

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л. В. КИРЕНСКОГО

Препринт ИФСО - 1304

В. Ф. Шабанов, В. Г. Подопригора, А. Н. Вотвич, Н. П. Шестаков,
В. П. Ермаков

ЛОКАЛЬНОЕ ПОЛЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНЫХ
КРИСТАЛЛОВ

Красноярск, 1980

В работе определены значения линейной и квадратичной восприимчивостей ряда молекулярных кристаллов с учётом локального поля, найденного на основе структурных и микроскопических характеристик вещества. На этой основе рассчитаны показатели преломления, а также распределение интенсивностей в спектрах комбинационного рассеяния света решёточных колебаний и генерации второй гармоники лазерного излучения. Результаты расчёта сравниваются с экспериментом.

Ответственный за выпуск Н.П. Шестаков.

© Институт физики, Красноярск, 1980 г.

I. Введение.

Установление связи между внешним макроскопическим и внутренним (локальным) полем микроскопической структурой единицы имеет большое значение для определения параметров кристаллического состояния вещества. В кристаллооптике учёт локального поля при взаимодействии световой волны с молекулой или атомом позволяет найти правильные значения линейной, квадратичной и кубической восприимчивостей в кристалле. Первая из них характеризует величину и направление линейной части поляризации, появляющейся под действием электрического поля, вторая и третья определяют добавку второго и третьего порядков к поляризации, возникающую под влиянием взаимодействия в кристалле двух гармонических полей, и отвечают за нелинейное преобразование света. Макроскопические восприимчивости связаны с поляризуемостью и гиперполяризуемостью молекулы посредством коэффициентов локального поля, и поэтому необходимо уметь правильно вычислять последние.

Неоднократно предпринимались попытки использовать метод, развитый Борном [1] для атомарных кристаллов при нахождении локального поля в кристаллах с молекулярными группами [2-5], но при этом структурная единица считалась точечной. Такое приближение не учитывает размеры, ориентацию и индивидуальные особенности молекул в кристалле. В общем случае не удаётся определить локальные поля в молекулярных кристаллах и на основе экспериментальных данных по показателям преломления, поскольку для кристаллов с числом молекул в ячейке, большим 1, эта задача решается неоднозначно. Поэтому неудивительно, что получили распространение модели усреднённого по ячейке поля при расчёте как линейных [6,7], так и нелинейных [8,9] оптических свойств. Способ определения локального поля, описанный авторами ранее [10],

позволяет точно вычислить коэффициенты поля на основе структурных и микроскопических характеристик вещества. Однако для некоторых кристаллов метанитрозамещенных бензола в [10] не было полностью учтено внутримолекулярное расщепление атомных полей, вследствие чего среднее значение тензора поля получилось несколько заниженным.

В настоящей работе произведён расчёт линейных и квадратичных восприимчивостей и оптических параметров большого числа молекулярных кристаллов замещенных бензола: с учётом локального поля.

2. Локальное поле и линейные характеристики кристаллов замещенных бензола.

Как известно, поляризация анизотропной среды в сильных гармонических полях складывается из линейной части $\bar{P}^{(1)}$ и малых нелинейных добавок - квадратичной $\bar{P}^{(2)}$ и кубической $\bar{P}^{(3)}$ и т.д.

$$\bar{P} = \bar{P}^{(0)} + \bar{P}^{(1)} + \bar{P}^{(2)} + \bar{P}^{(3)} + \dots \quad (2.1)$$

При этом

$$P_i^{(1)}(\omega_1) = \chi_{ij}(\omega_1) E_j(\omega_1), \quad (2.2a)$$

$$P_i^{(2)}(\omega_1) = \chi_{ijk}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_2) E_k(\omega_3), \quad (2.2b)$$

$$P_i^{(3)}(\omega_1) = \chi_{ijkl}(\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4) E_j(\omega_2) E_k(\omega_3) E_l(\omega_4). \quad (2.2b)$$

Здесь

$$\chi_{ij}(\omega) = \frac{1}{V} \sum_m \gamma_{in}^{(m)}(\omega) f_{nj}^{(m)}(\omega) \quad (2.3)$$

- есть линейная диэлектрическая восприимчивость кристалла, $\gamma^{(m)}(\omega)$ - эффективная поляризуемость m -й молекулы, ℓ - число молекул в элементарной ячейке объёмом V , $f^{(m)}$ -

- тензор, связывающий макроскопическое и локальное поле m -й молекулы: $\bar{E}_m^{\text{лок}} = f^{(m)} \bar{E}$, $\chi_{ijk}(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$ и $\chi_{ijkl}(\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4)$ - квадратичная и кубическая восприимчивости кристалла, которые мы рассмотрим в разделе 4.

Тензор $f^{(m)}$ коэффициентов локального поля определяется выражением [5]:

$$f^{(m)} = \sum_{m'} (\Lambda^{-1})^{mm'} = \sum_{m'} \left(\delta_{mm'} - \frac{4\pi}{V} L^{mm'} \gamma^{(m')} \right)^{-1} \quad (2.4)$$

где $L^{mm'}$ - структурный тензор факторов Лорентца, $\delta_{mm'}$ - символ Кронекера, матрица Λ имеет размерность $3\ell \times 3\ell$.

Методика расчёта тензоров анизотропного фактора Лорентца $L^{mm'}$ и эффективной молекулярной поляризуемости $\gamma^{(m)}$ подробно описана в [10]. Компоненты диполь-дипольных решётчных сумм вычислялись по атомарным подрешёткам, а затем усреднялись к молекулярным $L^{mm'}$ по формуле:

$$L^{mm'} = \sum_j \frac{L_{ij}^{mm'} \omega_j}{\bar{\omega}},$$

где $\bar{\omega}$ - средняя поляризуемость молекулы. Таким образом правильно учитываются формы и ориентации молекул в кристалле.

В принципе можно было бы решать задачу, оставляя разбиение кристалла на атомные подрешётки. Однако переход к молекулярным подрешёткам необходим по той причине, что при нахождении решётчных сумм нужно знать лишь относительные величины следа тензоров поляризуемости и в качестве исходных берут данные по поляризуностям атомов и молекул в свободном состоянии. При расчёте же тензора локального поля (2.4) по атомам в кристалле надо уметь определять эффективные атомные поляризуемости, что сделать трудно из-за сильных внутримолекулярных взаимодействий. В то же время эффективные поляризуемости молекул можно найти по методу, предложенному в [11]. При этом используются значе-

ния поляризуемостей атомов в свободном состоянии, которые имеются в литературе (например [12, 13]).

В качестве примера в таблице I приведены диполь-дипольные решёточные суммы кристаллов нафталина, п-дихлорбензола, п-дибромбензола и м-хлорнитробензола, вычисленные в кристаллофизической системе координат abc^* .

В настоящей работе коэффициенты локального поля определены для ряда кристаллов замещенных бензола: нафталина, антрацена, п-дихлор-, п-дибромбензола, 1,3,5-трихлор- и 1,3,5-трибромбензола, м-динитробензола, м-хлор- и м-бромнитробензола. Эффективные молекулярные поляризуемости этих веществ в системе осей индексов рефракции приведены в таблице 2, тензоры локального поля $f^{(m)}$ - в таблице 3. Зная χ и f , по формуле (2.3) были найдены линейные восприимчивости а затем - показатели преломления на оптических частотах. Их значения для всех исследуемых кристаллов представлены в таблице 4, из которой видно, что рассчитанные показатели преломления находятся в хорошем согласии с экспериментом. Это подтверждает применимость исследуемого метода для определения локальных полей в молекулярных кристаллах.

3. Интенсивность линий комбинационного рассеяния света фоновых спектров.

Интенсивность линий комбинационного рассеяния света (КРС) решёточных колебаний молекулярных кристаллов определяется производной линейной диэлектрической восприимчивости χ по нормальным координатам Q [11, 14]

$$\frac{\partial \chi}{\partial Q_s} = \sum_m \chi^{(m)} \frac{\partial f^{(m)}}{\partial Q_s} + \frac{\partial \chi^{(m)}}{\partial Q_s} f^{(m)}, \quad (3.1)$$

где

$$\frac{\partial f^{(m)}}{\partial Q_s} = \sum_{m'} (\Lambda^{-1})^{mm'} \left(L^{m'm} \frac{\partial \chi^{(m')}}{\partial Q_s} + \frac{\partial L^{m'm}}{\partial Q_s} \chi^{(m')} \right) \quad (3.2)$$

Способы расчёта производных от эффективной молекулярной поляризуемости $\chi^{(m)}$ и дипольных сумм $L^{m'm'}$ по трансляционным и вращательным внешним координатам изложен в [10]. Эффективная поляризуемость, рассчитанная по схеме [10] изменяется и при трансляционных колебаниях молекул как целых, поскольку она зависит от расстояний между атомами. Так как тензор-фактор Лорентца также рассчитывался по атомам и зависел от формы молекул, то производные от L по ориентационным смещениям последних также не равны нулю. Этот подход к вычислению $\frac{\partial \chi}{\partial Q_s}$ отличается от предложенного в [14], где предлагалось, что тензор L не зависит от ориентаций, а поляризуемость χ - от трансляций молекул.

Расчёт интенсивностей КРС по изложенной методике впервые был произведён на кристаллах, молекулы которых занимают общее положение в элементарной ячейке: 1,3,5-трихлор-, 1,3,5-трибромбензоле и метаклорнитробензоле [10, 11, 15]. В настоящей работе вычислены интенсивности линий КРС дигалоидзамещенных бензола. Рассмотрим кристалл п-дибромбензола, который кристаллизуется в пространственной группе симметрии $C_{2h}^5 - P2_1/a$ с двумя молекулами в элементарной ячейке. Внешние решёточные колебания п-дибромбензола разделяются с помощью теоретико-группового анализа по типам симметрии следующим образом:

$$T_{gh} = 3A_g + 3B_g + 2A_u + B_u.$$

В спектрах КР проявляются колебания, связанные с вращательными качаниями молекул: $3A_g + 3B_g$.

Впервые полные поляризованные спектры п-дибромбензола получены в работе [16], где обнаружены все линии, разрешённые правилами отбора. Нами повторён эксперимент на модифицирован-

ной установке с целью провести сравнительный анализ интенсивностей между линиями в спектрах разных компонент. Для устранения влияния флуктуаций мощности возбуждающего излучения регистрация спектров КР производилась по двухканальной схеме, представленной на рисунке 1. С помощью делительной пластинки часть монохроматического возбуждающего излучения с длиной волны $\lambda = 632,8$ нм отводится на фотодиод с последующим усилением и непрерывной записью сигнала. Остальное излучение после поворотной призмы попадает на образец. Рассеянный под углом 90° свет анализируется и регистрируется стандартным спектрометром ДФС-24. Отношение сигналов регистрируемых самописцами даёт истинное распределение интенсивностей в компонентах. Для того, чтобы получить частоты и собственные вектора решёточных колебаний п-дибромбензола, была решена динамическая задача [16]. Расчёт фонового спектра произведён в квазигармоническом приближении с использованием метода атом-атомных потенциалов. Методика расчёта описана ранее [17]. Коэффициенты потенциалов атом-атом для взаимодействий атомов С, Н, Сl и Br выбирались, как в [18]. Рассчитанные и экспериментальные значения частот и форм колебаний кристалла п-дибромбензола приведены в табл. 5.

Поскольку кристалл п-дибромбензола центросимметричный, производная $\frac{\partial \epsilon}{\partial \theta}$ по вращениям равна нулю [10], и в формуле (3.2) остаётся лишь 1-й член в скобках. Подставляя полученное выражение для производной поля по вращательному смещению $\frac{\partial f^{(m)}}{\partial \theta^{(m)}}$ в (3.1) и делая ряд преобразований, получим:

$$\frac{\partial f}{\partial \theta_i^{(m)}} = \sum_m \tilde{f}^{(m)} \frac{\partial \chi^{(m)}}{\partial \theta_i^{(m)}} f^{(m)} \quad (i = x, y, z) \quad (3.3)$$

Полученные по формуле (3.3) значения компонент тензоров $\frac{\partial f}{\partial \theta_i}$

производных от линейной восприимчивостей кристалла п-дибромбензола по малым поворотам вокруг осей эллипсоида рефракции представлены в таблице 6. В левом столбце производная от по симметричным, а в правом – по антисимметричным согласованным поворотам всех молекул ячейки. Перейдя к производным от χ по нормальным координатам Q_s и умножив квадраты компонент $\frac{\partial \chi}{\partial Q_s}$ на квадрат амплитуды каждого нормального колебания, вычисленной с использованием собственных векторов [19], получим тензоры комбинационного рассеяния для всех линий спектра малых частот. Результаты расчёта интенсивностей КР кристалла п-дибромбензола приведены на рисунке 2 в виде прямых, проведённых под экспериментальными спектрограммами. Согласие расчёта и эксперимента вполне удовлетворительное. В отличие от модели ориентационного газа, мы можем сравнивать между собой значения интенсивностей, измеренных и вычисленных в разных компонентах тензора КРС. Различие в интенсивностях, определенных для линий в каждой компоненте, показано соответствующим выбором масштаба на оси J . Интенсивность вращательных мод сильно зависит от анизотропии эффективной поляризуемости молекулы в кристаллическом поле и анизотропии тензора f локального поля, действующего на молекулу.

4. Вычисление квадратичной восприимчивости и коэффициентов генерации 2-й гармоники молекулярных кристаллов.

В настоящее время среди молекулярных кристаллов найдены объекты, имеющие аномально большие нелинейные восприимчивости и поэтому весьма перспективные в нелинейной оптике, методы которой, особенно генерация второй оптической гармоники (ГВГ), широко используются для установления ацентричности, модуляции

структуры, механизма фазовых переходов. Теоретический анализ нелинейных восприимчивостей и описание структурных особенностей кристаллов на основе данных по ГВГ не вызывает затруднений, если известны нелинейные поляризуемости молекул и действующие на них поля. Установим связь между этими полями и нелинейными параметрами среды.

В выражении (2.2) поляризация, квадратично зависящая от поля, имеет либо разностную ($\omega_2 - \omega_3$), либо суммарную ($\omega_2 + \omega_3$) частоту. Поэтому квадратичная восприимчивость $\chi(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$ отлична от нуля при $\omega_1 = \omega_2 \pm \omega_3$. Если на кристалл падает монохроматический свет частоты ω достаточно большой интенсивности, то $\omega_2 = \omega_3 = \omega$ и тензор $\chi(\omega_2 \pm \omega_3, \omega_2, \omega_3)$ равен $\chi(0, \omega, \omega)$ или $\chi(2\omega, \omega, \omega)$, т.е. квадратичные эффекты приводят к постоянной составляющей и ГВГ. Запишем локальное поле, действующее на молекулу m' , в виде:

$$\bar{E}_m^{\text{loc}} = \bar{E} + \sum_{m'} L^{mm'} (\bar{P}_m^A + \bar{P}_m^{\text{NL}}) \quad (4.1)$$

(диполь-дипольное приближение).

Линейная поляризация $\bar{P}_m^A$ молекулы m' на частоте ω связана с локальным полем на той же частоте соотношением

$$\bar{P}_m^A(\omega) = \gamma^{(m')}(\omega) \bar{E}_m^{\text{loc}}(\omega). \quad (4.2)$$

Нелинейная часть поляризации $\bar{P}_m^{\text{NL}}(2\omega)$ зависит от действующих полей на частотах ω как

$$\bar{P}_m^{\text{NL}}(2\omega) = \beta^{(m')}(2\omega) \bar{E}_m^{\text{loc}}(\omega) \bar{E}_m^{\text{loc}}(\omega), \quad (4.3)$$

где $\beta^{(m')}$ - нелинейная поляризуемость m' -й молекулы в кристаллической системе координат.

Подставляя (4.1) в (4.2), получим (на одной частоте)

$$\bar{P}_m^A = \gamma^{(m')} \bar{E} + \sum_{m'} \gamma^{(m')} L^{mm'} (\bar{P}_m^A + \bar{P}_m^{\text{NL}}). \quad (4.4)$$

Добавим и вычтем в правой части (4.4) величину $\bar{P}_m^{\text{NL}}$.

Тогда

$$\sum_{m'} \left(\delta_{mm'} - \frac{4\pi}{V} \gamma^{(m)} L^{mm'} \right) \bar{P}_m^A + \sum_{m'} \left(\delta_{mm'} - \frac{4\pi}{V} \gamma^{(m)} L^{mm'} \right) \bar{P}_m^{\text{NL}} = \gamma^{(m)} \bar{E} + \bar{P}_m^{\text{NL}} \quad (4.5)$$

Обозначим множители, стоящие перед $\bar{P}_m^A$ и $\bar{P}_m^{\text{NL}}$, Γ . Очевидно, что Γ есть матрица размерности $3\ell \times 3\ell$, которая отличается от матрицы Λ (2.4) тем, что в ней $\gamma^{(m)}$ умножается на $L^{mm'}$ слева, а не справа. Поэтому матрица Γ является транспонированной по отношению к Λ , причём выполняется соотношение

$$\Gamma^{-1} \gamma = \gamma \Lambda^{-1}. \quad (4.6)$$

Тогда умножая (4.5) на Γ^{-1} и суммируя по всем молекулам ячейки, получим выражение для общей поляризации кристалла:

$$\bar{P}^A + \bar{P}^{\text{NL}} = \sum_{mm'} (\Gamma^{-1})^{mm'} \gamma^{(m)} \bar{E} + \sum_{mm'} (\Gamma^{-1})^{mm'} \bar{P}_m^{\text{NL}}. \quad (4.7)$$

Согласно [20] вектор электрической индукции

$$\bar{D}(2\omega) = \epsilon(2\omega) \bar{E}(2\omega) + 4\pi \bar{P}^{\text{NL}}(2\omega), \quad (4.8)$$

где

$$\bar{P}^{\text{NL}}(2\omega) = \sum_{mm'} (\Gamma^{-1})^{mm'}(2\omega) \bar{P}_m^{\text{NL}}(2\omega). \quad (4.9)$$

Отсюда видно, что эффективный нелинейный источник представляет нелинейную поляризацию, которая определяется выражением (4.3). Различие обусловлено энергией взаимодействия между нелинейным дипольным моментом, расположенным в одном узле решётки, и линейным дипольным моментом в другом узле. Нелинейный дипольный момент изменяет действующее поле, а значит, и линей-

ный дипольный момент молекулы. Это, в свою очередь, вызывает изменение электрической индукции. Взаимодействие между нелинейными дипольными моментами, расположенными в различных узлах, не учтено в данном приближении, что справедливо, если нелинейность рассматривается как малое возмущение, т.е. при

$$\bar{P}_m^{(n)} \ll \bar{P}_m^{\wedge}. \quad (4.10)$$

Комбинация (4.9), (4.3) с (2.4) и учитывая (4.6), получим:

$$\bar{P}^{(n)}(2\omega) = \chi^{(2)} E(\omega) \bar{E}(\omega), \quad (4.11)$$

где (abc) - компоненты нелинейной восприимчивости $\chi^{(2)}$ равна

$$\chi_{abc}^{(2)} = \frac{1}{V} \sum_m \sum_{ijk} \beta_{ijk}^{(m)}(2\omega) f_{ia}^{(m)}(2\omega) f_{jb}^{(m)}(\omega) f_{kc}^{(m)}(\omega). \quad (4.12)$$

Формула (4.12) получена в соответствии с условием (4.10).

Для вычисления квадратичной восприимчивости кроме тензора локального поля необходимо знать поляризуемости 2 порядка молекулы.

Для сложных молекул с сопряжёнными связями вторая гиперполяризуемость $\beta^{(m)}$ определяется взаимодействием электронов замещённой группы R с π -электронной системой бензольного кольца. Вид тензора $\beta_{ijk}(R)$ определяется точечной группой симметрии связи "бензольное кольцо - заместитель". и для исследуемых кристаллов (группа $R\bar{6}n2_1$) определён в работах [21, 22]. Независимые компоненты квадратичной поляризуемости, отличные от нуля

$\beta_{333}, \beta_{322} = \beta_{232} = \beta_{223}, \beta_{311} = \beta_{111} = \beta_{113}$, выражаются через компоненты тензоров линейной и кубической поляризуемости незамещённого бензола и значения мезомерных моментов групп NO_2 , Cl и Br , взятых из [21]. При этом,

как и в [21, 23], пренебрегалось вкладом компоненты $\beta_{311}(R)$ в гиперполяризуемость $\beta^{(m)}$ молекулы: $\beta_{311} \ll \beta_{333} = 3\beta_{322}$.

В кристаллической системе координат $\beta^{(m)}$ вычисляется при помощи соотношения

$$\beta_{3ii}^{(m)} = \sum_R t_{33}^{(R)} t_{ij}^{(R)} t_{ij}^{(R)} \beta_{3ij}(R), \quad (4.13)$$

где $t^{(R)}$ - направляющие косинусы связи "бензол - R".

Теперь мы можем рассчитать по (4.12) квадратичные восприимчивости исследуемых кристаллов и сравнить с данными эксперимента. Последний был проведён на установке по описанной ранее [24] методике. Результаты расчёта компонент $\chi_{ijk}^{(2)}$ кристаллов м-хлор-, м-бром- и м-динитробензола представлены в таблице 7 вместе с экспериментальными значениями, полученными в настоящей работе и другими авторами.

Заключение.

Вычисленные тензоры локального поля дали возможность определить правильные значения линейной и квадратичной восприимчивостей и количественно описать оптические свойства ряда молекулярных кристаллов разных групп симметрии. Учёт локального поля при описании эффектов комбинационного рассеяния света фонами и генерации второй гармоники позволяет воспроизвести экспериментальное распределение интенсивностей в спектрах КРС и ГВГ. Удовлетворительное согласие между рассчитанными и экспериментальными параметрами позволяет надеяться на применимость описанного метода для нахождения локальных полей и восприимчивостей других молекулярных кристаллов.

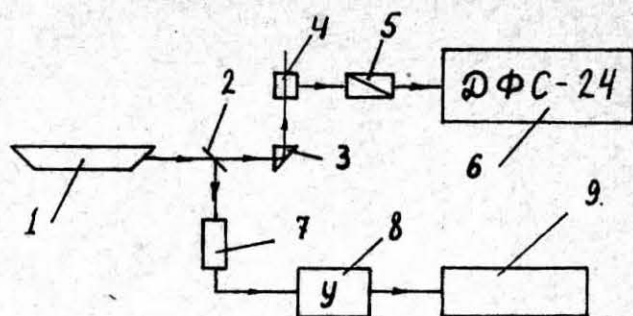


Рис.1. Схема экспериментальной установки для измерения относительных интенсивностей линий КР. Здесь - 1 - источник излучения $\lambda = 632,8$ нм, 2 - делительная пластинка, 3 - поворотная призма, 4 - образец, ориентированный по осям эллипсоида рефракции, 5 - призма Глана, 6 - промышленный спектрометр ДФС-24, 7 - фотодиод, 8 - усилитель, 9 - самописец.

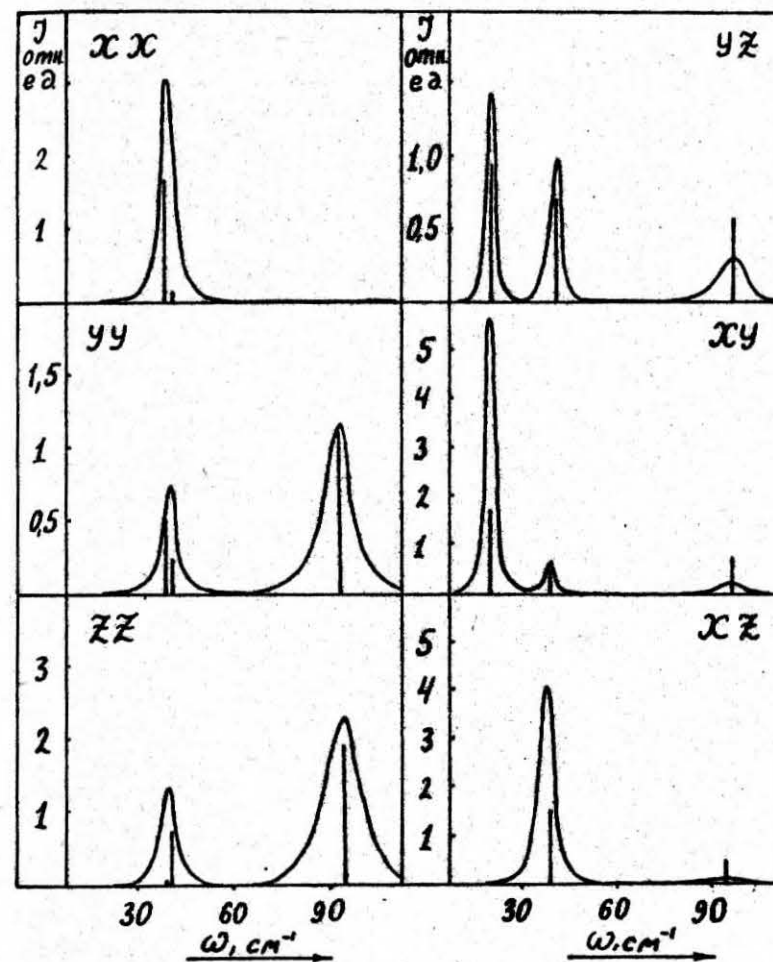


Рис.2. Спектры решеточных колебаний п-дибромбензола, полученные при комнатной температуре и нормальном давлении.

Таблица 1

Диполь-дипольные решёточные суммы $L^{mm'}$ кристаллов нафталина, дихлор- и дибромбензола, м-хлорнитробензола в кристаллофизической системе координат

Кристалл	$L^{mm'}$	Компоненты					
		xx	xy	xz	yy	yz	zz
$C_{10}H_{14}$	II	0.2461	-0.1468	-0.0571	0.5086	-0.0231	0.2453
	I2	0.6313	0	-0.2163	0.1227	0	0.246
$\alpha-C_6H_4Cl_2$	II	-0.328	-0.266	-0.5765	0.554	0.3528	0.7739
	I2	0.8066	0	-0.2595	0.0488	0	0.1446
$C_6H_4Br_2$	II	-0.3014	-0.1616	-0.4122	0.560	0.1572	0.7414
	I2	0.7913	0	-0.1021	0.0711	0	0.1376
$C_6H_4(NO)_2$	II	-0.3622	0.0467	-0.0644	-0.4515	0.3416	1.8137
	I2	1.0257	-0.2296	0	-0.0295	0	0.0038
	I3	0.7609	0	0	0.2412	0	-0.0021
	I4	-0.5353	0	0	1.5185	0	0.0168

Таблица 2

Тензоры эффективной молекулярной поляризуемости исследуемых кристаллов в системе осей индексов рефракции $(\overset{0}{A} \ 3)$

нафталин	антрацен	п-дибромбензол
18.50 0.43 0.19 0.43 17.58 1.50 0.19 1.50 14.09	25.91 0.18 -0.38 0.18 23.54 6.69 -0.38 6.69 20.13	21.25 4.10 2.09 4.10 17.11 -2.78 2.09 -2.78 11.37
п-дихлорбензола (α)	1,3,5-трихлорбензол	1,3,5-трибромбензол
18.40 3.04 1.81 3.04 15.60 -2.41 1.81 -2.41 9.51	18.36 0.84 -3.25 0.84 19.68 +0.32 -3.25 +0.32 13.74	21.45 1.10 -3.92 1.10 23.88 0.13 -3.92 0.13 17.03
м-динитробензол	м-хлорнитробензол	м-бромнитробензол
19.37 -1.32 1.49 -1.32 19.25 -3.67 1.49 -3.67 12.76	16.65 1.96 1.96 1.96 15.95 -3.77 1.96 -3.77 16.07	17.97 -2.21 -1.94 -2.21 17.19 -4.07 -1.94 -4.07 17.26

Тензоры локального поля $f^{(1)}$ молекулярных кристаллов в системе осей индексов рефракции

Нафталин	антрацен	п - дибромбензол
2.235 0.032 -0.646 -0.049 1.614 0.137 -0.502 0.081 1.530	2.6336 0.132 -0.72 -0.149 1.5866 0.049 -0.516 -0.095 1.454	1.553 0.0370 0.691 -0.0096 1.574 0.152 0.376 0.026 1.689
п-дихлорбензол (α)	1,3,5-трихлорбензол	1,3,5-трибромбензол
1.500 0.0809 0.932 0.0359 1.4275 -0.0418 0.501 -0.0941 1.7048	1.421 0.055 0.120 -0.075 1.478 -0.023 -0.129 -0.027 1.905	1.526 -0.053 0.016 -0.073 1.555 -0.022 0.151 -0.032 2.07
м-динитробензол	м-хлорнитробензол	м-бромнитробензол
1.446 -0.173 0.029 -0.064 1.740 0.001 0.026 -0.033 1.6393	1.498 -0.030 0.047 -0.001 1.778 0.012 0.046 -0.025 1.502	1.535 -0.036 0.054 -0.001 1.781 0.012 0.043 0.003 1.504

ЛИТЕРАТУРА

1. Борн М., Хуан-Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. ИЛ, М., 1959.
2. Munn R.W. *Chem. Phys. Letters*, 1972, **16**, 429.
3. Cummins P.C., Dunmur D.A., Munn R.W. *Chem. Phys. Letters*, 1973, **22**, 519; 1975, **36**, 199.
4. Dunmur D.A., Munn R.W. *Chem. Phys.*, 1975, **11**, 297.
5. Chen F.P., Hanson D.M., Fox D. *Chem. Phys. Letters*, 1975, **30**, 337; *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**, 3873.
6. Вукс М.Ф., Оптика и спектр., 1966, **20**, 644; 1966, **21**, 697.
7. Bounds P.J., Munn R.W. *Molec. Cryst. and Liquid Cryst.*, 1978, **44**, 3, 301.
8. Chemla D.S., J. L. Oudar, Jeppan J. *Phys. Rev.*, 1976, **B12**, 1834.
9. Robinson F.M.H., *Bell Syst. Tech. J.*, 1964, **46**, 913.
10. Шабанов В.Ф., Подопригора В.Г., Воввич А.Н., Шестаков Н.П. Препринт ИСКО-114Ф, Красноярск, 1979.
11. Шабанов В.Ф., Подопригора В.Г. Оптика и спектр. 1976, **41**, 235.
12. Lippincott E.R., Stutman J.M. *Phys. Chem.*, 1964, **68**, 2926.
13. Волькенштейн М.В. Строение и физическое свойство молекул. И.АН СССР. М.-Л., 1955.
14. Luty T., Mierzejewski, Munn R.W. *Chem. Phys.*, 1978, **29**, 353.
15. Подопригора В.Г., Шабанов В.Ф. Оптика и спектр. 1978, **45**, 493; В сб. "Спектроскопия ИР и её применение", М., 1978.
16. В.Ф. Шабанов В.П. Спиридонов, В.Г. Подопригора, М.А. Коршунов. Сб., "Спектроскопия и её применение" Красноярск, 1974, стр. 336.
17. В.Ф. Шабанов, В.Г. Подопригора, В.П. Спиридонов. Оптика и спектр. 1975, **39**, 1, 196; там же **39**, 6, 1193.
18. В.П. Спиридонов. Спектральное исследование динамики решетки парадигалоидзамещенных бензола. Автореферат канд. диссерт., Красноярск, 1977.
19. Pawley G.S. *Phys. St. Solid*, 1967, **20**, 347.

20. Бломберген Н., "Нелинейная оптика", Мир, 1966, М.
21. Oudar J.L., Chemla D.S. *Opt. Commun.*, 1975, 13, 164.
22. Levine B.F. *J. Chem. Phys.*, 1975, 63, 115.
23. Аверьянов Е.М., Шабанов В.Ф. Оптика и спектр., 1978
24. Ермаков В.П., Кабанов И.С., Шабанов В.Ф. ПТЭ, 1979, I, 190.
25. Lasheen M.A., Abdeen A.M. *Acta Cryst.*, A28, 245.
26. Carosso A., Jepphagnon J., Perigant. *J. Chem. Phys.*, 1977, 66, P.3806.
27. Gott J.R. *J. Phys.*, 1971, B4, 116.
28. Southgate P.D., Hall D.S., *J. Appl. Phys.*, 1972, 43, 2765.
29. Великова Г.С., Головей М.П., Шигорин В.Д., Шимуло Г.П.,
Оптика и спектр., 1975, 38, 4, 779.

660036, Красноярск, Академгородок

Институт физики им. Л.В.Киренского СО АН СССР

Заказ № 373, объём 0,84 п.л., тираж 200

Подписано к печати 07.04.80 ЛЮЗІВ2