

## ОБ ЭКСИТОННЫХ СОСТОЯНИЯХ РЯДА ЧИСТЫХ И СМЕШАННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

I. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ *n*-ДИХЛОР-, *n*-ДИБРОМ- И *n*-БРОМХЛОРБЕНЗОЛОВ

Г. В. Климусева и Р. В. Яремко

В работе обсуждаются спектры поглощения чистых кристаллов *n*-дихлор-, *n*-дибром- и *n*-бромхлорбензолов, исследованных в поляризованном свете при 4° К. Экспериментальные результаты используются для анализа экситонных зон кристаллов.

Энергетические состояния смешанных молекулярных кристаллов еще недостаточно хорошо изучены. Имеющиеся по этому вопросу работы посвящены в основном либо исследованию кристаллов с малым содержанием примеси [1], либо изучению смешанных кристаллов изотопных соединений [2, 3]. В настоящем цикле работ будут приведены результаты исследования электронных состояний смешанных молекулярных кристаллов ароматических соединений трех различных двухкомпонентных систем, образующих твердые растворы во всем возможном интервале изменения концентраций. Перед обсуждением этого материала в I части дан анализ электронных спектров поглощения исходных чистых кристаллов *n*-дихлор-, *n*-дибром- и *n*-бромхлорбензолов. Качественные характеристики ультрафиолетовых спектров этих кристаллов были получены в работах [4-6]. В настоящей статье даны результаты измерения интенсивностей ряда основных полос поглощения кристаллов, анализ формы и тонкой структуры отдельных экситонных полос.

## Методика эксперимента

Для исследования энергетического строения кристаллов были получены электронные спектры поглощения *n*-дихлор-, *n*-дибром- и *n*-бромхлорбензолов в области ~2800 Å при 4° К на спектрографе ДФС-13.

Измерение интенсивностей поглощения проведено методом фотографического фотометрирования. Так как чисто электронный переход в исследованных соединениях разрешен уже в свободных молекулах, для измерения интенсивностей соответствующих полос потребовались сравнительно тонкие кристаллы толщиной около 0.4-0.5 мкм. Кристаллы выращивались из расплава в тонкой кварцевой кювете. Их толщина определялась компенсационным методом с использованием величины двупреломления, известной для  $\lambda=5461$  Å. Влияние большей части отраженного света от кристаллов автоматически исключалось при фотометрировании спектров путем выбора на негативе начала отсчета почернения в области прозрачности кристалла [7]. Учитывая достаточно большую полуширину исследованных полос (25-90 см<sup>-1</sup>), влиянием аппаратной функции [8] можно было пренебречь.

Источником света служила ксеноновая лампа ДКСН-1000. Исследования кристаллов проведены в поляризованном свете. Для исключения ошибок от неточного скрещивания поляризаторов с кристаллом при фото-



графировании спектров использовались два параллельных поляризатора (призмы Николя), установленные до и после кристалла [9].

Препараты были предварительно очищены как многократной перекристаллизацией, так и зонной плавкой (100–120 зон). Исследованные кристаллические пластинки соответствуют *bc*-плоскости  $\alpha$ -модификации.

### Энергетические состояния кристаллов

Кристаллы *n*-дибром-, *n*-дихлор- и *n*-бромхлорбензолов относятся к федоровской группе  $C_{2h}^5$  ( $P 2_1/a$ ) с двумя молекулами в элементарной ячейке [10]. Местная группа симметрии молекулы в кристалле —  $C_2$ . Используя эти сведения и метод Уинстона [11], можно показать, что из молекулярного электронного уровня  $B_{3u}$  (в предположении, что симметрия свободных молекул  $D_{2h}$ ) в кристалле образуются две экситонные зоны. Волновые функции для точки  $k=0$  этих зон соответствуют неприводимым представлениям  $A_u(b)$ ,  $B_u(a', c)$  фактор-группы кристалла  $C_{2h}$ . Электронные переходы в точку  $k=0$  рассматриваемых зон разрешены при поляризации вектора световой волны вдоль осей *a*, *b* и *c* кристалла. Кроме того, направления дипольного момента чисто электронного перехода в кристалле в указанные выше экситонные зоны  $P_1 = d_1 + d_2$ ,  $P_2 = d_1 - d_2$  можно определить по ориентации дипольных моментов перехода молекул  $d_1$  и  $d_2$  в элементарной ячейке. Так, было найдено, что  $P_1$  расположен вдоль оси *b* кристалла, а  $P_2$  параллелен плоскости *ac*. Эти данные находятся в соответствии с теоргрупповыми правилами отбора и, как будет видно из дальнейшего, хорошо согласуются с наблюдаемой поляризацией чисто электронных полос в спектрах исследованных кристаллов.

Экспериментально наблюдаемое чисто электронное поглощение исследованных кристаллов, как и ожидалось, представляет собой дублет полос. Частоты обнаруженных дублетов полос ( $\nu$  в  $\text{см}^{-1}$ ), значения давидовского расщепления ( $\Delta\nu$  в  $\text{см}^{-1}$ ), величины поляризационных отношений ( $\Pi$ ) приведены в табл. 1. Спектральные зависимости коэффициентов поглощения исследованных кристаллов даны на рис. 1–3.

Как видно из табл. 1, обнаруженное расщепление чисто электронных полос поглощения кристаллов несколько меньше теоретически рассчитанных величин  $\Delta\nu$  [4, 5]. Экспериментально полученное поляризационное отношение полос ( $\Pi$ ) (табл. 1) близко к вычисленному по модели ориентированного газа, если считать, что момент чисто электронного перехода в молекуле направлен вдоль средней оси (*M*), а момент электронно-колебательного перехода  $00 + \nu_{bb}$  — вдоль длинной оси (*L*).

Ориентация осей *L* и *M* молекул *n*-дихлор- и *n*-дибромбензолов в соответствующих элементарных ячейках была вычислена по координатам атомов и оказалась совпадающей с расчетами работы [6]. Углы, образованные *L* и *M* в молекулах *n*-бромхлорбензола с осями кристалла, имеют следующие значения:

	<i>a'</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
<i>L</i>	—	56°20'	68°24'
<i>M</i>	36°15'	46°10'	68°05'

В табл. 2 представлены вычисленные силы осцилляторов чисто электронного перехода в кристаллах *n*-дихлор-, *n*-дибром-, *n*-бромхлорбензолов.

Полосы поглощения исследованных кристаллов сравнительно широки даже при 4° К. Так, полуширина *b*-полосы *n*-дихлорбензола равна 40  $\text{см}^{-1}$ , *n*-дибромбензола — 25  $\text{см}^{-1}$ . Поглощение кристаллов *n*-бромхлорбензола оказалось наиболее диффузным и широкополосным (полуширина полос 85  $\text{см}^{-1}$ ). Вероятно, это может быть связано со статистически неупорядоченным расположением молекул в кристалле в отношении атомов Cl и Br [10]. Кривые поглощения  $k(\nu)$  имеют довольно резкое длинноволновое крыло и более пологое коротковолновое, т. е. характеризуются положительной асимметрией. Кроме того, коротковолновый край чисто элек-



затора

пере-  
анные  
кации.

осятся  
гарной  
—  $C_2$ .  
что из  
симмет-  
зоны.  
димым  
ктрон-

ляри-

е того,  
в кри-

можно  
кул  $d_1$

вдоль

я в со-

дно из

чисто

ие ис-

дублет

давы-

шнений

ов по-

онных

ассчи-

ацион-

ориен-

рехода

олеба-

в со-

натам

обра-

имеют

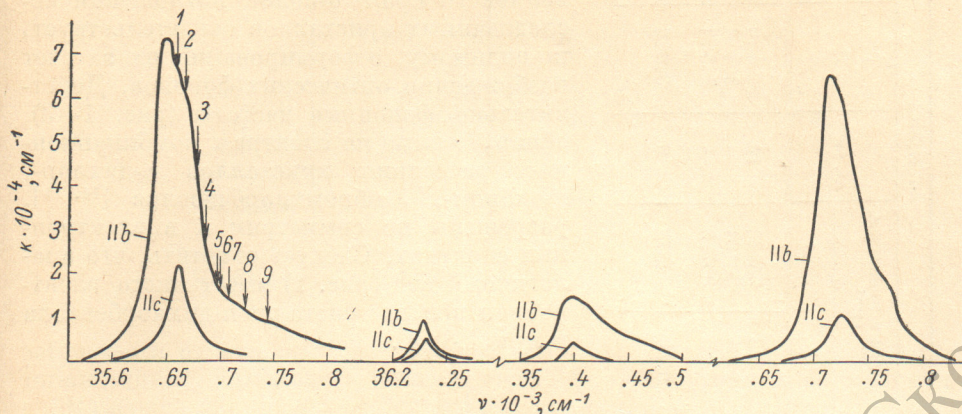


Рис. 1. Спектр поглощения кристалла *n*-дихлорбензола в поляризованном свете при 4.2° К (толщина кристаллов 0.5÷2.5 мкм).

Здесь и на рис. 2, 3: 1—9 — фоновые частоты, определенные по спектрам комбинационного рассеяния кристаллов *n*-дихлор-, *n*-дибром-, *n*-дибромхлорбензолов [14, 15].

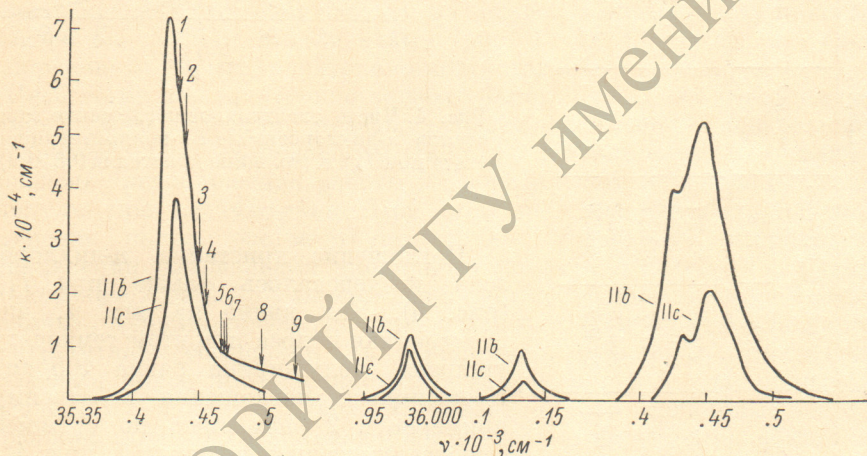


Рис. 2. Спектр поглощения кристалла *n*-дибромбензола в поляризованном свете при 4.2° К (толщина кристаллов 0.5÷2 мкм).

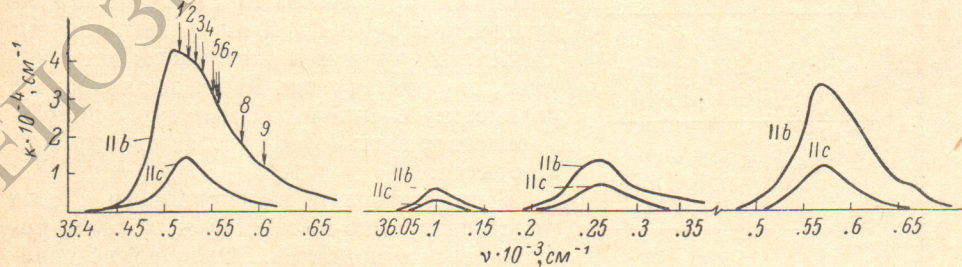


Рис. 3. Спектр поглощения кристалла *n*-бромхлорбензола в поляризованном свете при 4.2° К (толщина кристаллов 0.5÷2 мкм).







Таблица 2

	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrCl}$
$f_b$	$1.28 \cdot 10^{-3}$	$0.78 \cdot 10^{-3}$	$1.29 \cdot 10^{-3}$
$f_c$	$0.18 \cdot 10^{-3}$	$0.28 \cdot 10^{-3}$	$0.29 \cdot 10^{-3}$
$f_{a'}$	$\sim 1.20 \cdot 10^{-3}$	$\sim 0.78 \cdot 10^{-3}$	$\sim 1.33 \cdot 10^{-3}$
$f_{00}$ полное	$2.66 \cdot 10^{-3}$	$1.84 \cdot 10^{-3}$	$2.90 \cdot 10^{-3}$

Примечание.  $f_{a'}$  вычислено по модели ориентированного газа.

зационного отношения  $00 + \nu_{6b}$ -полос (табл. 1) свидетельствует об ориентации данного дипольного момента перехода вдоль длинной оси молекулы.

Наиболее интенсивными в спектрах являются полосы, принадлежащие переходу  $00 + \nu_{7a}$ . Этот электронно-колебательный переход в кристалле  $n$ -дихлорбензола испытывает наиболее заметное экситонное расщепление (рис. 1—3). Колебание  $\nu_{7a}$ , как и в спектрах соответствующих паров [12—15], участвует в серии многоквантовых повторений, а также других комбинаций с полно- и неполносимметричными колебаниями. Контур полос, соответствующих его возбуждению, в спектрах исследованных кристаллов оказался сложным и неодинаковым (рис. 1—3). Вероятно, это связано с наложением других электронно-колебательных переходов.

Необычным для электронно-колебательного перехода с участием полносимметричного колебания оказалось поляризационное отношение полос, обусловленных  $00 + \nu_1$ -переходом (табл. 1). По-видимому, этот факт подтверждает предположение работы [3] о небольшом изменении структуры молекулы при возбуждении. При этом наблюдаемое поляризационное отношение полос, соответствующих  $00 + \nu_1$ -переходу, свидетельствует об изменении направления дипольного момента перехода по сравнению с  $00$ -переходом на  $4 \div 5^\circ$ . Общим свойством колебаний молекул  $n$ -дихлор-,  $n$ -дибром-,  $n$ -бромхлорбензолов оказалась их изменчивость в зависимости от агрегатного состояния. Так, например, сравнение относительного положения полос поглощения паров и кристаллов галоидопроизводных бензола (см., например, табл. 1) показало, что величины некоторых колебаний заметно увеличиваются при агрегации молекул в кристалле.

Таким образом, как показывает анализ спектров, чисто электронные полосы исследованных кристаллов характеризуются небольшими величинами расщепления, но в то же время являются довольно широкими даже при  $1.8^\circ \text{K}$ . По-видимому, резкий длинноволновый край  $b$ - и  $c$ -полос при низких температурах, лорентцова форма  $c$ -полос поглощения свидетельствует о слабости экситон-фоонного взаимодействия в кристаллах. В этом случае ширины полос поглощения исследованных кристаллов характеризуются раскрытием экситонных зон в интервале существования длинноволновых экситонов [16], равном приблизительно  $50 \div 170 \text{ см}^{-1}$ . Малые же величины расщепления чисто электронных полос, вероятно, свидетельствуют о перекрытии  $b$ - и  $c$ -экситонных зон в кристаллах.

#### Литература

- [1] Д. Мак-Клюр. Усп. физ. наук, 74, 87, 1961.
- [2] В. Л. Броуде. ФТТ, 11, 1159, 1969.
- [3] Е. Ф. Шеква. Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 503, 1963.
- [4] S. C. Sirkar, T. N. Misra. Ind. J. Phys., 33, 45, 1959.
- [5] T. N. Misra. Ind. J. Phys., 33, 276, 1959.
- [6] G. Castro, R. M. Hochstrasser. J. Chem. Phys., 46, 3617, 1967.
- [7] М. С. Бродин, А. Ф. Прихотько, М. С. Соскин. Укр. физ. ж., 5, 725, 1960.



- [8] М. С. Соскин. Укр. физ. ж., 4, 239, 1959.  
[9] М. С. Бродин, С. В. Марисова. Опт. и спектр., 10, 473, 1961.  
[10] А. И. Китайгородский. Органическая кристаллохимия. М., 1955.  
[11] H. Winston. J. Chem. Phys., 19, 156, 1951.  
[12] H. Sponer, E. Teller. Rev. Mod. Phys., 13, 76, 1941.  
[13] Г. В. Климушева, Г. М. Сорока. Укр. физ. ж., 1971.  
[14] Н. Н. Порфирьева. ЖЭТФ, 22, 590, 1952.  
[15] Е. Ф. Гросс, А. В. Коршунов, В. А. Селькин. ЖЭТФ, 22, 579, 1952.  
[16] Э. Н. Мясников. Укр. физ. ж., 12, 1509, 1967.

Поступило в Редакцию 10 августа 1970 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. СКОРИНЫ

А.  
Д.  
цианох  
перату  
станта  
зависи  
хвачен  
термов

Ис  
вает  
плетн  
что п  
спект  
можн  
антиф

Вс  
лишь  
детал  
ными  
В

вого з  
зован  
нения  
сов н  
в изу  
хода  
трех  
ции м  
мени  
интег  
ехр (-  
зовал  
импу.  
менно  
ровал  
В

ничес  
π-эле  
тельн  
гидро