

09,10,11

Фононный спектр кристалла нафталина при высоком давлении: влияние укороченных расстояний на решеточные и внутримолекулярные колебания

© К.П. Мелетов

Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: mele@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 25 июля 2012 г.)

Измерены спектры комбинационного рассеяния света в кристалле нафталина при давлении до 20 GPa и комнатной температуре, определен барический сдвиг и параметры Грюнайзена для межмолекулярных и внутримолекулярных фононов. Максимальный темп барического сдвига межмолекулярных фононов равен $44 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, темп барического сдвига внутримолекулярных фононов составляет от 1 до $11 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ для различных мод. Зависимость фононных частот для прямого и обратного хода давления имеет гистерезис в области давлений 2.5–16.5 GPa. Показано, что линейная зависимость частоты межмолекулярных фононов от плотности кристалла имеет излом, что указывает на возможный фазовый переход при 3.5 GPa. Барическая зависимость внутримолекулярных фононов, обусловленных упругими колебаниями атомов водорода, имеет особенности, характерные для межмолекулярных фононов, что обусловлено влиянием укороченных расстояний между атомами водорода соседних молекул на потенциал межмолекулярного взаимодействия.

Автор выражает благодарность РФФИ (проект № 11-02-00886) за частичную финансовую поддержку работы.

1. Введение

Исследования молекулярных кристаллов при высоком давлении выявили характерные особенности этих кристаллов, связанные с ван-дер-ваальсовским межмолекулярным и ковалентным внутримолекулярным взаимодействием [1]. Большая сжимаемость в начальном диапазоне давлений, быстро спадающая с ростом давления, обусловлена ван-дер-ваальсовским взаимодействием и типична для органических кристаллов. Измерения относительного объема кристаллов ароматических углеводородов при высоком давлении показали, что сжимаемость хорошо описывается уравнением состояния типа Марнагана с величиной объемного модуля сжимаемости от 5 до 10 GPa [2]. Для сравнения, объемный модуль сжимаемости аллотропной формы углерода — фуллерита, также образующего молекулярные кристаллы, составляет 16 GPa, в то время как самый твердый природный минерал — алмаз (другая аллотропная форма углерода) имеет объемный модуль сжимаемости 600 GPa.

Кристаллическая структура и фононный спектр нафталина при высоком давлении изучались методами упругого и неупругого рассеяния нейтронов, а также методами оптической спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) [2–7]. Исследования были направлены на поиски полиморфных фазовых превращений [3], определение объемной сжимаемости и упругих констант [2,4], изучение фононного спектра и его трансформации при высоком давлении [5–7]. Исследование полиморфизма в кристаллах бензола, нафталина и антрацена проводилось методом оптической микроскопии в области давлений

до 5 GPa и температуры до 550°C [3], однако оно не подтвердило ранние результаты Бриджмена о фазовом переходе в кристалле нафталина при 3 GPa [8]. Эксперименты с кристаллами бензола-II (монокристаллическая фаза исходного орторомбического бензола-I при $P \geq 1.2 \text{ GPa}$), нафталина и антрацена не выявили структурные фазовые переходы при высоком давлении, что связано с исходной низкой симметрией кристаллов, принадлежащих к моноклинной сингонии. Обнаруженные в [3] необратимые превращения при высоком давлении и температуре связаны с разрушением ковалентных C–H-связей и коррелируют с данными по стабильности этих материалов при нормальном давлении и высокой температуре.

Наряду с экспериментальными исследованиями проводились численные расчеты кристаллической структуры и фононного спектра кристаллов в приближении жесткой и мягкой молекулы с использованием потенциала парного взаимодействия между парами атомов соседних молекул, так называемого потенциала Букингема ($\text{exp} - 6$) [9]. Эти расчеты дают неплохое согласие с экспериментальными результатами при нормальном давлении при использовании наборов параметров Китайгородского и Вильямса, однако расчеты структуры и фононного спектра при высоком давлении не проводились [7]. Наименьшие расстояния между атомами соседних молекул, составляющие от 2.4 Å до 2.66 Å для контактов H–H и 2.82 Å для контактов C–H при нормальном давлении, заметно уменьшаются при высоком давлении [10]. Это может привести к коррекции потенциала межмолекулярного взаимодействия, изменению структуры и фононного спектра кристалла. В частности,

в спектрах КРС и инфракрасного поглощения молекулярного кристалла HBr при высоком давлении наблюдалось резкое уменьшение частоты фонона, обусловленного упругими колебаниями атома водорода. Смягчение колебания вызвано удлинением ковалентной связи H-Br при высоком давлении, вызванное смещением атома водорода к атому брома соседней молекулы [11].

Таким образом, роль укороченных расстояний между атомами соседних молекул в молекулярных кристаллах при высоком давлении требует более детального изучения. В связи с этим нами были выполнены измерения спектров КРС кристалла нафталина при высоком давлении и комнатной температуре с целью изучения поведения межмолекулярных и внутримолекулярных фононных мод при давлении до 20 GPa. Был определен темп барического сдвига $\partial\Omega_i/\partial P$ и параметры Грюнайзена $\gamma_i = (\partial\Omega_i/\Omega_i)/(\partial V/V)$ для всех фононных мод. Барический сдвиг максимален для межмолекулярных фононов и минимален для внутримолекулярных фононов, связанных с C-C -колебаниями каркаса молекулы. Установлено, что барический сдвиг внутримолекулярных фононов, обусловленных упругими колебаниями атомов водорода вдоль C-H -связи, сравним с барическим сдвигом межмолекулярных фононов. Барические зависимости фононных частот для прямого и обратного хода давления отличаются в области давлений 2.5–16.5 GPa, а величина гистерезиса максимальна для межмолекулярных фононов. Зависимость относительной частоты межмолекулярных фононов (Ω/Ω_0) от относительной плотности кристалла (ρ/ρ_0), где Ω_0 и ρ_0 — частота фонона и плотность кристалла при нормальном давлении, имеют особенность при $\rho/\rho_0 \approx 1.25$, которая может быть связана с фазовым переходом при давлении 3.5 GPa.

2. Эксперимент

Кристаллы нафталина C_{10}H_8 принадлежат к моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/a$, содержат две молекулы в элементарной ячейке, а параметры элементарной ячейки составляют: $a = 8.235 \text{ \AA}$, $b = 6.003 \text{ \AA}$, $c = 8.658 \text{ \AA}$, $\beta = 122^\circ 55'$. Монокристаллы нафталина выращивались из газовой фазы, для этого использовался предварительно очищенный зонной плавкой нафталин марки ЧДА с чистотой 99%. Образцы для измерений спектров КРС при высоком давлении представляли собой тонкие пластины с поперечным размером до $150 \mu\text{m}$ и толщиной 10–30 μm .

Спектры КРС измерялись в геометрии обратного рассеяния с помощью тройного монохроматора DILOR XY-500, снабженного охлаждаемым жидким азотом CCD-детектором. Фокусировка на образец и сбор рассеянного света осуществлялись с помощью микроскопа OLYMPUS и объектива $20\times$ с рабочим расстоянием 18 mm. Пространственное разрешение оптической системы составляет $\sim 2.5 \mu\text{m}$, спектральное разрешение $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$. Для возбуждения КРС использовались

линии 5145 \AA аргонового и 6471 \AA криптонового лазеров, интенсивность лазерного пучка непосредственно перед образцом составляла 0.5–2.5 mW. При измерении спектров КРС при высоком давлении использовалась камера высокого давления с алмазными наковальнями типа Мао–Белла [12]. Средой, передающей давление, являлась смесь этанол-метанол-глицерин в соотношении 4:1:5. Калибровка давления проводилась по R_1 -линии люминесценции микрокристаллов рубина в соответствие с рубиновой шкалой давления с точностью 0.1 GPa [13]. Частоты фононов определялись аппроксимацией экспериментального контура полос кривой Фойхта (50% Гаусс + 50% Лорентц). Точность определения частот с учетом предварительной калибровки спектрометра линиями излучения неоновой лампы составляла не менее 0.5 cm^{-1} .

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры КРС кристалла нафталина при комнатной температуре и давлении до 17.5 GPa. Нижний спектр КРС получен при нормальных условиях, а расположенные выше спектры были получены при давлении 0.9, 3.9, 6.0, 10.5 и 17.5 GPa соответственно. Спектры нормированы таким образом, что относительная интенсивность полосы 790 cm^{-1} одинакова при всех давлениях. Полосы в области частот до 200 cm^{-1} в спектре при нормальных условиях отвечают межмолекулярным фононам, а расположенные выше по энергии пики отвечают внутримолекулярным фононам. Полосы в области частот выше 300 cm^{-1} относятся к внутримолекулярным фононам, связанным с упругими колебаниями атомов водорода. С увеличением давления все полосы в спектре КРС сдвигаются в сторону высоких энергий, при этом увеличение частоты максимально для межмолекулярных фононов, а для внутримолекулярных фононов оно заметно меньше и

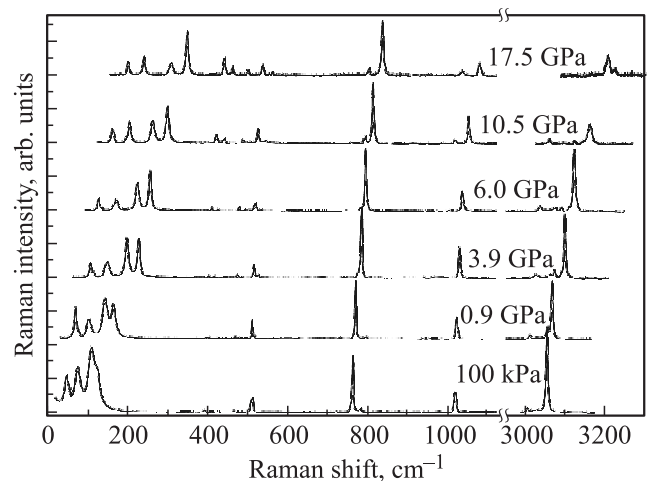


Рис. 1. Спектры КРС кристалла нафталина при комнатной температуре и давлении до 17.5 GPa.

зависит от характера колебаний атомов. Так, частоты внутримолекулярных фононов, связанных с упругими колебаниями атомов водорода, увеличиваются заметно больше, чем частоты фононов, связанных с колебаниями атомов углерода в каркасе молекулы. Отметим также, что ширина полос межмолекулярных фононов в спектре при давлении 0.9 ГПа заметно меньше, чем в спектре при нормальных условиях, и уменьшается при увеличении давления до 6 ГПа. При этом ширина полос внутримолекулярных фононов практически неизменна, однако выше 6 ГПа начинается постепенное уширение всех полос спектра, связанное с затвердеванием передающей среды. Сужение полос межмолекулярных фононов позволяет выделить в спектре еще два пика в виде спутников к двум фононным модам 45.3 и 74 cm^{-1} при нормальном давлении. Заметим, что аналогичное сужение пиков межмолекулярных фононов наблюдается и при нормальном давлении при понижении температуры от комнатной до 30 К [5]. Интенсивность полос немного изменяется с увеличением давления, так как изменяются условия резонансного возбуждения КРС из-за сдвига электронных уровней [14]. Более заметное уменьшение интенсивности фононных пиков С–Н-колебаний в спектрах при давлении 10.5 и 17.5 ГПа связано с использованием криптонового лазера для возбуждения КРС. В этом случае полосы С–Н-колебаний попадают в область низкой чувствительности CCD вблизи верхней границы его спектрального диапазона. С ростом давления нарастает также и люминесцентный фон, связанный с образованием дефектов при сжатии кристалла в квазигидростатических условиях. Люминесцентный фон заметно усиливается при давлении выше ~ 6 ГПа, когда затвердевает среда, передающая давление (спектры на рис. 1 приведены после вычитания фона). При понижении давления поведение полос в спектре КРС обратимо: частота фононов уменьшается, но люминесцентный фон уменьшается незначительно.

На рис. 2 представлена барическая зависимость частот межмолекулярных фононов и близких к ним по энергии внутримолекулярных фононов в области энергий до 500 cm^{-1} . Светлые кружочки соответствуют прямому ходу давления, темные кружочки — обратному ходу давления. Звездочками на рис. 2 отмечены частоты фононов, появляющихся в спектре после сужения полос межмолекулярных фононов при высоком давлении. В начальной области давлений частота межмолекулярных фононов растет очень быстро, но затем замедляется, так что зависимость частоты от давления сублинейная. Частота внутримолекулярных фононов растет с давлением значительно медленнее, а зависимость от давления практически линейная для большинства колебаний. Исключение составляют низкочастотные внутримолекулярные фононы, связанные с торсионными колебаниями каркаса молекулы нафталина. Темп барического сдвига фононных частот для межмолекулярных и внутримолекулярных фононов отличается почти на порядок. Зависимость фононных частот от давления на первый взгляд

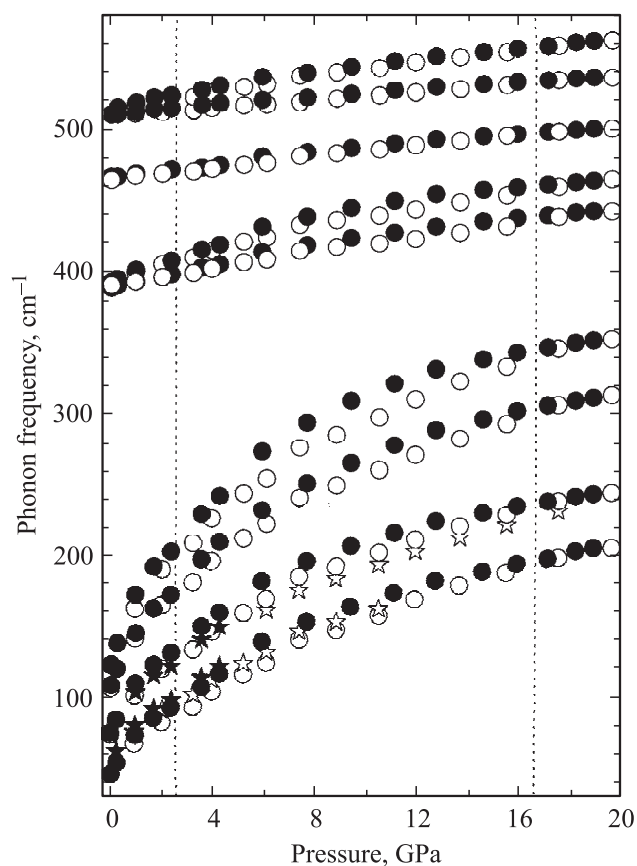


Рис. 2. Барическая зависимость фононных частот с энергией до 500 cm^{-1} в кристалле нафталина при давлении до 20 ГПа. Светлые символы — прямой ход давления, темные символы — обратный ход давления. Звездочками показаны частоты фононов, появляющихся в спектре после сужения полос межмолекулярных фононов при высоком давлении.

не имеет особенностей: на ней нет разрывов, резких изменений наклона или расщепление полос, которые принято считать признаками фазовых переходов [15–16]. В то же время зависимость фононных частот для обратного хода давления несколько сдвинута вверх по энергии и немного отличается от прямого хода давления. Разница частот для прямого и обратного хода давления максимальна для межмолекулярных фононов, а диапазон давлений, в котором наблюдается гистерезис примерно одинаков для всех фононных мод и отмечен на рис. 2 вертикальными пунктирными линиями.

На рис. 3 приведена барическая зависимость частот внутримолекулярных фононов в области от 700 до 3200 cm^{-1} при давлении до 20 ГПа. Светлые символы отвечают прямому ходу давления, темные символы — обратному ходу давления. Барический сдвиг практически всех внутримолекулярных фононов заметно меньше, чем у межмолекулярных фононов, и его зависимость от давления менее резкая. Исключение составляют фононы, связанные с упругими колебаниями атомов водорода вдоль С–Н-связи, сдвиг которых сравним со сдвигом

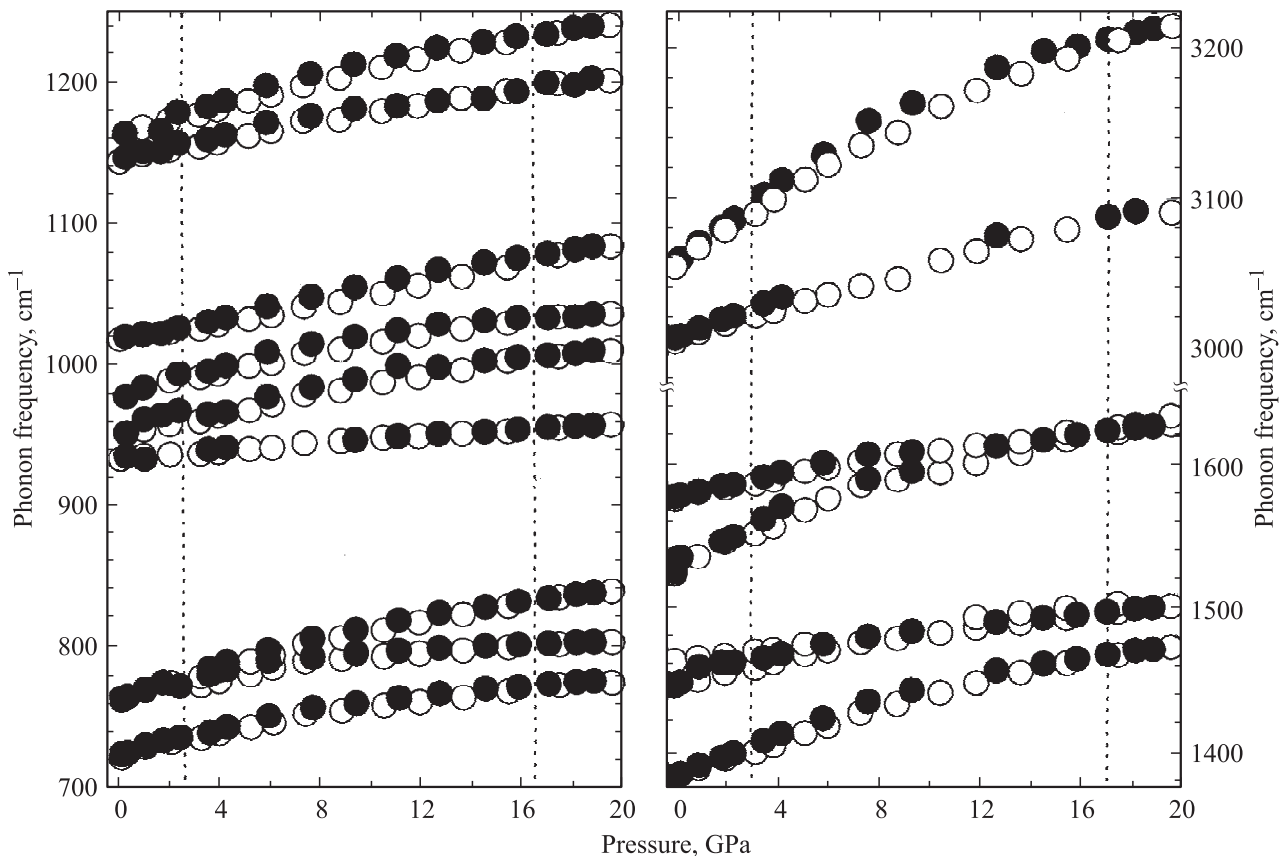


Рис. 3. Барическая зависимость фоновых частот с энергией от 700 до 3200 cm^{-1} в кристалле нафталина при давлении до 20 ГПа. Светлые символы — прямой ход давления, темные символы — обратный ход давления.

межмолекулярных фононов, и имеет выраженную сублинейную зависимость от давления. Зависимость от давления сублинейная также и для внутримолекулярных фононов, связанных с торсионными колебаниями атомов водорода. Таким образом, фононы, связанные с упругими колебаниями атомов водорода вдоль С–Н-связи, имеют некоторые признаки, характерные для межмолекулярных фононов. Гистерезис для прямого и обратного хода давления в области от 2.5 до 16.5 ГПа максимален для фононов, отвечающих упругим колебаниям атомов водорода вдоль С–Н-связи. Барическая зависимость частот внутримолекулярных фононов гладкая и на ней нет особенностей, которые могут служить признаками фазовых переходов. Частоты фононов при нормальном давлении Ω_i^0 , коэффициенты барического сдвига $\partial\Omega_i/\partial P$ и параметры Грюнайзена γ_i приведены в таблице. Параметры Грюнайзена определялись по формуле

$$\gamma_i = (\partial\Omega_i/\Omega_i)/(\partial V/V) = (B_0/\Omega_i^0)/(\partial\Omega_i/\partial P) \quad (1)$$

Для расчетов использовались полученные из спектров КРС экспериментальные значения темпа барического сдвига $\partial\Omega_i/\partial P$ и частоты фононов при нормальном давлении Ω_i^0 , а также значение $B_0 = 6.6$ ГПа — объемного модуля сжимаемости кристалла нафталина. Эта величина является средним значением между величиной

$B_0 = 6.727$ ГПа, полученной в работе Вайдья и Кеннеди [2], и величиной $B_0 = 6.463$ ГПа, полученной в классической работе Бриджмена [8]. В четвертой и пятой колонках таблицы приведены для сравнения экспериментальные частоты фононов и параметры Грюнайзена, полученные в [6].

На рис. 4 приведена барическая зависимость полуширины фоновых полос в спектре КРС кристалла нафталина. Треугольники и кружочки — данные для двух межмолекулярных фононов с частотами 107 и 123 cm^{-1} . Квадратами обозначены данные для внутримолекулярного фонона с частотой 3054 cm^{-1} , обусловленного упругими колебаниями атомов водорода вдоль С–Н-связи, а пятиугольниками — данные для фонона с частотой 1388 cm^{-1} , связанного с колебаниями углеродного каркаса молекулы. Полуширина полосы внутримолекулярного фонона 1388 cm^{-1} при нормальном давлении минимальна и близка к аппаратной ширине щели спектрометра. Полуширина полосы фонона 3054 cm^{-1} примерно в 2 раза больше аппаратной ширины спектрометра, а полуширина полос межмолекулярных фононов примерно в 5 раз больше аппаратной ширины щели спектрометра. С ростом давления полуширина полос межмолекулярных фононов уменьшается почти в 2 раза и достигает минимального значения при ~ 6 ГПа. В этом

Частоты фононных мод кристалла нафталина при нормальных условиях (первый столбец), коэффициенты барического сдвига (второй столбец) и параметры Грюнайзена (третий столбец) по результатам настоящей работы; частоты фононных мод и параметры Грюнайзена по данным работы [6] (четвертый и пятый столбцы соответственно)

$\Omega_i^0, \text{cm}^{-1}$	$\partial\Omega_i/\partial P, \text{cm}^{-1}/\text{GPa}$	γ_i	$\Omega_i^0, \text{cm}^{-1}$ [6]	γ_i [6]
45.3	23.6	3.42	43	5.1
74	29.9	2.68	73	3.6
107	38.0	2.36	107	2.9
122.7	43.7	2.38	126	2.9
389.2	3.0	0.052	387	
392.7	5.8	0.009	391	
465.3	2.4	0.035	467	
510.2	1.0	0.013	510	
513.8	3.5	0.046	515	
724.7	4.1	0.038	722	
759.7	4.0	0.036		
763.6	5.0	0.044	762	
934.5	1.1	0.008	933	
952.5	2.7	0.019	947	
982.1	3.1	0.021	981	
1019.2	2.3	0.015	1024	
1145.3	3.1	0.018	1147	
1165.0	3.9	0.023	1172	
1381.2	6.0	0.029	1384	
1445.4	3.9	0.018	1444	
1462.1	2.2	0.01	1465	
1524.6	8.7	0.038		
1575.8	3.3	0.014	1578	
3004	5.0	0.011	3008	
3054	10.9	0.024	3058	

интервале давлений полуширина полосы внутримолекулярного фона 1388 cm^{-1} немного увеличивается, а полуширина полосы внутримолекулярного колебания 3054 cm^{-1} сначала несколько уменьшается, но затем растет. Как известно, реальная ширина полос в спектрах КРС при низкой температуре определяется неоднородным уширением, обусловленным уменьшением времени жизни фононов из-за рассеяния на дефектах. Однородная ширина полос определяется фонон-фононным взаимодействием, связанным с ангармонизмом колебаний, и обычно на порядки меньше неоднородной ширины. Однако при увеличении температуры кристалла и приближении к точке плавления, уменьшение времени жизни фононов из-за фонон-фононного взаимодействия становится столь значительным, что однородная ширина полос становится больше неоднородной ширины. Огромная ширина полос межмолекулярных фононов при нормальных условиях связана с близостью к температуре плавления кристалла нафталина. При приложении давления равновесные расстояния между молекулами уменьшаются, частота межмолекулярных фононов увеличивается, а температура плавления кристалла повышается. Приложение давления эквивалентно понижению

температуры кристалла, так как в обоих случаях уменьшается влияние ангармонизма колебаний и однородная ширина полос в спектре КРС уменьшается. Аналогичное поведение наблюдалось и при измерениях спектров КРС кристалла нафталина при понижении температуры до 30 К и нормальном давлении [6].

На рис. 5 приведена зависимость относительной частоты фононов Ω/Ω_0 от относительной плотности кристалла ρ/ρ_0 . Относительная плотность кристалла нафталина ρ/ρ_0 определялась из уравнения состояния Марнагана $P = (B_0/B'_0)[(\rho/\rho_0)^{B'_0} - 1]$, где P — давление, ρ/ρ_0 — относительная плотность кристалла, B_0 — объемный модуль сжимаемости, а B'_0 — первая производная объемного модуля по давлению. Расчет относительной плотности проводился с использованием значений $B_0 = 6.727 \text{ GPa}$ и $B'_0 = 7.133$ из [2]. В левой части рисунка приведены данные для четырех межмолекулярных фононов — шестиугольники, квадраты, треугольники и кружочки отвечают фононам с частотой 46, 74, 107 и 122.6 cm^{-1} соответственно. В правой части рисунка приведены данные для внутримолекулярных фононов с частотами 389, 510, 1380 и 3054 cm^{-1} (кружочки, треугольники, шестиугольники и квадраты соответственно). Как видно из рисунка, зависимость Ω/Ω_0 от ρ/ρ_0

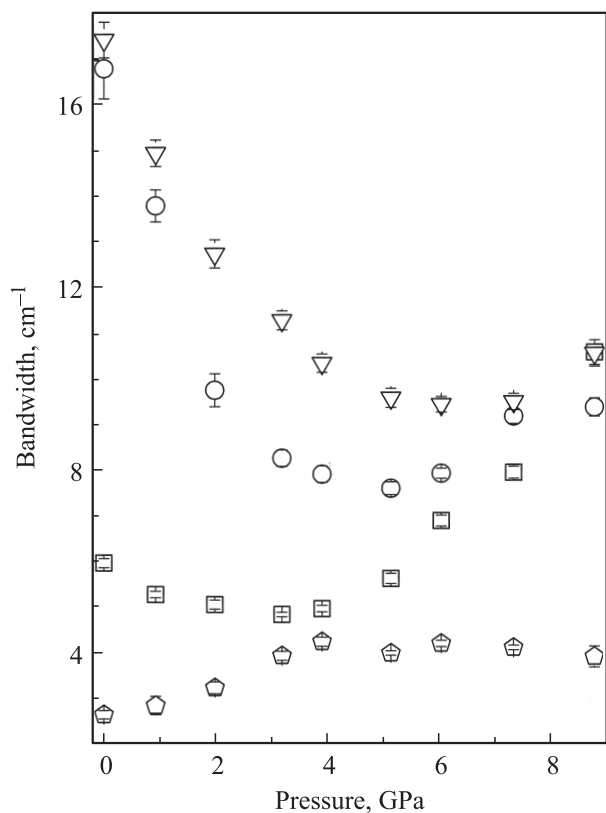


Рис. 4. Зависимость полуширины фононных полос от давления в спектре КРС кристалла нафталина при комнатной температуре. Треугольники, кружочки, квадраты и пятиугольники соответствуют фононам с частотой 107, 123, 3054 и 1388 cm^{-1} соответственно.

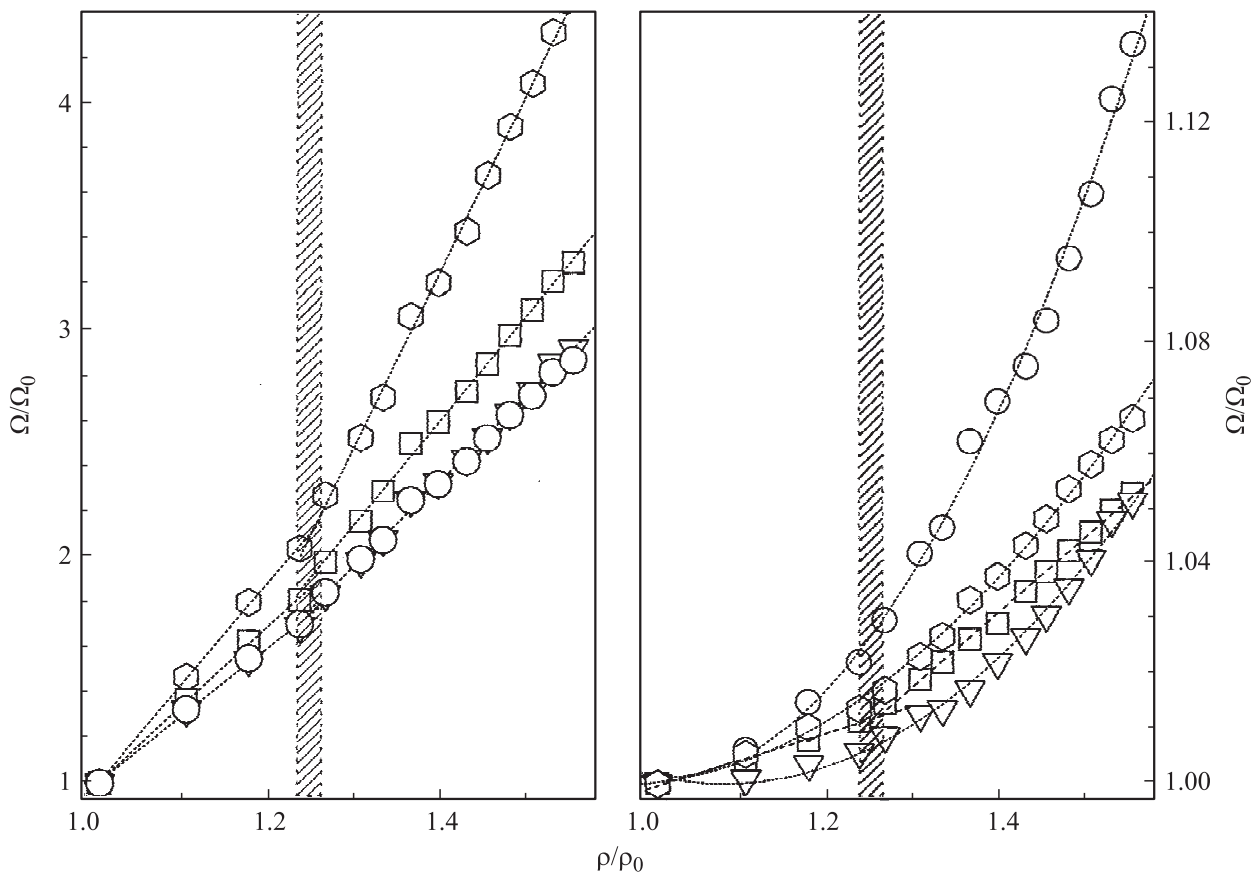


Рис. 5. Зависимость относительной частоты фононов (Ω/Ω_0) от относительной плотности кристалла (ρ/ρ_0). Шестиугольники, квадраты, треугольники и кружочки отвечают межмолекулярным фононам с частотой 46, 74, 107 и 122.6 cm^{-1} соответственно (слева). Кружочки, треугольники, шестиугольники и квадраты отвечают внутримолекулярным фононам с частотой 389, 510, 1380 и 3054 cm^{-1} соответственно (справа). Пунктирные кривые — аппроксимация экспериментальных данных линейной и квадратичной функциями.

для внутримолекулярных фононов хорошо описывается квадратичной функцией, в то время как для межмолекулярных фононов она линейная. Следует отметить, что внутримолекулярное колебание с частотой 3054 cm^{-1} , обусловленное упругими колебаниями атомов водорода вдоль C–H-связи, выпадает из этого правила — зависимость Ω/Ω_0 от ρ/ρ_0 для него является линейной, как и для межмолекулярных фононов. Квадратичная зависимость Ω/Ω_0 от ρ/ρ_0 для внутримолекулярных фононов является очевидным следствием ван-дер-ваальсовского потенциала межмолекулярного взаимодействия. Приближение жесткой молекулы, используемое для расчета частот колебаний нафталина [9], предполагает, что частота внутримолекулярного фонона в кристалле сдвинута относительно частоты колебаний свободной молекулы на некоторую величину, которая обусловлена межмолекулярным взаимодействием и пропорциональна $(\rho/\rho_0)^2$. Что касается межмолекулярных фононов, обусловленных трансляционными и ориентационными колебаниями молекулы вблизи равновесных положений в кристалле, то изменение их частоты при высоком давлении определяется изменением крутизны потенци-

ала межмолекулярного взаимодействия при изменении равновесных расстояний и ориентаций молекулы. Характер зависимости частоты межмолекулярных фононов Ω/Ω_0 от плотности ρ/ρ_0 при этом не столь очевидным образом связан с ван-дер-ваальсовским потенциалом межмолекулярного взаимодействия. Линейная зависимость Ω/Ω_0 от ρ/ρ_0 для кристалла нафталина, возможно, не является общим правилом для всех молекулярных кристаллов. Однако важно отметить наличие излома на этой зависимости, который наблюдается и для внутримолекулярного фонона с частотой 3054 cm^{-1} . Скачкообразное изменение наклона происходит при значении $\rho/\rho_0 \approx 1.25$, соответствующем давлению $\sim 3.5 \text{ GPa}$ (эта область отмечена на рис. 5 штриховой), что может быть признаком фазового перехода. Отметим, что в классической работе Бриджмена при давлении $\sim 3 \text{ GPa}$ наблюдается скачок объема, который связывался с изоморфным фазовым переходом в кристалле нафталина при комнатной температуре [8]. В более поздних работах, в которых исследовалась T – P -диаграмма кристалла нафталина при давлении до 5 GPa и спектра КРС кристалла нафталина при давлении до 3 GPa , такой фазовый переход не

наблюдался [3,5,6]. Обнаруженная в настоящей работе особенность в спектрах КРС кристалла нафталина имеет место при несколько большем давлении, что, возможно, связано со сдвигом по T - P -диаграмме из-за более высокой температуры кристалла.

Полученные результаты указывают на особенности внутримолекулярных колебаний кристалла нафталина, обусловленных упругими колебаниями атомов водорода вдоль $C-H$ -связи. Их поведение при высоком давлении напоминает отчасти поведение межмолекулярных фононов: величина барического сдвига частоты намного превосходит сдвиг частоты других внутримолекулярных фононов, а зависимости частоты Ω/Ω_0 от ρ/ρ_0 является линейной с изломом при $P \sim 3.5$ ГПа. Эти особенности связаны, на наш взгляд, с окружением молекулы в кристаллической ячейке нафталина и обусловлены укороченными расстояниями между атомами водорода соседних молекул. Расстояния между водородами соседних молекул, составляющие от 2.4 до 2.66 Å при нормальном давлении, заметно уменьшаются при высоком давлении, что сказывается на потенциале внутримолекулярного $C-H$ -взаимодействия. Подобное влияние соседних молекул на упругие колебания атомов водорода вдоль $C-H$ -связи наблюдалось ранее в частотах КРС молекулярного кристалла гидрофуллерена $C_{60}H_{36}$ при высоком давлении. Взаимодействие атомов водорода и углерода соседних молекул $C_{60}H_{36}$ приводит к удлинению $C-H$ -связи и уменьшению частоты упругих колебаний водорода вдоль $C-H$ -связи при высоком давлении [17]. Не исключено также, что укороченные расстояния между атомами водорода соседних молекул в кристалле нафталина являются причиной гистерезиса барической зависимости для прямого и обратного хода давления, особенно заметного для межмолекулярных фононов и упругих $C-H$ -колебаний. Другой возможной причиной гистерезиса может быть медленная релаксация давления при его понижении. Однако последнее представляется менее вероятным, так как релаксация происходит в течение первого часа после его сброса, а измерения спектров КРС проводились в течение нескольких часов после сброса давления. Кроме этого, контрольные измерения при фиксированном давлении в течение 5 дней после его очередного сброса не выявили заметного изменения фононных частот.

Таким образом, измерения спектров КРС кристалла нафталина при комнатной температуре и давлении до 20 ГПа выявили некоторые общие черты в поведении межмолекулярных фононов и внутримолекулярных фононов, обусловленных колебаниями атома водорода вдоль $C-H$ -связи. Эти особенности связаны, на наш взгляд, с влиянием коротких расстояний между атомами водорода соседних молекул на потенциал межмолекулярного взаимодействия. Кроме того, линейная зависимость относительной частоты фононов Ω/Ω_0 от относительной плотности кристалла ρ/ρ_0 для межмолекулярных фононов имеет излом при $\rho/\rho_0 \approx 1.25$,

соответствующем давлению 3.5 ГПа. Эти данные свидетельствуют в пользу ранних результатов Бриджмена о возможном изоморфном фазовом переходе в кристалле нафталина при 3 ГПа.

Автор признателен Аристотелевскому университету (Салоники, Греция), профессору Г.А. Kourouklis, за предоставленную возможность проведения измерений в лаборатории лазерной спектроскопии, а также д.ф.-м.н. В.К. Долганову за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] G.A. Samara, H.G. Drickamer. *J. Chem. Phys.* **37**, 474 (1962).
- [2] S.N. Vaidya, G.C. Kennedy. *J. Chem. Phys.* **55**, 987 (1971).
- [3] S. Block, C.E. Weir, G.J. Piermarini. *Science* **169**, 586 (1970).
- [4] M. El Hamamsy, S. Elnahwy, A.C. Damask, H. Taub, W.B. Daniels. *J. Chem. Phys.* **67**, 5501 (1977).
- [5] D.A. Dows, Lina Hsu, S.S. Mitra, O. Brafman, M. Hayek, W.B. Daniels, R.K. Crawford. *Chem. Phys. Lett.* **22**, 595 (1973).
- [6] M. Nicol, M. Vernon, J.T. Woo. *J. Chem. Phys.* **63**, 1992 (1975).
- [7] U. Schmelzer, E.L. Bokhenkov, B. Dorner, J. Kalus, G.A. Mackenzie, I. Natkaniec, G.S. Pawley, E.F. Sheka. *J. Phys. C* **14**, 1025 (1981).
- [8] P.W. Bridgman. *Proc. Am. Ac. Arts Sci.* **77**, 129 (1949).
- [9] G.S. Pawley, S.J. Cyvin. *J. Chem. Phys.* **52**, 4073 (1970).
- [10] А.И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы. Наука, М. (1971). 52 с.
- [11] E. Katoh, H. Yamawaki, H. Fujihisa, M. Sakshita, K. Aoki. *Phys. Rev. B* **59**, 11 244 (1999).
- [12] A. Jayaraman. *Rev. Sci. Instrum.* **57**, 1013 (1986).
- [13] D. Barnett, S. Block, G.J. Piermarini. *Rev. Sci. Instrum.* **44**, 1 (1973).
- [14] K.P. Meletov. *Chem. Phys.* **154**, 469 (1991).
- [15] K.P. Meletov, J. Arvanitidis, I. Tsilika, S. Assimopoulos, G.A. Kourouklis, S. Ves, A. Soldatov, K. Prassides. *Phys. Rev. B* **63**, 054 106 (2001).
- [16] K.P. Meletov, G.A. Kourouklis, J. Arvanitidis, K. Prassides, Y. Iwasa. *Phys. Rev. B* **68**, 094 103 (2003).
- [17] K.P. Meletov, I. Tsilika, S. Assimopoulos, G.A. Kourouklis, S. Ves, I.O. Bashkin, V.I. Kulakov, S.S. Khasanov. *Phys. Status Solidi B* **223**, 459 (2001).