

09

Комбинационное рассеяние света в кристаллах N-бензиланилина

© Ю.Ф. Марков, Е.М. Рогинский, А.А. Вайполин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: yu.markov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 17 декабря 2013 г.)

Выращены монокристаллы N-бензиланилина ($C_6H_5-CH_2-NH-C_6H_5$), выполнен рентгеноструктурный анализ этих кристаллов и определена их симметрия — пространственная группа C_{2h}^5 . В поляризованном свете, в различных геометриях эксперимента изучены спектры комбинационного рассеяния монокристаллов N-бензиланилина. Определены частоты решеточных фононов и их симметрия.

Работа частично поддержана грантами РФФИ (№ 13-08-0093а), Президиума РАН (П-20) и ОФН РАН.

1. Введение

Ранее мы изучали динамику решетки и фазовые переходы в кристаллах бензила (C_6H_5CO)₂ (см., например, [1–3]), молекулы которого состоят из двух бензольных (ароматических) колец и „мостика“ между ними в виде двух СО-групп. При комнатной температуре эти кристаллы имеют тригональную (ромбоэдрическую) симметрию $D_{3d}^{4,6}$ (P3_{1,2}21) с тремя молекулами (формульными единицами) в элементарной ячейке. Такую же симметрию (пространственную группу) при комнатной температуре имеют кристаллы кварца, поэтому бензил часто называют „органическим кварцем“. При охлаждении, при $T_c = 83.5$ К кристаллы бензила испытывают структурный фазовый переход из тригональной высокотемпературной фазы в моноклинную C_2^2 (P2₁) [4,5]. „Органический кварц“ — бензил является модельным органическим кристаллом при изучении общих вопросов динамики решеток и структурных фазовых переходов.

Значительное внимание уделялось также изучению других органических кристаллов — бензофенона (C_6H_5)₂СО (см., например, [6]), бифенила — (C_6H_5)₂ и др. [7], молекулы которых состоят из двух и более бензольных колец. Следует заметить, что все эти кристаллы демонстрируют аномальное поведение динамики их кристаллических решеток и различные фазовые переходы, в том числе, несоразмерные.

В настоящей работе наше внимание было направлено на изучение органических кристаллов, молекулы которых состоят также из двух бензольных колец. Речь идет о синтезе и изучении кристаллов N-бензиланилина — $C_6H_5-CH_2-NH-C_6H_5$ ($C_{13}H_{13}N$), представляющих как научный, так и прикладной интерес, в значительной степени определяемый генетической связью с поли-N-бензиланилином. Последний демонстрирует уникальные физические свойства, в том числе, оптические, электрические (проводимость) и др. (см. ссылки 1–5 в работе [8]).

Для выполнения строгих поляризационных оптических исследований и интерпретации полученных экспе-

риментальных результатов необходимо было выполнить рентгеноструктурный анализ и определить симметрию выращенных кристаллов, и лишь затем, зная симметрию и соответствующий тензор поляризуемости, изучить и интерпретировать низкочастотные — „решетчатые“ спектры комбинационного рассеяния этих кристаллов. Частоты внутримолекулярных колебаний также были получены, однако в настоящей работе высокочастотные спектры и их интерпретация не приводятся и не обсуждаются.

2. Методика эксперимента

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов N-бензиланилина был выполнен на двухкружном рентгеновском дифрактометре ДРОН-2. Использовалось K_α излучение молибденового анода мощностью 1.5 kW. Во всех рентгеноструктурных измерениях использовались „2 θ – θ' “-сканирование.

Измерения спектров комбинационного рассеяния этих кристаллов выполнялись на тройном Раман-спектрометре „DILOR-Z24“ при возбуждении рассеяния аргоновым или гелий-неоновым лазерами небольшой и варьируемой мощности от 50 до 200 mW. Использование небольших мощностей было вызвано опасностью локального нагрева и возможным плавлением входной поверхности изучаемых монокристаллов N-бензиланилина, имеющего температуру плавления в диапазоне 36–38°C.

Образцами в этих экспериментах служили достаточно качественные монокристаллы, (параллелепеды), выращенные из растворов в различных органических растворителях, с ребрами вдоль осей X, Y, Z соответственно.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Монокристаллы N-бензиланилина — $C_6H_5-CH_2-NH-C_6H_5$ были изучены при комнатной температуре

при помощи рентгеноструктурного анализа. Эти исследования позволили достаточно строго получить моноклинную симметрию — пространственную группу C_{2h}^5 . Отсюда следует, что эти кристаллы имеют винтовую ось C_2 , плоскость зеркального скольжения σ_h и центр инверсии в точке пересечения первых двух элементов симметрии. Была получена элементарная ячейка со следующими параметрами: $a = 18.89 \pm 0.05 \text{ \AA}$, $b = 5.83 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $c = 19.60 \pm 0.05 \text{ \AA}$ и углом моноклинности $\beta = 103^\circ 18' \pm 10'$, соответствующего углу между осями a и c . Здесь, по-видимому, нужно кратко пояснить какие аргументы были использованы в пользу centrosymmetrichности этих кристаллов: среди отражений типа $h0l$ не обнаружено отражений с нечетным l . Плоскость (010) дает отражения только четных порядков. Таким образом погасания в данном случае однозначно определяют пространственную группу симметрии $P2_1/c$ (C_{2h}^5).

Зная симметрию кристаллов N-бензиланилина можно было уже выполнить строгие поляризационные измерения Раман-спектров. Изучаемые кристаллы — это молекулярные соединения, состоящие из больших молекул $C_6H_5-CH_2-NH-C_6H_5$, которые состоят из двух бензольных колец и „мостика“ между ними (см. рис. 1). Следовательно, в спектрах этих кристаллов должны наблюдаться как высокочастотные (внутримолекулярные) колебания, так и низкочастотные межмолекулярные колебания самих молекул, последние — это трансляционные и ориентационные колебания молекул друг относительно друга. Всего в оптических спектрах, за вычетом трех акустических колебаний, должны быть разрешены $(6N-3)$ — колебания, где N — число молекул в примитивной ячейке, которая может быть меньше или совпадает с элементарной ячейкой. Наши рентгеновские исследования прямо не дали нам значение N , но из сравнения рентгеновской и пикнометрической плотности было получено значение $N \sim 7.5$. Так как в кристаллах этой симметрии — C_{2h}^5 разрешены эквивалентные позиции с кратностью 2 или 4, следовательно в элементарной ячейке должно содержаться 8 молекул N-бензиланилина. В принципе, возможно, что в этих кристаллах путем выбора 3-х простых векторов трансляций удастся получить меньшую примитивную

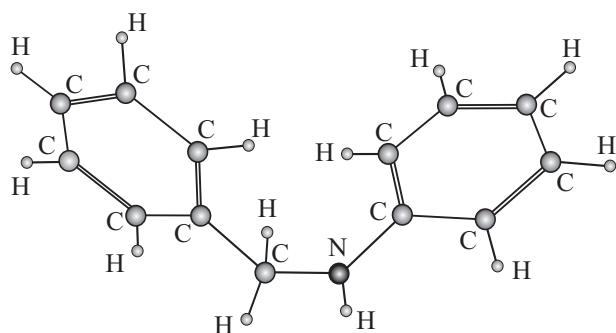


Рис. 1. Структура молекулы N-бензиланилина — $C_6H_5-CH_2-NH-C_6H_5$.

Таблица 1. Характеристики неприводимых представлений для симметрии C_{2h}

| C_{2h} | E | C_2 | I | σ_h | |
|----------|-----|-------|-----|------------|------------|
| A_g | +1 | 1 | 1 | 1 | R_z |
| B_g | +1 | -1 | 1 | -1 | R_x, R_y |
| A_u | +1 | 1 | -1 | -1 | T_z |
| B_u | +1 | -1 | -1 | 1 | T_x, T_y |

Таблица 2. Тензоры поляризуемости для моноклинной симметрии кристаллов C_{2h} ($C_2 \parallel Z$)

$$\begin{array}{cc}
 A_g & B_g \\
 \begin{pmatrix} a & d & 0 \\ d & b & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & f \\ e & f & 0 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

ячейку (например, в 2 раза). Такой выбор позволил бы уменьшить число разрешенных в спектрах колебаний в 2 раза. Однако, последние наши рассуждения не имеют пока никаких подтверждений.

Итак для полученной элементарной ячейки разрешены $6N-3 = 48-3 = 45$ колебаний, активных в Раман- и ИК-спектрах. Следует заметить, что в кристаллах с центром симметрии действуют правила альтернативного запрета, то есть колебания, которые разрешены в Раман-спектрах запрещены в ИК-спектрах, и наоборот. Таким образом для примитивной ячейки, равной элементарной, в Раман-спектрах должны быть активными около половины от общего числа разрешенных колебаний. Соответствующие неприводимые представления и характеристики для точечной симметрии кристаллов C_{2h} приведены в табл. 1. Разрешенные компоненты тензоров комбинационного рассеяния, соответствующие активным неприводимым представлениям, приведены в табл. 2. Из этих таблиц следует, что в Раман-спектрах активны колебания симметрии A_g и B_g , а в ИК-спектрах — колебания симметрии A_u и B_u . Полносимметричные колебания A_g активны в Раман-спектрах в поляризациях: XX , YY и ZZ (в диагональных компонентах) и в скрещенных — XY и YX . Колебания симметрии B_g разрешены в поляризациях $XZ(ZX)$ и $YZ(ZY)$.

Установка кристаллов N-бензиланилина в экспериментах по рассеянию света производилась так, что ось Z (максимальный размер монокристалла — параллелепипеда) совпадала с осью b (C_2), а оси X и Y с осями a и c соответственно. Используемые в эксперименте образцы имели средние размеры $10 \times 5 \times 5 \text{ mm}$.

Экспериментальные поляризованные Раман-спектры монокристаллов N-бензиланилина для компонент XX , YY , ZZ и $YX(XY)$ приведены на рис. 2. Как следует из вышесказанного, в этих геометриях разрешены лишь четные колебания симметрии A_g , причем как трансляционные, так и ориентационные (либрационные) относительно оси Z (см. табл. 1). Наиболее интересны две

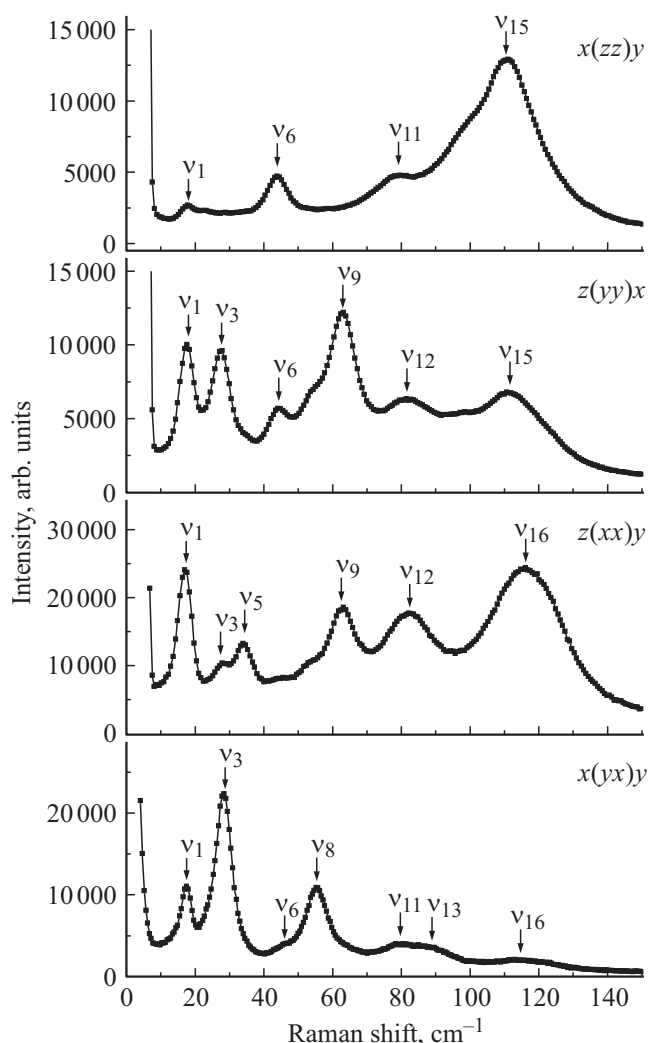


Рис. 2. Низкочастотные (решеточные) спектры комбинационного рассеяния кристаллов N-бензиланилина в поляризациях XX , YY , ZZ , YX (XY) (колебания симметрии A_g).

самые низкочастотные и интенсивные линии, имеющие наименьшую полуширину и, по-видимому, связанные с трансляционными колебаниями. Полуширина высокочастотных полос (см. рис. 2) заметно больше, что может быть объяснено их более сложной структурой, т. е. перекрытием близко лежащих линий (колебаний), а также их связью с либрационными (ориентационными) колебаниями. Молекулы $C_6H_5-CH_2-NH-C_6H_5$ относительно определенных осей могут иметь вращательные степени свободы (например, „заторможенный ротатор“) и большую амплитуду колебаний. Большинство линий симметрии A_g надежно наблюдаются одновременно в нескольких приведенных на рис. 2 геометриях опыта, такие как $\nu_1 = 17$, $\nu_3 = 27$, $\nu_6 = 43$, $\nu_8 = 55$, $\nu_9 = 63$, $\nu_{11} = 78$, $\nu_{12} = 82$, $\nu_{15} = 111$ и $\nu_{16} = 115 \text{ cm}^{-1}$. Конечно в спектрах может иметь место некоторая деполаризация, вызванная не слишком высоким качеством изученных органических образцов, например, линия 43 cm^{-1} также и более убедительно проявляется в других геометрия-

ях опыта — YZ (ZY) (B_g). Не исключено, что это (совпадение частот A_g и B_g колебаний) — проявление случайного вырождения в этих кристаллах.

На рис. 3 приведены спектры в геометрии XZ (ZX) и YZ (ZY), разрешенные для фононов симметрии B_g . В этой геометрии эксперимента также проявляются трансляционные и ориентационные (относительно осей X и Y , см. табл. 1) колебания и кажется более естественным две самые низкочастотные и более узкие (по полуширине) линии 24 и 30 cm^{-1} отнести к трансляционным колебаниям молекул N-бензиланилина. Более высокочастотные колебания могут быть связаны как с трансляционными, так и с ориентационными (либрационными) колебаниями. Здесь следует отметить, что интенсивные линии из одной геометрии опыта, например, из XZ , проявляются в виде слабых по интенсивности линий в другой геометрии (YZ), и наоборот — сильные линии из YZ -геометрии проявляются в XZ -поляризации. Это скорее всего связано со значительной моноклинностью базисной плоскости ($\gamma \approx 103^\circ$), т. е. с тем, что оси X и Y всегда дают проекцию друг на друга. В этих рассуждениях нельзя забывать и о качестве органических кристаллов, содержащих обычно значительное количество примесей, дефектов, в том числе дислокаций и т. д., содержание которых несколько нарушает правила отбора по волновому вектору и поляризации.

Параметры обнаруженных в спектрах четных фононов (Раман-активных) приведены в табл. 3. Здесь приведены частоты ν наблюдаемых колебаний, полуширины линий $\Delta\nu$ и их „симметричная“ интерпретация. В основном линии спектра — достаточно узкие, а значительную полуширину некоторых линий спектра можно объяснить значительным ангармонизмом этих колебаний, а в слу-

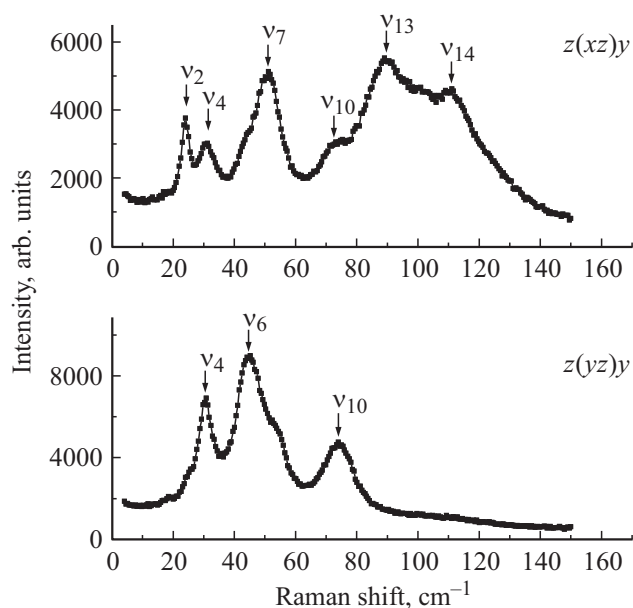


Рис. 3. Низкочастотные спектры комбинационного рассеяния кристаллов N-бензиланилина в поляризациях XZ (ZX) и YZ (ZY) (колебания симметрии B_g).

Таблица 3. Частоты и полуширины линий спектра

| ν_i | Частота, cm^{-1} | $\Delta\nu$, cm^{-1} | Симметрия в Г-точке |
|------------|---------------------------|--------------------------------|---------------------|
| ν_1 | 17 | 5.0 | A_g |
| ν_2 | 24 | 2.8 | B_g |
| ν_3 | 27 | 6.1 | A_g |
| ν_4 | 30 | 5.5 | B_g |
| ν_5 | 34 | 4.2 | A_g |
| ν_6 | 43 | 7.1 | A_g, B_g |
| ν_7 | 51 | 12.0 | B_g |
| ν_8 | 55 | 7.4 | A_g |
| ν_9 | 63 | 8.7 | A_g |
| ν_{10} | 73 | 15.3 | B_g |
| ν_{11} | 78 | 20.0 | A_g |
| ν_{12} | 82 | 15.3 | A_g |
| ν_{13} | 88 | 20.0 | B_g |
| ν_{14} | 110 | 32.0 | B_g |
| ν_{15} | 112 | 26.0 | A_g |
| ν_{16} | 115 | 31.0 | A_g |

чае ориентационных колебаний малым временем жизни возбужденных состояний. Обычно уширение полос фундаментальных колебаний в кристаллах связывают с возможностью распада возбуждения, определяемого ангармоническим взаимодействием данного колебания с другими фононами кристаллического спектра. Самостоятельный интерес представляет ряд узких и интенсивных низкочастотных линий (см. табл. 3), проявляющихся в геометриях, соответствующих A_g и B_g симметрии.

Итак резюмируя полученные результаты, можно констатировать, что получена симметрия (пространственная группа) C_{2h}^5 кристаллов N-бензиланилина. Изучены поляризованные Раман-спектры, обнаружено около двух десятков линий (колебаний) различной симметрии A_g и B_g , соответствующих трансляционным и ориентационным межмолекулярным (решетчатым) колебаниям. Экспериментальные результаты не противоречат предположению о восьми молекулах N-бензиланилина — $C_6H_5-CH_2-NH-C_6H_5$ в элементарной (примитивной) ячейке. Нечетные фононы симметрии A_u и B_u в Раман-спектрах не наблюдаются, что и должно быть для centrosymmetric кристаллов. В пользу centrosymmetricности свидетельствует также отсутствие какой-либо зависимости линий спектра от направления волновых векторов падающей волны, рассеянной и фонона, т.е. от геометрии эксперимента, что не противоречит полученной из „рентгена“ centrosymmetricности этих кристаллов.

Авторы благодарят Ю.Э. Китаева за полезные обсуждения представленных результатов.

Список литературы

[1] М.А. Иванов, В.А. Кимасов, Ю.Ф. Марков. ФТТ **44**, 2, 157 (2002).

- [2] М.А. Иванов, В.А. Кимасов, Ю.Ф. Марков. Известия РАН. Сер. физ. **67**, 8, 1093 (2003).
 [3] Ю.Ф. Марков, Е.М. Рогинский. ФТТ **55**, 9, 1723 (2013).
 [4] J.C. Toledano. Phys. Rev. B **20**, 1147 (1979).
 [5] M. More, G. Odou, J. Lefebvre. Acta Cryst. B **43**, 398 (1987).
 [6] L. Babkov, J. Baran, N.A. Davydova, V.I. Mel'nik, K.E. Uspenskiy. J. Mol. Struct. **792**, 73 (2006).
 [7] Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов / Под ред. Г.З. Камминза, А.П. Леванюка. Наука, М. (1990). С. 270.
 [8] M. Arslan, H. Duymus, F. Yakuphanoglu. J. Phys. Chem. B **110**, 1, 276 (2006).