

# Нормальные колебания в кристаллах бензила

© М.А. Иванов\*, В.А. Кимасов\*, Ю.Ф. Марков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Yu.Markov@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 5 июля 2001 г.)

Выполнен теоретико-групповой анализ колебательного спектра кристаллов бензила. Получены правила отбора и нормальные координаты. В широком интервале температур, от 100 К и вплоть до температуры плавления ( $T_m = 96^\circ\text{C}$ ), в поляризованном свете изучены спектры комбинационного рассеяния монокристаллов бензила. Получена корреляция экспериментальных и теоретических результатов. На основе температурных зависимостей полуширин спектральных линий выполнено разделение наблюдаемых колебаний на трансляции и либрации, а также в ряде случаев найдено соответствие между экспериментально наблюдаемыми колебаниями и их нормальными координатами.

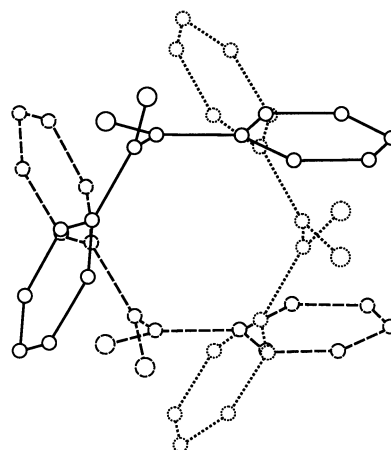
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-02-17599).

Кристаллы бензила ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO}$ )<sub>2</sub>, молекулы которого состоят из двух фенильных колец и двух СО-групп, являются интересными представителями органических соединений. При комнатной температуре эти кристаллы имеют тригональную (ромбоэдрическую) симметрию  $D_3^{4,6}$  ( $P3_{1,2}21$ ) с тремя молекулами (формульными единицами) в элементарной ячейке (см., например, рис. 1) [1,2]. Такую же симметрию (пространственную группу) при комнатной температуре имеют кристаллы кварца, поэтому бензил часто называют "органическим кварцем". При охлаждении при  $T_c = 83.5\text{ К}$  кристаллы бензила испытывают структурный фазовый переход из тригональной высокотемпературной фазы в моноклинную  $C_2^2$  ( $P2_1$ ) [3]. Предполагается, что этот переход является триггерным, т.е. вначале реализуется неустойчивость кристаллической решетки в центре зоны Бриллюэна ( $\Gamma$ -точка), сопровождаемая смягчением акустического ( $TA$ ) и оптического ( $TO$ ) фононов в бриллюэновском [4] и рамановском [5] спектрах соответственно и индуцирующая через взаимодействие параметров порядка неустойчивость в  $M$ -точке границы зоны Бриллюэна парафазы [6]. Этот сегнетоэластический триггерный фазовый переход сопровождается удвоением элементарной ячейки,  $M \rightarrow \Gamma$ -"перебросом" в зоне Бриллюэна и возникновением спонтанной деформации. "Органический кварц" — бензил — является модельным органическим кристаллом при изучении общих вопросов динамики решеток и структурных фазовых переходов.

В настоящей работе планировалось изучить спектры комбинационного рассеяния монокристаллов бензила при  $T > T_c$  вплоть до температуры плавления, получить информацию о температурном поведении фононов, в том числе о поведении их частот и полуширин, выполнить разделение экспериментально наблюдаемых колебаний на трансляции и либрации и найти их нормальные координаты.

## 1. Нормальные координаты колебаний в кристаллах бензила

Элементарная ячейка кристаллов бензила содержит три молекулы ( $Z = 3$ ), расположенные вдоль винтовой оси третьего порядка (рис. 1), причем ось  $C_2$  каждой из молекул совпадает с соответствующей осью  $C_2$  кристалла. В спектрах разрешены три акустических колебания симметрии  $A_2$  и  $E$  (дважды вырожденные) и  $6Z - 3 = 15$  внешних оптических колебаний, часть из которых является колебаниями трансляционного, а остальные — колебаниями ориентационного типа. Из теоретико-группового рассмотрения в приближении жестких молекул (каждая молекула смещается или по-



**Рис. 1.** Проекция примитивной ячейки кристаллов бензила на плоскость (001) [1,2]. Маленькие кружки — атомы углерода, большие — атомы кислорода; неэквивалентные молекулы  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_5$ , смещенные вдоль винтовой оси  $C_3$  на  $1/3$  периода, обозначены различными линиями (сплошными, штриховыми и пунктирными).

ворачивается как единое целое) получено разложение представления внешних оптических колебаний ( $\Gamma_{\text{ext}}$ ), в том числе колебаний трансляционного ( $\Gamma_{\text{tr}}$ ) и ориентационного ( $\Gamma_{\text{or}}$ ) типов, по неприводимым представлениям точечной группы симметрии  $D_3$  (центр зоны Бриллюэна)

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{ext}} &= 2A_1 + 3A_2 + 5E, \\ \Gamma_{\text{tr}} &= A_1 + A_2 + 2E, \\ \Gamma_{\text{or}} &= A_1 + 2A_2 + 3E.\end{aligned}\quad (1)$$

Итак, в комбинационном рассеянии света активны два колебания симметрии  $A_1(x_x, y_y, z_z)$  и пять дважды вырожденных колебаний симметрии  $E(x_x, y_y, x_z, y_z, x_y)$ ; три колебания типа  $A_2(z_z)$  и пять колебаний симметрии  $E(x, y)$  разрешены в ИК-поглощении (отражении). Из теоретико-группового анализа (см., например, [7]) можно получить также собственные векторы для вышеуказанных акустических и внешних оптических колебаний

$$\begin{aligned}A_1: \quad & x_1 - 2x_2 + x_3 - \sqrt{3}y_1 + \sqrt{3}y_3, \\ & l_x^1 - 2l_x^2 + l_x^3 - \sqrt{3}l_y^1 + \sqrt{3}l_y^3; \\ A_2: \quad & z_1 + z_2 + z_3, \quad x_1 - x_3 + \frac{\sqrt{3}}{3}y_1 - 2\frac{\sqrt{3}}{3}y_2 + \frac{\sqrt{3}}{3}y_3, \\ & l_z^1 + l_z^2 + l_z^3, \quad l_x^1 - l_x^3 + \frac{\sqrt{3}}{3}l_y^1 - 2\frac{\sqrt{3}}{3}l_y^2 + \frac{\sqrt{3}}{3}l_y^3; \\ E_x: \quad & x_1 + x_2 + x_3, \\ & y_1 - y_3 + \frac{\sqrt{3}}{3}x_1 - 2\frac{\sqrt{3}}{3}x_2 + \frac{\sqrt{3}}{3}x_3, \\ & z_1 - z_3, \quad l_x^1 + l_x^2 + l_x^3, \\ & l_y^1 - l_y^3 + \frac{\sqrt{3}}{3}l_x^1 - 2\frac{\sqrt{3}}{3}l_x^2 + \frac{\sqrt{3}}{3}l_x^3, \quad l_z^1 - l_z^3; \\ E_y: \quad & y_1 + y_2 + y_3, \\ & x_1 - x_3 - \frac{\sqrt{3}}{3}y_1 + 2\frac{\sqrt{3}}{3}y_2 - \frac{\sqrt{3}}{3}y_3, \\ & \frac{\sqrt{3}}{3}z_1 - 2\frac{\sqrt{3}}{3}z_2 + \frac{\sqrt{3}}{3}z_3, \quad l_y^1 + l_y^2 + l_y^3, \\ & l_x^1 - l_x^3 - \frac{\sqrt{3}}{3}l_y^1 + 2\frac{\sqrt{3}}{3}l_y^2 - \frac{\sqrt{3}}{3}l_y^3, \\ & \frac{\sqrt{3}}{3}l_z^1 - 2\frac{\sqrt{3}}{3}l_z^2 + \frac{\sqrt{3}}{3}l_z^3,\end{aligned}\quad (2)$$

где  $x_i, y_i, z_i$  и  $l_x^i, l_y^i, l_z^i$  ( $i = 1-3$ ) — смещения центров масс молекул и их повороты вокруг осей  $x, y, z$  соответственно.

Все рассмотренные выше нормальные колебания изображены на рис. 2. В случае полносимметричных колебаний  $A_1$  разрешены трансляционное (первый полином в формулах (2)) и ориентационное (второй полином)

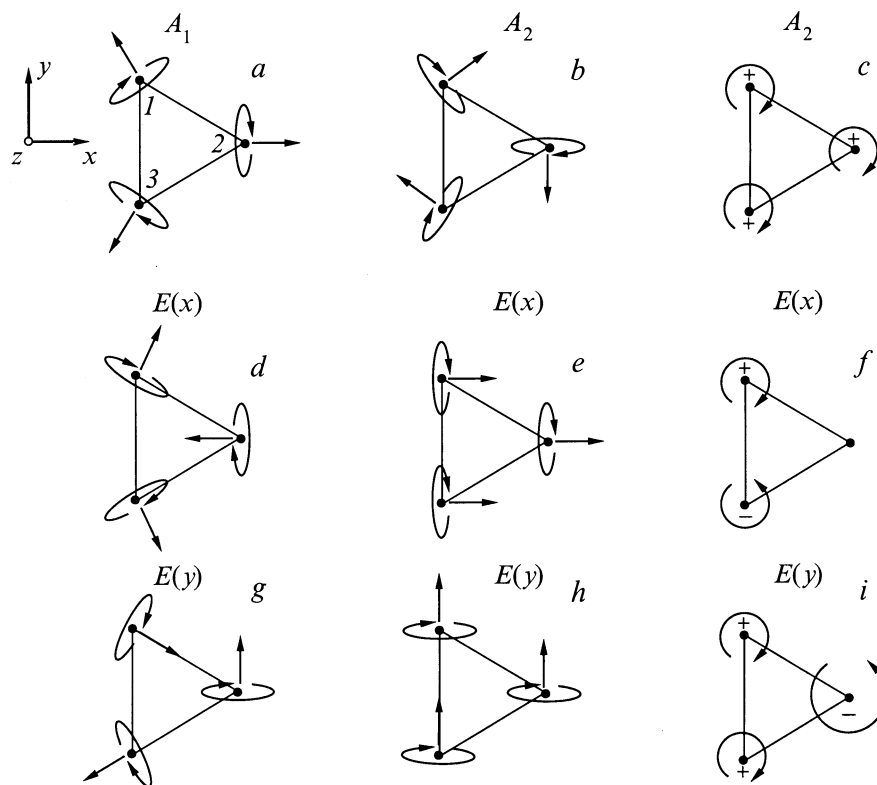
колебания. В первом случае все три неэквивалентные молекулы (сдвинутые относительно друг друга вдоль винтовой оси  $C_3(Z)$  на  $1/3$  периода) смещаются в плоскостях (001), каждая вдоль своей оси  $C_2$  с одинаковой амплитудой (трансляция), а во втором случае все молекулы синфазно поворачиваются (либрация), каждая вокруг своей оси  $C_2$  (рис. 2, *a*). Смещения  $z_1 + z_2 + z_3$  (симметрия  $A_2$ , рис. 2, *c*) и  $x_1 + x_2 + x_3, y_1 + y_2 + y_3$  (симметрия  $E$ , рис. 2, *e, h*) относятся к акустическим колебаниям. ИК-активные оптические колебания  $A_2$  — это синфазные трансляции, перпендикулярные осям  $C_2$  молекул в плоскостях (001), либрации молекул вокруг этих направлений (трансляций) и синфазные либрации относительно оси  $Z$  (рис. 2, *b, c*). Собственные векторы дважды вырожденных колебаний симметрии  $E$  ( $E_x, E_y$ ) приведены также в формулах (2). В данном случае трансляции реализуются в плоскостях (001) (рис. 2, *d, g*) и вдоль оси  $C_3$  (рис. 2, *f, i*), а ориентационные нормальные колебания — в плоскостях, перпендикулярных направлениям этих трансляций (рис. 2, *d, f, g, i*), а также вокруг  $X$ - и  $Y$ -направлений (рис. 2, *e, h*).

## 2. Методика эксперимента

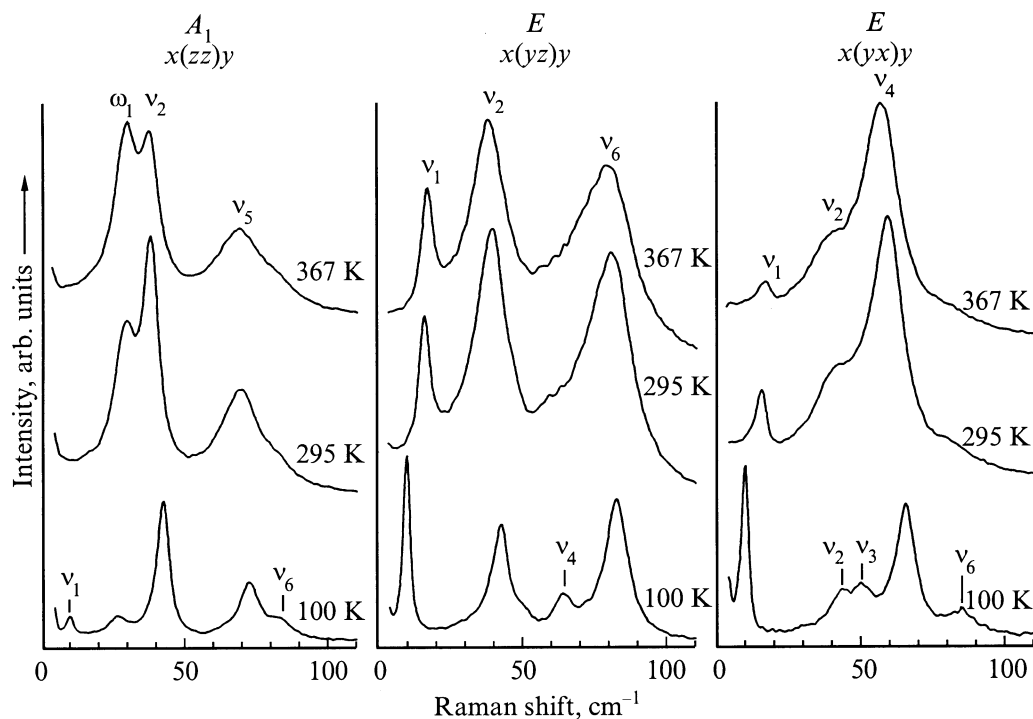
Измерения спектров комбинационного рассеяния монокристаллов бензила выполнялись на тройном раман-спектрометре "DILOR-Z24" при возбуждении рассеяния аргоновым и гелий-неоновым лазерами небольшой варьируемой мощности (от 50 до 200 mW). Применение небольших мощностей было вызвано опасностью локального нагрева и возможным повреждением поверхности используемых слегка желтоватых кристаллов. Образцами в этих экспериментах служили качественные монокристаллы бензила, выращенные из растворов в различных растворителях (эфир, спирт, ксилол и др.), с ребрами  $5 \times 5 \times 10$  mm вдоль осей  $X, Y, Z$  соответственно. Причем ось  $Z$  измеряемых образцов совпадала с оптической осью кристаллов, т.е. с винтовой осью  $C_3$ . Температурные измерения спектров проводились в криостатах замкнутого цикла "Cryogenics", имеющих высокую точность поддержания температуры  $\sim 0.1$  K.

## 3. Экспериментальные результаты

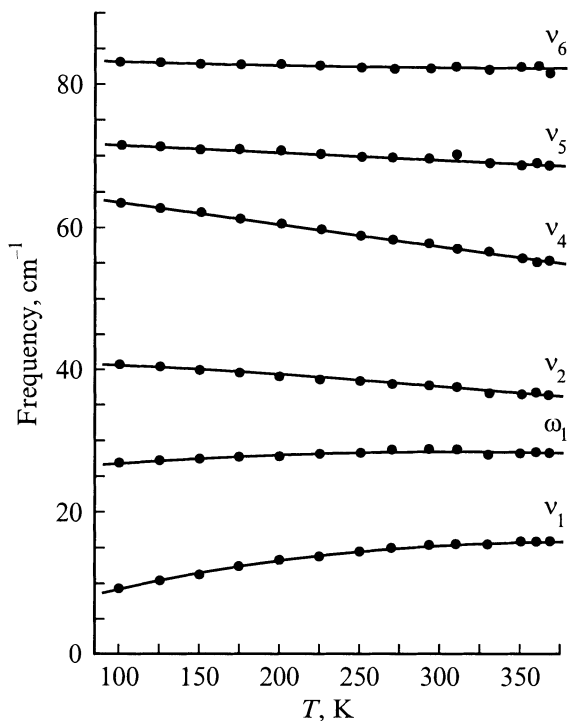
В широком интервале от низких температур ( $T > T_c$ ) вплоть до температуры плавления ( $96^\circ\text{C}$ ) в поляризованном свете были изучены спектры комбинационного рассеяния ориентированных монокристаллов бензила. Причем основное внимание было уделено исследованию внешних оптических колебаний (колебаний кристаллической решетки), частоты которых лежат в низкочастотной области спектра  $\sim 0-100$   $\text{cm}^{-1}$ . На рис. 3 приведены при некоторых фиксированных температурах типичные спектры комбинационного рассеяния в наиболее характерных поляризациях ( $zz$  — колебания симметрии  $A_1, yz$  и  $yx$  — дважды вырожденные колебания симметрии  $E$ ).



**Рис. 2.** Собственные векторы фундаментальных колебаний решетки кристаллов бензила симметрии  $A_1$  (a),  $A_2$  (b, c) и  $E$  (d, g; e, h; f, i). Прямыми стрелками (или  $+$  ( $-$ ) при смещениях вдоль оси  $C_3$ , перпендикулярно плоскости рисунка) обозначены смещения центров масс молекул (темные кружки) при трансляционных колебаниях; смещения при колебаниях ориентационного типа обозначены стрелками, лежащими на эллипсах (окружностях).



**Рис. 3.** Низкочастотные (решеточные) спектры комбинационного рассеяния кристаллов бензила при различных температурах и поляризациях.

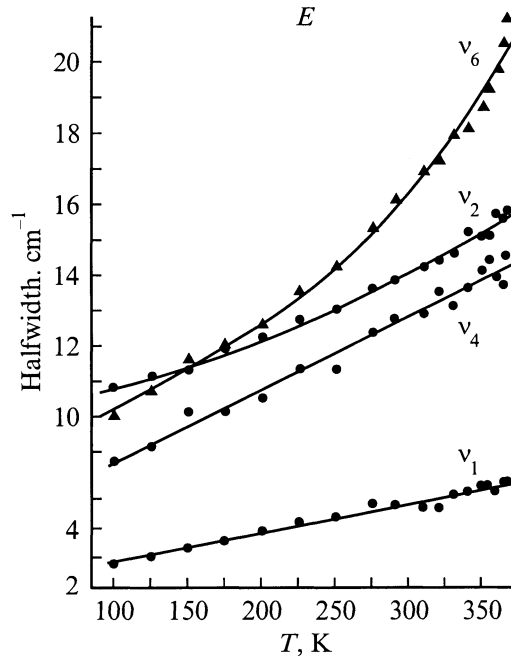
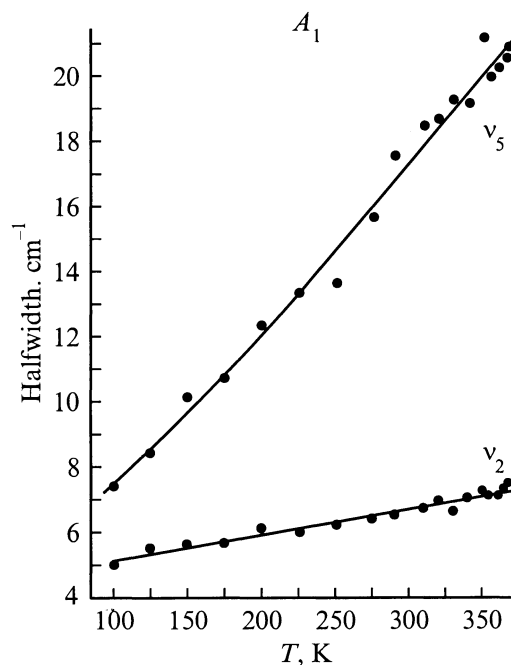


**Рис. 4.** Температурные зависимости частот линий (колебаний) спектра комбинационного рассеяния кристаллов бензила. Точки — эксперимент, сплошные линии — визуализация экспериментальных точек.

Хорошо видна температурная эволюция спектров при нагревании: уменьшение частот, уширение линий, возрастание интегральной интенсивности. В геометрии  $x(zz)$  проявляются три колебания симметрии  $A_1$ , имеющие при комнатной температуре ( $20^\circ\text{C}$ ) частоты  $29$  ( $\omega_1$ ),  $38$  ( $\nu_2$ ) и  $70$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_5$ ). Первое колебание имеет аномально сильную температурную зависимость интенсивности по сравнению с другими линиями, что хорошо видно из рис. 3, и относится к комбинационному рассеянию света второго порядка. Две другие линии — фундаментальные колебания. В геометриях  $x(yz)$  и  $x(yx)$  надежно наблюдаются четыре дважды вырожденных колебания симметрии  $E$  с частотами при комнатной температуре  $16$  ( $\nu_1$ ),  $38$  ( $\nu_2$ ),  $58$  ( $\nu_4$ ) и  $82$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_6$ ), пятое колебание этой симметрии с частотой  $47$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) регистрируется лишь при сильном охлаждении, начиная с температуры  $200$  К (рис. 3,  $T = 100$  К). Таким образом, имеет место полная корреляция теории и эксперимента, так как удается наблюдать все предсказанные из теоретико-группового анализа фундаментальные колебания: два симметрии  $A_1$  и пять симметрии  $E$ .

На рис. 4 и 5 приведены температурные зависимости частот и полуширин линий этих фундаментальных колебаний. При нагревании вплоть до температуры плавления ( $96^\circ\text{C}$ ) наблюдается плавное уменьшение частот колебаний. Аномально ведут себя только два наиболее низкоэнергетических колебания, частоты которых возрастают при нагревании. Такое аномальное температурное

поведение характерно для мягких мод. Полуширины спектральных линий ведут себя также различно: в одних случаях реализуется достаточно строгая линейная температурная зависимость, а в других наблюдается ярко выраженная экспоненциальная зависимость, что особенно хорошо видно вблизи температуры плавления. Последняя зависимость является характерной для либрационных колебаний, а первая реализуется обычно в случае трансляционных колебаний.



**Рис. 5.** Температурные зависимости полуширин линий (колебаний) симметрии  $A_1$  и  $E$  спектра комбинационного рассеяния кристаллов бензила. Сплошные линии — аппроксимация экспериментальных зависимостей.

#### 4. Обсуждение результатов

Исследование температурной зависимости частот и полуширин линий в низкочастотном спектре комбинационного рассеяния света молекулярных кристаллов в области собственных колебаний решетки ( $< 100 \text{ см}^{-1}$ ) было выполнено с целью интерпретации наблюдаемого спектра. Была сделана попытка приписать наблюдаемые колебания трансляциям или либрациям и сопоставить экспериментальным линиям в спектре соответствующие нормальные координаты. Уширение полос фундаментальных колебаний в кристаллах связано с возможностью распада возбуждения, определяемого ангармоническим взаимодействием данного колебания с фононами кристаллического спектра. При учете ангармонизма третьего порядка уширение (полуширина) должно линейно зависеть от температуры  $\Delta\omega = \alpha T$ , в то время как для значительно менее вероятных процессов четвертого порядка уширение пропорционально квадрату температуры [8].

Колебания ориентационного типа характеризуются более сильной зависимостью полуширины от температуры, обусловленной модуляцией ориентационной волны случайными переориентациями отдельных молекул в кристалле (см., например, [9]). В молекулярных кристаллах силы связи внутри молекулярных групп значительно превосходят межмолекулярные силы, ответственные за конденсированное состояние вещества. В этом случае потенциальный барьер для переориентаций молекул может быть достаточно мал, что может приводить к эффектам ориентационного плавления, пластичности, фазовым переходам второго рода. Для низких потенциальных барьеров при данной температуре всегда имеется определенное число молекул с энергиями, достаточными для преодоления этого барьера. Для либрационных колебаний выражение для полуширины линий в спектре обычно имеет следующий вид:

$$\Delta\omega = Ae^{-U/kT} + B, \quad (3)$$

где  $A$  — некоторый постоянный множитель,  $B$  — собственная полуширина линии (при  $T = 0 \text{ К}$ ),  $U$  — потенциальный барьер переориентации.

Таким образом, если температурное поведение полуширины некоторой линии в низкочастотном спектре комбинационного рассеяния света молекулярного кристалла указывает на то, что она относится к колебанию ориентационного типа, то можно с помощью этой формулы оценить потенциальный барьер переориентации молекул для данного колебания. Исходя из вышесказанного, можно попытаться разделить наблюдаемые в спектре линии (колебания) на трансляции и либрации и, сделав это, приписать им соответствующие нормальные координаты, т.е. конкретные смещения молекул, участвующих в каждом рассматриваемом колебании.

Начнем анализ с колебаний симметрии  $A_1$ . В спектре обнаружены и изучены три интенсивные линии, две из

которых соответствуют фундаментальным колебаниям с частотами  $38 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) и  $70 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_5$ ), а третья линия  $29 \text{ см}^{-1}$  ( $\omega_1$ ) относится к спектру комбинационного рассеяния второго порядка (все частоты приведены при  $T = 293 \text{ К}$ ). Последняя линия, возможно, является обертоном мягкой  $TO$ -ветви (симметрии  $E(\nu_1)$  в центре зоны Бриллюэна) в точке  $M$  границы зоны Бриллюэна. Теоретико-групповой анализ предсказывает в спектре комбинационного рассеяния первого порядка две линии симметрии  $A_1$ , одна из которых трансляция, а другая — либрация (рис. 2,  $a$  и  $3$ ). В случае трансляции это полносимметричное колебание (все три трансляционно-неэквивалентные молекулы синфазно смещаются по радиусу от центра или к центру), имеющее обычно высокую интенсивность в спектрах комбинационного рассеяния. Такому трансляционному колебанию соответствует линия с частотой  $38 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_2$ ), в пользу этого свидетельствует также линейная зависимость полуширины от  $T$ . Естественно с учетом большой полуширины и ее экспоненциальной зависимости оставшуюся линию симметрии  $A_1$  с частотой  $70 \text{ см}^{-1}$  интерпретировать как либрацию, соответствующую синфазным качаниям всех трех молекул вокруг своих кристаллографических или молекулярных осей  $C_2$  (рис. 2,  $a$ ).

Колебания симметрии  $A_2$  — это акустические (по оси  $Z$ ) и ИК-активные оптические колебания (рис. 2,  $b, c$ ), которые в данной работе нами экспериментально не изучались.

Наиболее сложными для интерпретации являются дважды вырожденные колебания симметрии  $E$ , активные как в спектрах комбинационного рассеяния, так и в ИК-спектрах. Как указывалось ранее, колебания симметрии  $E$  состоят из акустических по  $X$ - и  $Y$ -осям (рис. 2,  $e, h$ ) и пяти оптических колебаний, среди которых две трансляции и три либрации. Наиболее интересным является колебание этой симметрии с частотой  $16 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_1$ ), которая при охлаждении и приближении к температуре фазового перехода  $T_c = 83.5 \text{ К}$  уменьшается, достигая значения  $8 \text{ см}^{-1}$  [5]. Это колебание является  $TO$ -оптической мягкой модой, смягчение которой, возможно, индуцировано взаимодействием с мягкой  $TA$ -акустической модой той же симметрии  $E$  в центре зоны Бриллюэна. Малая полуширина и ее линейная температурная зависимость вплоть до температуры плавления указывают на принадлежность этого колебания к трансляциям. Из количественной оценки отношения частот трансляций симметрии  $E$  в плоскости  $X-Y$  и вдоль оптической оси  $Z$  можно предположить, что мягкая  $TO$ -мода  $\nu_1$  — это трансляционное колебание в базисной плоскости (рис. 2,  $d, g$ ), колебание же с частотой  $58 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) — это вторая трансляция, но уже по  $Z$  (рис. 2,  $f, i$ ), что следует из линейной зависимости полуширины соответствующей линии. Оставшиеся колебания симметрии  $E$  с частотами  $38$  ( $\nu_2$ ),  $47$  ( $\nu_3$ ) и  $82 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_6$ ) естественно отнести к либрациям (в пользу этого свидетельствуют также экспоненциальные зависимости полуширин данных линий), но достаточно

строгой корреляции между наблюдаемыми колебаниями и нормальными координатами в этом случае получить не удастся.

В заключение авторы благодарят А.А. Каплянскогo за поддержку работы и С.В. Карпова за обсуждение результатов.

## Список литературы

- [1] K. Becker, H. Rose. *Z. Phys.* **14**, 369 (1923).
- [2] C.J. Brown, R. Sadanaga. *Acta Cryst.* **18**, 158 (1965).
- [3] M. More, G. Odou, J. Lefebvre. *Acta Cryst.* **B43**, 398 (1987).
- [4] R. Vacher, M. Boissier, J. Sapriel. *Phys. Rev.* **B23**, 215 (1981).
- [5] J. Sapriel, A. Boudou, A. Perigaud. *Phys. Rev.* **B19**, 1484 (1979).
- [6] J.C. Toledano. *Phys. Rev.* **B20**, 1147 (1979).
- [7] С. Багавантам, Т Венкатарайуду. Теория групп и ее применение к физическим проблемам. М. (1959). 301 с.
- [8] Дж. Рейсленд. Физика фононов. М. (1975). 366 с.
- [9] Е.И. Иванов, К.А. Валиев. *Опт. и спектр.* **19**, 897 (1965).