыми линиями спектра твердого раствора 40%ПДББ с 60%ПХНБ при температуре 77 К.

Для объяснения экспериментальных результатов были проведены расчеты частот решеточных колебаний смешанных кристаллов в β -фазе. Взаимодействие между молекулами описывалось по методу атом-атомных потенциалов [3]. Структура молекул принималась абсолютно жесткой. Спектр частот находился по методу Дина. Идея вычислительной процедуры по этому методу следующая. Задавая расположение атомов в молекуле и учитывая поля межмолекулярных сил, получаем элементы динамической матрицы. Силовые постоянные находились путем прямого дифференцирования потенциальной энергии, записанной в виде парных атом-атомных взаимодействий. Порядок матрицы равен ушестеренному числу молекул, принятых в рассмотрение. К матрице такого порядка не могут быть применены стандартные методы нахождения собственных значений. Поэтому был применен алгоритм Дина. Он позволяет находить собственные значения для матриц высокого порядка. На основании расчетов были получены гистограммы, которые показывают вероятность проявления линий спектра в выбранном частотном интервале. Идентификация пиков в разных частях гистограммы была получена путем сопоставления пиков на гистограмме с вычисленными спектрами для различных конкретных кластеров, которые представляют собой энергетически устойчивые структуры с небольшим числом молекул. Более подробно метод описан в работе [4].

Используя рентгеноструктурные данные из работы [2], был рассчитан спектр твердого раствора при комнатной температуре. Полученные значения частот линий совпадали с данными, полученными из эксперимента (таблица), и относились к ориентационным колебаниям молекул вокруг главных моментов инерции. Уширение линий в основном обусловлено не столько ориентационным беспорядком молекул ПХНБ относительно паразамещенных, сколько неупорядоченными поворотами нитрогрупп относительно оси, проходящей через атомы кислорода и углерода. Далее, используя те же рентгеноструктурные данные и силовые коэффициенты, с учетом изменения решетки при температуре 77 К была получена гистограмма спектра решеточных колебаний твердого раствора 40%ПДББ с 60%ПХНБ. Эта гистограмма приведена на рис. 3б. Как видим, она не полностью соответствует экспериментальному спектру КРС малых частот твердого раствора 40%ПДББ с 60%ПХНБ при температуре 77 К.

Было предположено что структура β -фазы при температуре 77 К состоит из областей с решеткой твердого раствора и областей со структурой ПДББ. Гистограмма спектра с учетом такой структуры представлена на рис. 3в. Видно, что она более соответствует экспериментальному

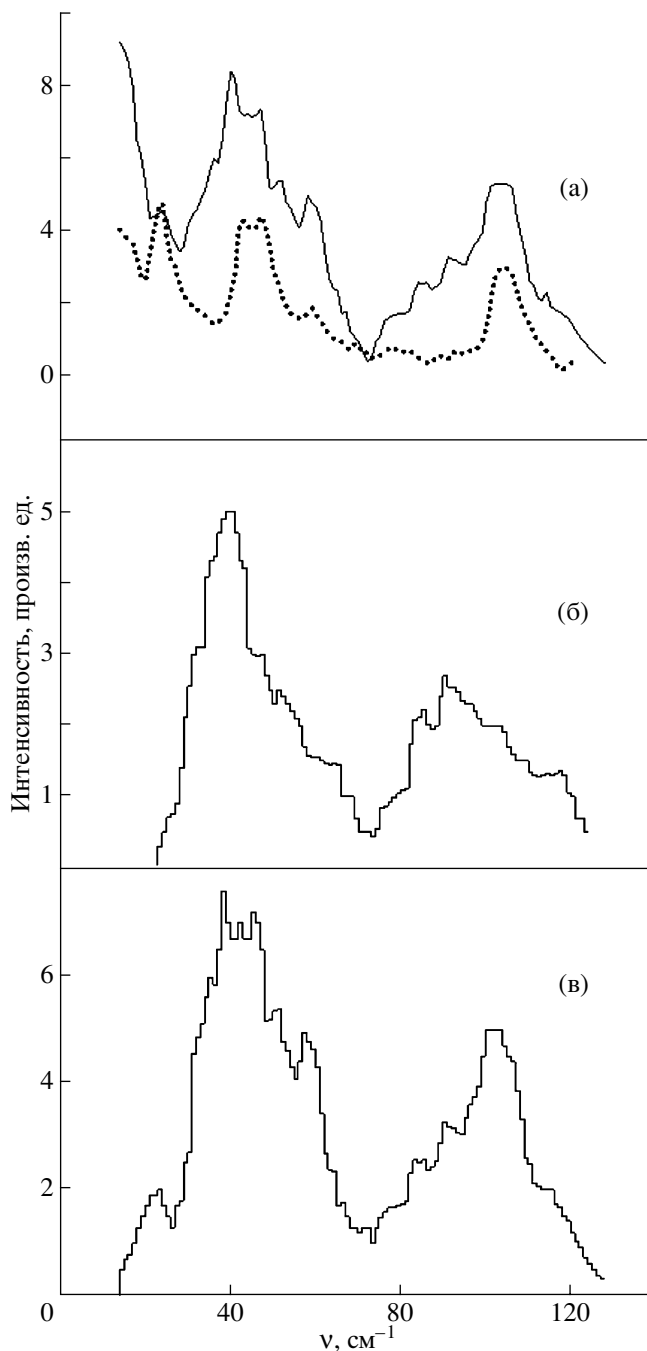


Рис. 3. Спектр смешанного кристалла 60% ПХНБ и 40% ПДББ (сплошная кривая) и спектр ПДББ (пунктир) при температуре 77 К (а), гистограмма спектра твердого раствора при 77 К (б), гистограмма спектра твердого раствора с учетом в структуре областей с решеткой ПДББ (в).

спектру на рис. 3а. По-видимому, стержневая структура, наблюдаемая в кристалле твердого раствора при комнатной температуре в областях концентрации компонентов от 25 до 50% и от 70 до 85% ПХНБ, появляется и при понижении температуры до 77 К твердого раствора 40%ПДББ с

Зависимость частот (ν) и полуширин ($\Delta\nu$) линий (в см^{-1}) монокристаллов ПДББ, ПХНБ и смешанного кристалла ПДББ с ПХНБ при температурах 297 и 77 К

| $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$, 297 К | | $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$, 297 К | | 40% $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ и 60% $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$, 297 К | | 40% $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ и 60% $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$, 77 К | |
|---|-------------|---|-------------|--|-------------|---|-------------|
| ν | $\Delta\nu$ | ν | $\Delta\nu$ | ν | $\Delta\nu$ | ν | $\Delta\nu$ |
| 20.0 | 2.0 | 24.5 | 12.3 | 36.0 | 10.5 | 24.0 | 3.7 |
| 37.5 | 2.3 | 30.5 | 19.5 | 37.0 | 13.0 | 36.0 | 5.5 |
| 38.5 | 2.4 | 34.0 | 18.5 | 38.0 | 12.0 | 40.0 | 2.8 |
| 39.5 | 2.2 | 35.5 | 19.5 | 40.0 | 12.5 | 44.0 | 1.3 |
| 93.0 | 13.0 | 47.5 | 26.0 | 77.0 | 20.0 | 47.0 | 1.5 |
| 97.0 | 10.5 | 68.5 | 25.7 | 82.0 | 17.0 | 90.0 | 15.0 |
| – | – | – | – | – | – | 103.0 | 13.0 |
| – | – | – | – | – | – | 31.0 | – |
| – | – | 13.0 | – | – | – | 52.0 | – |
| – | – | 63.5 | – | – | – | 57.0 | – |
| – | – | 79.0 | – | – | – | 76.0 | – |
| – | – | 94.0 | – | – | – | 84.0 | – |
| – | – | 105.0 | – | – | – | 120.0 | – |

60%ПХНБ. То есть при понижении температуры из структуры смешанного кристалла происходит выделение части молекул ПДББ, которые образуют решетку ПДББ, спектр которой мы наблюдаем в спектре смешанного кристалла при температуре 77 К. При повышении температуры происходит обратный процесс.

Таким образом, спектры КРС малых частот смешанного кристалла ПДББ с ПХНБ в β -фазе отличаются от спектров α - и γ -фаз, спектры которых подобны спектрам ПДББ и ПХНБ, что подтверждают рентгеноструктурные данные. В спектре малых частот смешанного кристалла при комнатной температуре найдено шесть интенсивных линий, связанных с ориентационными колебаниями. В области концентраций от 25 до 50% и от 70 до 85% парахлорнитробензола кристалл имеет стержневую структуру, а в области концентраций от 50 до 70% парахлорнитробензола при

комнатной температуре стержневой структуры не наблюдается. Как следует из анализа спектров при температуре 77 К, структура β -фазы состоит из областей со структурой β -фазы и областей со структурой парадибромбензола. Это подтверждается расчетами спектров решеточных колебаний твердого раствора при температурах 297 и 77 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршунов М.А. // Опт. и спектр. 2002. Т. 92. № 2. С. 218.
2. Ремыга С.А., Мясникова Р.М., Китайгородский А.И. // Кристаллография. 1965. Т. 10. В. 6. С. 875.
3. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
4. Дин П.В. Вычислительные методы в теории твердого тела. М.: Мир, 1975. С. 207–298.