

ЭКСИТОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ БЕНЗОЛА И ЕГО МОНОГАЛОИДЗАМЕЩЕННЫХ

И. И. Кондиленко, П. А. Коротков и Г. С. Литвинов

Получены спектры КР бензола и его моногалогидзамещенных в жидком и кристаллическом состояниях. Результаты интерпретируются на основе представлений о давидовском расщеплении и экситонных явлениях.

В молекулярных кристаллах, несмотря на малость межмолекулярных сил, резонансный характер взаимодействия молекул приводит в ряде случаев к возникновению экситонных состояний [1]. Параметры экситонных состояний в реальных кристаллах, проявляющиеся, в частности, в спектрах комбинационного рассеяния света, в отличие от модели ориентированного газа определяются структурой и спецификой взаимодействия молекул кристалла между собой и с излучением. Так, согласно [1], энергетическому терму свободной молекулы ϵ_0 в кристалле соответствует терм E , состоящий из σ полос (σ — число молекул в ячейке) и равный

$$E = \epsilon_0 + D^r + L_{n\alpha, m\beta}(\vec{k}), \quad (1)$$

где D^r — член, учитывающий влияние статического поля кристалла и взаимодействие трансляционно-эквивалентных молекул; $L_{n\alpha, m\beta}(\vec{k})$ определяет резонансную передачу энергии между трансляционно неэквивалентными молекулами (давидовское расщепление [1]).

Энергия экситонного взаимодействия молекул кристалла с учетом квадруполь-квадрупольного члена разложения по мультиполям может быть представлена в виде [1, 2]

$$V = \sum_{n\alpha, m\beta} e^2 \left\{ [D_\alpha a_\alpha D'_\beta a'_\beta - 3D_\gamma D'_\gamma] \frac{1}{R_{n\alpha, m\beta}^3} + \dots + \frac{5}{6} \frac{1}{R_{n\alpha, m\beta}^5} \left[\frac{7}{2} Q_{\alpha\beta} a_\alpha a'_\beta Q'_\gamma a'_\gamma a_\delta - \right. \right. \\ \left. \left. - Q_{\alpha\beta} Q'_\gamma a'_\gamma a_\delta \right] + \dots \right\}. \quad (2)$$

Здесь D и Q — дипольные и квадрупольные моменты переходов; $R_{n\alpha, m\beta}$ — расстояние между ними; a — направляющие косинусы, комбинации которых определяют зависимость энергии V от взаимной ориентации моментов.

Поскольку молекулярные кристаллы, как правило, состоят из молекул с насыщенными связями и не имеют результирующего спина, силами магнитно-дипольного типа можно пренебречь [1, 3].

Изучение влияния кристаллохимических свойств веществ на проявление экситонных эффектов в спектрах комбинационного рассеяния (КР) света мы провели, исследовав бензол и его F-, Cl-, Br-, J-замещенные в жидком ($T=320^\circ\text{K}$) и поликристаллическом ($T=77^\circ\text{K}$) состояниях. Фотоэлектрическая запись спектров производилась на приборе ДФС-12 А при спектральной ширине щелей прибора 0.2 см^{-1} для бензола и 0.5 см^{-1}

Таблица 1

Бензол

Номер колебания	Симметрия	Форма колебания	T = 320° К (жидкость)			T = 77° К (кристалл)				
			ν	I	δ	ν	I	δ	Δ	
1	A_{1g}	$\rho(\text{C-H})$	3062	47	9.5	3062	57	2.6		
			—	—	—	1603.9	9.0	3.2		
			1606	5.0	8.1	1603.0				
			—	—	—	1584.8	17	2.9		
16	E_{g}^{+}	$\beta(\text{CCH}), Q(\text{CC})$	1586	8.0	8.5	1583.8	7.0	1.7	4.5	
			—	—	—	1181.6		12		1.6
			—	—	—	1177.1				
17	E_{g}^{+}	$\beta(\text{CCH}), Q(\text{CC})$	1178	16	13.0	1173.6	15	1.9	5.5	
			—	—	—	1168.1	2.5	1.8		
2	A_{1g}	$Q(\text{CC})$	992	100	2.8	992	100	1.8		
			983	6.0	3.0	983	7.0	2.0		
			—	—	—	862	1.0	1.7		
			—	—	—	858.1	1.0	1.5		
11	E_{g}^{-}	$\rho(\text{C-H})$	850	3.0	13.5	854.8	6.0	1.7	7.2	
			—	—	—	853.0	3.0	1.5		
			—	—	—	610.4	1.5	2.8		
			—	—	—	608.6	2.0	3.0		
18	E_{g}^{+}	$\gamma(\text{CCC})$	607	11	9.8	606.3	6.0	3.0	4.1	
			—	—	—	605.1	4.0	2.9		
			—	—	—	133	65	4.9		
		Колебания кристаллической решетки	—	—	—	103	15	3.0	3.5	
			—	—	—	97	16	2.9		
			—	—	—	93	6.0	3.0		
			—	—	—	83	65	3.0		
			—	—	—	68	7.0	2.9		
			—	—	—	63	15	2.4		
			—	—	—	—	—	—		

Таблица 2

Фторбензол

Номер колебания	Симметрия	Форма колебания	T = 320° К (жидкость)			T = 77° К (кристалл)				
			ν	I	δ	ν	I	δ	Δ	
15	B_1	$\rho(\text{C-H})$	3080	~140	~13	~380	~13	4.1	11.2(?)	
4	A_1	$\rho(\text{C-H})$	3066	~36	~10	3069	130	2.5		
17	B_1	$Q(\text{C-C})$	1603	14	12	1603	52	2.0		
4	A_1	$Q(\text{C-C})$	1595	14	12	1595	22	4.8		
6	A_1	$Q(\text{C-F})$	1217	31	14	1205	82	2.7		
7	A_1	$Q(\text{C-C}), \gamma(\text{CCC})$	1156	31	8.0	1161	31	3.8		
21	B_1	$\beta(\text{CCH})$	—	—	—	1150	42	2.5		
8	A_1	$Q(\text{C-C})$	1021	13	4.0	1021	90	6.4		10.0
			—	—	—	1011	60	6.4		
9	A_1	$\beta(\text{CCH})$	1009	100	4.2	1008		100		2.6
			—	—	—	1005				
			—	—	—	1001				
25	B_2	ρ	997	30	7.6	996	—	—		
10	A_1	$\beta(\text{CCH})$	806	68	5.8	802	122	2.3		
23	B_1	$\gamma(\text{CCC})$	613	41	5.9	609	49	2.6		

Таблица 2 (продолжение)

Номер колебания	Симметрия	Форма колебания	T = 320° К (жидкость)			T = 77° К (кристалл)			
			ν	I	δ	ν	I	δ	Δ
11	A ₁	γ (CCC)	519	26	6.0	516	28	2.4	5.3
			—	—	—	504	20	2.6	
29	B ₂	α	499	5.1	7.6	499	9.0	2.4	5.2
			—	—	—	253	51	2.2	
30	B ₂	ρ (C—F)	242	68	11	248	68	2.2	5.0
		Колебания кристаллической решетки	—	—	—	105	79	4.8	
			—	—	—	98	310	5.2	
			—	—	—	93	170	4.8	
			—	—	—	61	57	7.0	
			—	—	—	56	~19	~5.0	

Таблица 3
Хлорбензол

Номер колебания	Симметрия	Форма колебания	T = 320° К (жидкость)			T = 77° К (кристалл)			
			ν	I	δ	ν	I	δ	Δ
1	A ₁	q (C—H)	—	—	—	3073	15	2.8	10.5
15	B ₁	q (C—H)	3067	180	11.5	3068	53	2.0	
			3064	—	—	3063	71	2.8	
16	B ₁	q (C—H)	3052	30	7.7	3053	43	3.5	3.5
4	A ₁	Q (C—C)	1586	14	7.3	1585	18	3.5	
17	B ₁	Q (C—C)	1583	34	13.3	1582	20	3.5	14.2
			—	—	—	1568	16	2.8	
7	A ₁	Q (C—Cl)	1083	39	8.3	1088	36	1.8	12.8
			—	—	—	1086	2.0	1.6	
			—	—	—	1075	2.5	1.7	
8	A ₁	β (CCH)	1024	42	2.5	1020	22	1.6	1.6
9	A ₁	Q (C—C), γ (CCC)	1002	100	2.3	1002	100	1.6	
25	B ₂	ρ	987	6	3.3	986	5.0	2.1	11.3
10	A ₁	Q (C—C), Q (C—Cl)	702	35	4.9	699	25	1.8	
			—	—	—	697	7.0	1.8	
			—	—	—	688	5.0	1.8	
			—	—	—	—	—	—	
23	B ₁	γ (CCC)	615	19	6.9	607	12	1.9	3.5
И	A ₁	Q (C—C), Q (C—Cl)	418	49	8.3	413	17	3.5	
		γ (CCC)	—	—	—	215	16	2.1	
30	B ₂	α, ρ (C—Cl)	196	~70	~13.4	213	11	1.9	4.4
			193	~30	~10.2	208	2.5	1.9	
		Колебания кристаллической решетки	—	—	—	127	2.2	2.0	
			—	—	—	123	16	3.5	
			—	—	—	113	4.5	7.3	
			—	—	—	98	112	5.3	
			—	—	—	85	36	5.5	
			—	—	—	83	64	5.3	
			—	—	—	56	50	4.4	

Таблица 4

Бромбензол

Номер колебания	Симметрия	Форма колебания	T = 320° К (жидкость)			T = 77° К (кристалл)			
			ν	I	δ	ν	I	δ	Δ
1	A ₁	q (C—H)	—	—	—	3075	19	3.6	} 4.7
			—	—	—	3070	35	2.8	
15	B ₁	q (C—H)	3065	280	15.3	3063	46	3.8	}
16	B ₁	q (C—H)	3056	~ 30	~ 10	3055	19	2.6	
4	A ₁	Q (C—C)	1577	90	16	1577	10	3.6	} 7.1
			—	—	—	1570	25	3.2	
6	A ₁	β (CCH)	1176	15	6.0	1176	5	5.1	}
			—	—	—	1161	4.0	4.2	
21	B ₁	β (CCH)	1158	26	6.3	1155	15	3.5	6.3
7	A ₁	Q (C—Br)	1071	64	5.2	1070	22	3.0	}
			—	—	—	1065	10	3.0	
8	A ₁	β (CCH)	1020	44	4.4	1017	22	2.1	}
9	A ₁	Q (C—C), γ (CCC)	1001	100	2.8	1000	100	2.1	
25	B ₂	ρ	990	4	3.0	990	4.0	3.3	
10	A ₁	Q ₁ (C—C), Q (C—Br), γ (CCC)	673	50	4.0	685	2.0	3.2	} 16.6
			—	—	—	668	25	2.3	
11	A ₁	Q (C—C), Q (C—Br), γ (CCC)	315	17	6.8	317	67	2.3	}
			—	—	—	316	~ 9	~ 2.3	
30	B ₂	α , ρ (C—Br)	181	220	13	201	26	3.4	} 13.3
			—	—	—	199	14	3.2	
		Колебания кристаллической решетки	—	—	—	188	9.0	3.6	
			—	—	—	129	32	5.0	
			—	—	—	118	10	5.0	
			—	—	—	102	120	4.4	
			—	—	—	86	32	5.4	
			—	—	—	81	10	5.0	

Таблица 5

Иодбензол

Номер колебания	Симметрия	Форма колебания	T = 320° К (жидкость)			T = 77° К (кристалл)			
			ν	I	δ	ν	I	δ	Δ
4	A ₁	q (C—H)	} 3070	105	12	3068	23	2.5	} 4.3
15	B ₁	q (C—H)				3064	~ 3.0	~ 2.7	
			—	—	—	3060	~ 48	~ 2.8	} 4.1
			—	—	—	3056	~ 56	~ 2.8	
			—	—	—	3055	~ 3.0	~ 2.5	
17	B ₁	Q (C—C)	1575	20	5.2	1577	14	3.8	
4	A ₁	Q (C—C)	1571	45	6.1	1570	44	2.1	
8	A ₁	β (CCH)	1017	48	3.4	1013	35	2.0	
9	A ₁	Q (CC), γ (CCC)	999	100	2.6	996	100	2.0	
25	B ₂	ρ	988	4.0	2.7	985	3.0	2.0	
10	A ₁	Q (C—C), Q (C—I)	654	43	3.2	653	33	2.1	
11	A ₁	Q (CC), Q (C—I), γ (CCC)	266	77	5.1	270	108	2.1	

Номер колебания	Симметрия	Форма колебания	$T = 320^\circ \text{ К}$ (жидкость)			$T = 77^\circ \text{ К}$ (кристалл)				
			ν	I	δ	ν	I	δ	Δ	
30	B_2	α, ρ (C—I)	166	118	14.6	187	22	4.0	} 14.8	
			—	—	—	181	5.3	4.1		
			—	—	—	172	5.1	4.2		
		Колебания кристаллической решетки	—	—	—	125	21	4.8		
			—	—	—	116	95	5.8		
			—	—	—	102	~ 26	~ 8		
			—	—	—	90	16	7.8		
			—	—	—	73	12	8.2		
			—	—	—	—	—	—		—
			—	—	—	—	—	—		—

Примечание. Волновые числа и отнесение колебаний во всех таблицах при $T = 320^\circ \text{ К}$ приведены согласно [16].

для замещенных. Методика и условия эксперимента были подробно описаны ранее [4]. На рис. 1, а, б, 2, а—г и в табл. 1—5 представлены типичные спектрограммы и результаты обработки (ν — частота линий КР в обратных сантиметрах, I — относительная интенсивность в условных единицах; δ — наблюдаемая полуширина в обратных сантиметрах; Δ — величина давидовского расщепления в обратных сантиметрах).

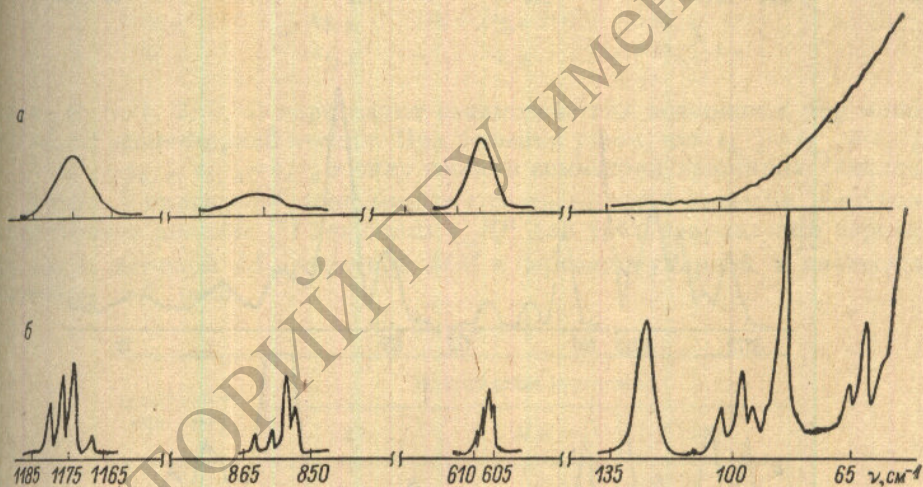


Рис. 1. Спектр КР бензола при 320 (а) и 77 (б) ° К.

Изменение величины и характера межмолекулярных сил при кристаллизации и дальнейшем понижении температуры, как хорошо видно из представленных результатов, приводит к целому ряду характерных изменений в спектрах: сдвигу и расщеплению линий внутримолекулярных колебаний, уменьшению их наблюдаемой полуширины и перераспределению относительной интенсивности, появлению низкочастотных колебаний кристаллической решетки. Наблюдающееся смещение частот колебаний согласуется с описанным в [5] и обусловлено, с одной стороны, экситонными эффектами и изменением вандерваальсовых сил [член D^* в формуле (1)] и, с другой стороны, вероятно, «упорядочением» ориентационных сил. Перераспределение интенсивностей в спектре подтверждает выводы [6] о влиянии спектрального положения и полуширины актуальных полос поглощения на интенсивность линий КР. При этом следует отметить, что изменение частоты и относительной интенсивности проявляется в большей мере для переходов с изменением дипольного момента

молекул (моногоалоиды), чем для переходов в молекуле с центром инверсии (бензол), что согласуется с теоретическими рассмотрениями [1]. Существенное уменьшение полуширины всех исследованных линий, за исключением ν_8 фторбензола, для которой наблюдается уширение, также может быть объяснено влиянием ориентационных и экситонных эффектов на ширину линий КР [1, 5].

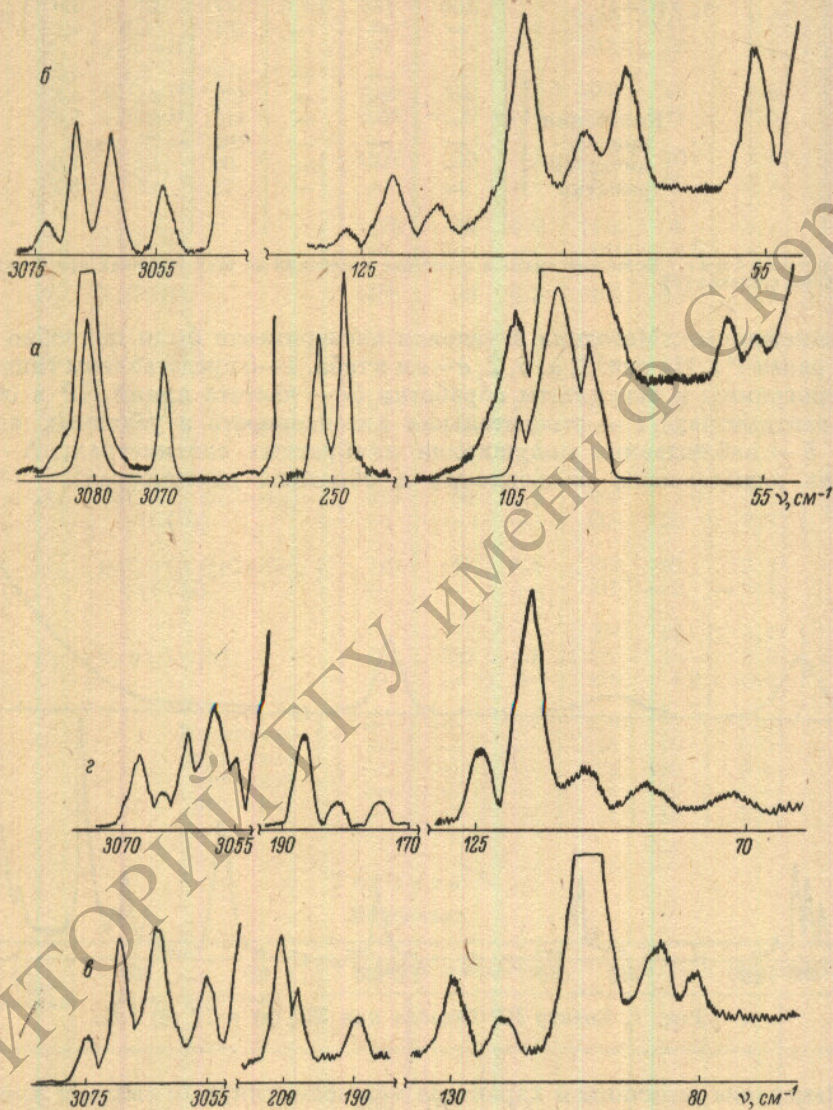


Рис. 2. Типичные спектрограммы линий КР поликристаллических C_6H_5F (а), C_6H_5Cl (б), C_6H_5Br (в) и C_6H_5J (г) при $77^\circ K$.

При обсуждении полученных результатов по величине давидовского расщепления следует, очевидно, качественно различать экситонные эффекты в кристаллах, состоящих: а) из бездипольных молекул (C_6H_6) и б) моногоалогзамещенных, молекулы которых имеют постоянный дипольный момент (порядка полтора дебаев).

Для centrosymmetric молекулы бензола в процессе КР разрешены только четные переходы и энергия экситонов определяется главным образом квадруполь-квадрупольным членом разложения (2). Тогда, учитывая, что тензор квадрупольного момента преобразуется подобно тензору по-

ляризуемости и имеет аксиальную симметрию,¹ величину давидовского расщепления в энергетических единицах можно выразить в виде следующей суммы взаимодействий трансляционно неэквивалентных молекул кристалла:

$$\Delta_{\epsilon} = \frac{15}{8} \sum'_{n\alpha, m\beta} \frac{Q^2}{R_{n\alpha, m\beta}^5} \left\{ \frac{5}{2} (3 \cos^2 \theta_{n\alpha} - 1) (3 \cos^2 \theta_{m\beta} - 1) - \right. \\ \left. - \cos \theta_{n\alpha} \cos \theta_{m\beta} \sin \theta_{n\alpha} \sin \theta_{m\beta} \cos \varphi_{n\alpha, m\beta} \right\}, \quad (3)$$

где $\theta_{n\alpha}, \theta_{m\beta}$ — углы между направлением радиус-вектора $R_{n\alpha, m\beta}$, соединяющим центры, и аксиальными осями $z_{n\alpha}$ и $z_{m\beta}$ квадрупольей; $\varphi_{n\alpha, m\beta}$ — угол между плоскостями $(R_{n\alpha, m\beta} z_{n\alpha})$ и $(R_{n\alpha, m\beta} z_{m\beta})$. Штрих обозначает суммирование по всем $n\alpha \neq m\beta$.

Математически громоздкие вычисления суммы (3) с учетом быстрого (как $R_{n\alpha, m\beta}^{-3}$) схождения ряда с достаточной степенью точности, по-видимому, можно упростить, если ограничиться учетом вклада только ближайших соседей.

Кристалл бензола относится к пространственной группе $P_{bca} = V_{15} = D_{15}^{15}$ и содержит 4 молекулы в ячейке [7] с координатами $[0, 0, 0]$; $[0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$; $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$; $[\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}]$. Тогда для определения энергии экситонных взаимодействий для невырожденных состояний нужно найти корни матрицы резонансного взаимодействия вида

$$\begin{vmatrix} \epsilon_0 + D_{1,1} + \epsilon' & \epsilon_{1,2} & \epsilon_{1,3} & \epsilon_{1,4} \\ \epsilon_{2,1} & \epsilon_0 + D_{2,2} + \epsilon' & \epsilon_{2,3} & \epsilon_{2,4} \\ \epsilon_{3,1} & \epsilon_{3,2} & \epsilon_0 + D_{3,3} + \epsilon' & \epsilon_{3,4} \\ \epsilon_{4,1} & \epsilon_{4,2} & \epsilon_{4,3} & \epsilon_0 + D_{4,4} + \epsilon' \end{vmatrix} = 0, \quad (4)$$

где ϵ_{ij} ($i, j=1, 2, 3, 4$) определяют взаимодействия возможных пар молекул одной элементарной ячейки. При решении учтем, что $\epsilon_{1,2} = \epsilon_{2,1} = \epsilon_{3,4}$, $\epsilon_{1,3} = \epsilon_{3,1} = \epsilon_{2,4}$, $\epsilon_{1,4} = \epsilon_{2,3}$ в силу свойств симметрии кристалла бензола.

В табл. 6 приведены вычисленные в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа [7] величины ϵ_{ij}/Q^2 для трех направлений переходов вдоль длинной LL , короткой MM и перпендикулярной к плоскости молекулы NN осей.

Таблица 6

$\epsilon_{ij}/Q^2 \cdot 10^{-40}$ (эрг · см ⁶)	Направление переходов		
	LL	MM	NN
$\epsilon_{1,2}$	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$-1.5 \cdot 10^{-5}$	$-5.5 \cdot 10^{-5}$
$\epsilon_{1,3}$	$-3.1 \cdot 10^{-5}$	$4.3 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-5}$
$\epsilon_{1,4}$	$-2.7 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$

Если в соответствии с [1] положить $D_{1,1} = D_{2,2} = D_{3,3} = D_{4,4}$, то (4) имеет действительные корни, равные

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_1 &= \epsilon_0 + D_{1,1} + \epsilon_{1,4} \\ \epsilon'_2 &= \epsilon_0 + D_{1,1} - \epsilon_{1,4} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Выражения (5) с физической точки зрения означают, что в элементарной ячейке бензола наиболее сильным является взаимодействие молекул с координатами $[0, 0, 0]$ и $[\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}]$.

Качественная интерпретация спектра кристалла бензола на основании теории групп предсказывает расщепление каждого невырожденного ко-

¹ Свободная молекула бензола обладает симметрией D_{6h} , а нарушения ее геометрии при переходе к кристаллу, по-видимому, достаточно малы [7].

лебания свободной молекулы на четыре компоненты ($A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}$) и каждого дважды вырожденного колебания на восемь ($2A_g, 2B_{1g}, 2B_{2g}, 2B_{3g}$). Однако (5) и табл. 6 означают, что вследствие геометрического расположения молекул соотношение между различными ϵ_{ij} должно приводить к, возможно, наблюдаемому расщеплению невырожденных колебаний на две компоненты и дважды вырожденных колебаний — на четыре. Как видно из рис. 1 и табл. 1, этот вывод находит хорошее подтверждение для вырожденных (E_g) состояний. В то же время не наблюдается расщепления для невырожденных (A_g) колебаний, что, по-видимому, связано с относительной малостью возмущения, вносимого резонансными силами в эти внутримолекулярные колебания.² Из формулы (4), основываясь на отнесении колебаний к типам симметрии по критерию интенсивности, можно вычислить квадрупольные моменты переходов Q , приводящие к экспериментально наблюдаемым величинам давидовского расщепления: $\sim 4 \text{ см}^{-1}$. В рассматриваемом случае кристалла бензола ближайшими к молекуле $[0, 0, 0]$ соседями, взаимодействие с которыми дает основной вклад в величину расщепления, являются 4 молекулы с координатами $[1/2, 0, 1/2]$, $[-1/2, 0, 1/2]$, $[1/2, 0, -1/2]$ и $[-1/2, 0, -1/2]$. Вычисленное в этом приближении Q_0 порядка $1.4 \cdot 10^{-8}$ дебай·см. (Отметим, что для органических молекул величины статических квадрупольных моментов, изменение которых обеспечивает оптический переход, имеют порядок величины $10^{-7} \div 10^{-8}$ дебай·см [^{9, 10}]). Для учета вклада всех молекул кристалла следует суммировать ряд (3) по методу Эвальда [¹], но с целью упрощения расчетов удобно воспользоваться способом нахождения квадрупольных решеточных сумм, предложенным в работе [¹⁰]. Вычисления по [¹⁰] для переходов, направленных вдоль длинной оси молекулы, дают $Q \approx 1.4 \cdot 10^{-8}$ дебай·см. Эта величина весьма близка к полученной нами с учетом лишь ближайшего окружения, что свидетельствует о допустимости ограничения ближайшими соседями по решетке при рассмотрении квадрупольных динамических сил в случае молекулярных кристаллов.

Рассмотрим теперь кристалл фторбензола, имеющего группу пространственной симметрии $P_{4,2,2} = D_4^2$ с четырьмя дипольными молекулами в элементарной ячейке [¹¹], занимающими общее положение с координатами $[x, x, 0]$; $[x, x, 1/2]$; $[1/2 - x, 1/2 + x, 1/4]$; $[1/2 + x, 1/2 - x, 3/4]$. Корреляционная схема [¹²] группы свободной молекулы C_{2v} , локальной симметрии C_2 и кристаллической группы D_4^2 имеет вид

$$\left. \begin{array}{l} C_{2v} \quad C_2 \quad D_4^2 \\ A_1 \quad \left\{ \begin{array}{l} A \\ E \\ B_1 \end{array} \right. \\ A_2 \quad \left\{ \begin{array}{l} A \\ E \\ B_1 \end{array} \right. \\ B_1 \quad \left\{ \begin{array}{l} A_2 \\ E \\ B_2 \end{array} \right. \\ B_2 \quad \left\{ \begin{array}{l} A_2 \\ E \\ B_2 \end{array} \right. \end{array} \right\} \quad (6)$$

Из (6) следует, что каждое колебание свободной молекулы в кристалле должно расщепиться на три компоненты, причем A_1, B_1, B_2, E активны в КР, а A_2, E — в инфракрасном поглощении [¹²], т. е. в спектре КР кристалла монофторбензола колебания A_1 -, B_1 - и B_2 -типа должны представлять собой триплеты.

Проведенный нами расчет в ограничении одной элементарной ячейкой дает: $\epsilon_{1,2} = \epsilon_2, \epsilon_1 = \epsilon_3, \epsilon_4 = \epsilon_4, \epsilon_3 = 0.26 \cdot 10^{22} D^2 \text{ (см}^{-3}\text{)}$; остальные $\epsilon_{ij} = 0$. Решение векового уравнения, аналогичного (4), приводит к двум действительным значениям ϵ' . Взяв из табл. 2 среднее значение $\Delta \approx 5 \text{ см}^{-1}$, получим, что $D_0 = 0.31$ деб. Расчет, согласно [¹⁰], приближенно учитывающий вклады всех дипольных динамических взаимодействий молекулярной решетки,

² Авторами [⁸], фотографировавшими спектр КР бензола, возбуждавшегося при гелиевых температурах с помощью аргонового лазера, также наблюдалось расщепление только вырожденных колебаний (на квартеты).

дает величину $D=0.42$ деб. Сравнение D_0 и D показывает, что в отличие от квадрупольного случая для дипольных переходов нельзя ограничиться учетом лишь ближайших соседей, что соответствует выводам [1].

Значительный интерес представляет подобный расчет также и для остальных исследованных моногалогидов. К сожалению, отсутствие в литературе рентгеноструктурных данных по взаимной ориентации молекул не дает возможности проведения достаточно полных вычислений. Поскольку в структурах галоидбензолов (за исключением фторзамещенных, в которых наблюдаются аномалии из-за наличия фтора) определяющими при плотной упаковке являются касания атомов углерода и введение атомов одного галоида вместо другого не требует большого раздвижения молекул [13], хлор-, бром- и иодбензол должны иметь весьма близкие параметры кристаллических решеток. Тогда, полагая одинаковыми угловые коэффициенты взаимодействий на основании того, что эти замещенные имеют мало различающиеся объемы элементарных ячеек [11] (1108, 1174 и 1260 Å³ соответственно для C₆H₅Cl, -Br, -I), следует ожидать у них близких величин давидовского расщепления, что и подтверждается полученными результатами (табл. 3—5). Согласно теоретико-групповому анализу корреляций групп C_{2v} (свободной молекулы), C₂ (местной симметрии) и P_{6cn}=V_h¹⁴ (симметрии кристалла) [11], в спектре кристаллов КР этих моногалогидов колебания свободной молекулы должны расщепиться на дублеты, что и наблюдается.

В заключение отметим наличие у всех исследованных образцов большого числа четко выраженных низкочастотных колебаний решетки. Так, в кристалле бензола мы наблюдали семь «внешних» колебаний, шесть из которых были обнаружены ранее Ито [14] при T=4.1° К. Измерения кристаллических колебаний в моногалогидзамещенных бензола, насколько нам известно, вообще не проводились. Наши результаты показывают, что наблюдаемая полуширина линий решетки значительно (в среднем в 1.7 раза) возрастает при переходе от бензола к его моногалогидам и практически не зависит от типа замещающего галогена. Число и относительная интенсивность этих линий в области 50 ÷ 130 см⁻¹ свидетельствуют о подобности кристаллических решеток изученных галоидозамещенных. Тот факт, что некоторые колебания решетки имеют интенсивность на единицу полуширины, сравнимую с таковой у наиболее сильных внутримолекулярных колебаний, позволяет ожидать их получения в спектрах вынужденного комбинационного рассеяния.

Литература

- [1] А. С. Давыдов. Теория поглощения света в молекулярных кристаллах. Киев, 1951; Теория молекулярных экситонов. Изд. «Наука», М., 1968.
- [2] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Теория поля. М., 1960; Квантовая механика. М.—Л., 1948; А. С. Давыдов. Теория атомного ядра. М., 1958.
- [3] В. Л. Стрижевский, А. М. Панарин. Укр. физ. ж., 15, 297, 1970.
- [4] И. И. Кондиленко, П. А. Коротков, Г. С. Литвинов. Опт. и спектр., 30, 97, 1971.
- [5] А. В. Сечкарев. Опт. и спектр., 19, 721, 1965.
- [6] И. И. Кондиленко, П. А. Коротков, В. Л. Стрижевский. Опт. и спектр., 9, 26, 1960; В. Л. Стрижевский. Сб. «Применение молекулярной спектроскопии в химии», стр. 198, М., 1966; Я. С. Бобович. Усп. физ. наук, 97, 37, 1969.
- [7] E. G. Cox, J. Smith. Nature, 173, 75, 1954.
- [8] A. R. Gee, G. W. Robinson. J. Chem. Phys., 46, 4847, 1967.
- [9] M. Mizushima. Phys. Rev., 83, 94, 1951.
- [10] А. И. Китайгородский, К. В. Мирская. Кристаллография, 9, 634, 1964; 10, 162, 1965.
- [11] D. E. Henshaw. Acta Cryst., 14, 1080, 1961.
- [12] Е. Вильсон, Дж. Дешиус, П. Кросс. Теория колебательных спектров молекул. М., 1960; R. S. Halford. J. Chem. Phys., 14, 8, 1946; D. F. Hornig. J. Chem. Phys., 16, 1063, 1948.
- [13] А. И. Китайгородский. Органическая кристаллохимия. М., 1955.
- [14] M. Ito. Spectrochim. Acta, 22, 1029, 1966.
- [15] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. Изд. «Наука», М., 1970.

Поступило в Редакцию 30 декабря 1970 г.