

ДАВЫДОВСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ПАРА-ДИГАЛОИДЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА

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

Проведено экспериментальное изучение спектров комбинационного рассеяния света пара-дихлор-, -дибром-, и -бромхлорбензола в расплавленном и кристаллическом состояниях. Экспериментально наблюдавшиеся изменения в спектрах КР согласуются с существующими теоретическими выводами о влиянии температуры и агрегатного состояния на полуширину и интенсивность линий КР. На основании полученных из опыта величин давидовского расщепления в квадруполь-квадрупольном приближении теории экситонов вычислены квадрупольные моменты переходов взаимодействующих молекул.

В случае фотопереходов молекулярный кристалл со слабой экситон-фононной связью можно рассматривать [1] как две не взаимодействующие системы: экситонную, отвечающую внутримолекулярному движению при неподвижно фиксированных в узлах решетки молекулах, и подсистему, соответствующую движению молекул как целого. Использование волновых функций кристалла, полученных в [1], для переходов в комбинационном рассеянии (КР) света приводит к следующему выражению тензора КР [2]:

$$\alpha^{(\lambda)} = \frac{1}{\sigma} \sum_{\beta} B_{\beta}^{f\mu*} \alpha^{\beta}. \quad (1)$$

Здесь σ — число молекул в элементарной ячейке, α^{β} — тензоры КР для различных молекул одной и той же элементарной ячейки кристалла. Коэффициенты $B_{\beta}^{f\mu*}$ определяют μ волновых функций возбужденных состояний кристалла и соответствуют экситону в конечном возбужденном состоянии, куда молекула переходит в процессе КР. Формула (1) сводит тензор КР кристалла к тензорам молекул, из которых тот образован.¹ В случае, когда кристалл пространственной симметрии $P_{21/a}$ содержит две молекулы в элементарной ячейке, формула (1) дает два тензора

КР — один полносимметричный, A_g -типа: $\begin{pmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & c \end{pmatrix}$, и второй — неполно-

симметричный, B_g -типа: $\begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}$.

Величина давидовского расщепления [1], Δ , компонент, описываемых этими тензорами, определяется энергией резонансного взаимодействия трансляционно-неэквивалентных молекул кристалла и для молекул с цен-

¹ Если пренебречь изменениями строения молекул под действием небольших полей в молекулярных кристаллах, для невырожденных колебаний тензор поляризуемости свободной молекулы, очевидно, тождествен тензору молекулы в кристалле.

тром инверсии в первом приближении может быть записана в виде энергии квадруполь-квадрупольного взаимодействия моментов переходов молекул. Согласно общим представлениям [3], она принимает вид

$$U = \frac{5}{6} \frac{1}{R^5} \left\{ \frac{7}{2} Q_{\alpha\beta} n_{\alpha} n_{\beta} Q'_{\gamma\delta} n'_{\gamma} n'_{\delta} - Q_{\alpha\beta} Q'_{\beta\gamma} n_{\alpha} n'_{\gamma} \right\}, \quad (2)$$

где Q, Q' — квадрупольный момент перехода, R — эффективное расстояние между взаимодействующими моментами, n — направляющие косинусы главных осей тензоров квадрупольных моментов.

Для случая, когда тензоры квадрупольных моментов переходов двух резонирующих молекул обладают аксиальной симметрией, формула (2) преобразуется к выражению

$$U = \frac{15}{8} \frac{Q^2}{R^5} \left[\frac{5}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) (3 \cos^2 \theta' - 1) - \sin \theta \cos \theta \sin \theta' \cos \theta' \cos \varphi \right], \quad (3)$$

где θ и θ' — углы между аксиальными осями z - и z' -тензоров взаимодействующих квадрупольных моментов переходов трансляционно-неэквивалентных молекул и радиусом-вектором R , их соединяющим, φ — угол между плоскостями (Rz) и (Rz') .

Экспериментальная проверка справедливости вышеприведенных рассмотрений осуществлялась при исследовании давидовского расщепления в спектрах КР изоморфных кристаллов пара-дигалоидозамещенных бензола: $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ и $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrCl}$. Кристаллы этих соединений относятся к пространственной группе симметрии $P_{2_1/a} = C_{2h}^5$, элементарная ячейка содержит две трансляционно-неэквивалентные молекулы [4]. Ранее СКР дигалоидбензолов изучалось в целом ряде экспериментов, из которых следует выделить работу Ито с соавторами [6], где исследовались спектры КР монокристаллов $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ и -Br_2 в поляризованном свете аргонного лазера. Однако, по-видимому, технические ограничения (фотографическая регистрация на приборах недостаточно высокой дисперсии) не позволили авторам [5] зарегистрировать резонансное расщепление так же, как и изотопическую структуру линий, соответствующих колебаниями связей $\text{C}-\text{Cl}$.

Мы провели исследование спектров КР при $T=77, 300$ и 350°K на двойном решеточном спектрометре ДФС-12А с суммарной аппаратной функцией, равной в условиях эксперимента $\sim 1 \text{ см}^{-1}$. Спектрограммы веществ, очищенных зонной плавкой (30 зон), записывались для расплавов (350°K) и поликристаллов (300 и 77°K). Наблюдение КР от расплавов производилось с помощью кюветы, подобной описанной в [6], а от поликристаллов — в [7]. Термостатирование в процессе записи осуществлялось в пределах $\pm 3^\circ$. Подробное методика измерений описана ранее [8].

Из данных, приведенных в табл. 1—3 (ν — частота линий КР в обратных сантиметрах, I — относительная интенсивность, δ — наблюдаемая полуширина в обратных сантиметрах, Δ — величина давидовского расщепления в обратных сантиметрах), легко проследить изменения в спектрах при переходе к различным температурам. Так, при переходе от 350 к 300°K образование кристаллической структуры обуславливает появление решеточных колебаний, сдвиг частоты и экситонное расщепление линий внутримолекулярных колебаний. Вместе с тем сужение линий вследствие отсутствия броуновского и уменьшения ориентационного уширения дает возможность более четкого наблюдения изотопической структуры линий КР, отвечающих изменениям связей $\text{C}-\text{Cl}$. Наблюдающееся перераспределение относительных интенсивностей, вероятно, связано с изменением полуширины и смещением актуальных полос поглощения [9, 10]. При переходе к температуре жидкого азота (77°K) происходит рост частоты колебаний решетки в связи с увеличением квазиупругих постоянных кристалла [11] и уменьшение наблюдаемой полуширины этих линий, подобно описанному в [11, 12]. Сужаются также и линии внутримолекулярных колебаний, — их наблюдаемый контур все более приближается к гауссовому в отличие от лоренцевого в расплаве. Наблюдается уменьшение

Таблица 1
Парадихлорбензол

Номер колебаний	Симметрия	Форма колебания	T = 350° K (расплав)			T = 300° K (поликристалл)			T = 77° K (поликристалл)		
			I	δ	ν	I	δ	ν	I	δ	ν
1	A _{1g} B _{1g}	q(C-H) q(C-H)	—	—	3073	~70	~3.5	3073	75	2.1	—
			3074	11.3	3071	~65	~3.7	3071	67	2.3	2.1
9	B _{1g} A _{1g}	q(C-C) q(C-C), β (CCN)	3064	13.2	3064	100	6.5	3064	86	3.3	—
			—	—	4577	4.0	4.7	4577	8.2	2.6	—
10	B _{1g} A _{1g}	q(C-C) q(C-C), β (CCN)	4572	6.3	1572	48	3.5	1572	33	2.5	5.2
			4403	6.3	4403	100	2.6	4403	110	2.1	3.0
4	—	—	—	—	4100	~20	~2.6	4100	27	2.0	—
			1085	—	1085	12	2.5	1085	15	2.5	—
5	A _{1g} B _{1g}	Q(C-Cl) γ (CCCl)	1079	8.8	1079	8.0	2.6	1079	8.0	2.7	—
			4070	—	4070	20	2.3	4070	27	2.3	—
12	A _{1g} B _{1g}	Q(C-Cl) γ (CCCl)	1066	8.3	1066	20	2.5	1066	11	2.7	—
			—	—	748	~6.0	~3.6	748	5.0	2.3	3.2
6	A _{1g}	γ (CCC)	744	5.1	745	87	2.8	745	90	2.2	—
			740	5.9	741	6.0	3.0	741	5.5	1.8	—
25	B _{3g}	ρ (C-Cl)	623	5.3	623	34	2.2	623	27	1.6	—
			329	—	329	56	2.3	329	28	1.6	—
25	B _{3g}	ρ (C-Cl)	325	5.2	325	36	2.6	325	18	1.9	—
			—	—	322	5.0	2.2	322	5.0	1.6	—
25	B _{3g}	ρ (C-Cl)	295	6.3	297	41	2.8	297	32	—	—
			—	—	295	—	—	295	—	2.1	—
25	B _{3g}	ρ (C-Cl)	—	—	96	425	16.9	121	32	3.5	—
			—	—	93	~100	~10.0	115	117	3.1	—
25	B _{3g}	ρ (C-Cl)	—	—	56	—	—	62	140	2.8	—

Таблица 2
Парадибромбензол

Номер колебания	Симметрия	Форма колебания	T = 350° K (расплав)			T = 300° K (поликристалл)			T = 77° K (поликристалл)			
			ν	I	δ	ν	I	δ	ν	I	δ	Δ
1	A_{1g}	$g(C-H)$	—	—	—	3068	65	6.7	3068	104	1.7	—
9	B_{1g}	$g(C-H)$	3063	53	18.3	3064	—	—	3064	21	2.3	4.0
4	A_{1g}	$Q(C-C), \gamma(CCC)$	1067	100	6.6	1067	100	2.9	1067	58	1.6	—
5	A_{1g}	$\gamma(CCC)$	709	80	5.1	709	70	2.3	709	105	1.5	—
12	B_{1g}	$\gamma(CCC)$	—	35	4.9	705	—	—	705	7.3	1.7	4.2
25	B_{3g}	$\rho(C-Br)$	—	—	—	625	—	2.2	625	5.3	1.5	—
6	A_{1g}	$Q(C-Br)$	271	52	5.3	280	40	3.6	280	7.4	1.5	—
			214	85	7.9	278	64	7.0	278	23	1.5	2.2
			—	—	—	214	—	—	214	64	5.9	—
			—	—	—	92	180	14.0	107	25	2.9	—
			—	—	—	94	—	—	104	130	3.5	—

Таблица 3

Парабромхлорбензол

Номер колебания	Симметрия	Форма колебания	T = 350° K (расплав)			T = 300° K (поликристалл)			T = 77° K (поликристалл)		
			ν	I	δ	ν	I	δ	ν	I	δ
1	A_{1g}	$g(C-H)$	3068	85	10	3068	120	4.9	3068	196	2.6
9	B_{1g}	$g(C-H)$	3060	39	7.4	3060	73	5.4	3060	123	2.6
4	A_{1g}	$Q(C-C), \gamma(CCC)$	1090	100	6.5	1090	100	3.3	1090	120	2.4
5	A_{1g}	$Q(C-C), \gamma(CCC)$	1070	53	4.7	1070	80	2.7	1070	75	2.6
			712	85	4.1	712	93	2.1	712	103	4.6
42	B_{1g}	$\gamma(CCC)$	709	5	4.0	709	9.0	2.0	709	40	1.7
25	B_{3g}	$\rho(C-Br)$	624	26	4.8	624	31	1.7	624	35	1.5
			278	50	8.5	289	8.0	2.3	285	40	1.5
6	A_{1g}	$Q(C-Cl)$	276 (?)	—	—	287	34	2.5	283	30	1.5
			256	105	4.7	256	107	4.5	256	98	5.5
			—	—	—	93	405	20	107	60	3.3
			—	—	—	95	—	—	103	160	2.5

Примечание. Частоты и отнесение колебаний в расплавах $n-C_6H_4Cl_2$ и $-Br$, приведены, согласно [7], а в $n-C_6H_4BrCl$ — [8].

интенсивности линий «внешних» колебаний и дальнейшее изменение относительных интенсивностей линий молекулярных колебаний.

Следует отметить, что полуширина, частота, относительная интенсивность линий внутримолекулярных колебаний изменяются для всех трех объектов сходным образом. В то же время изменение с температурой таких характеристик межмолекулярного взаимодействия, как частота, полуширина и интенсивность линий решеточных колебаний, а также и величина давидовского расщепления у исследованных веществ существенно различны. О различии в поведении линий решеточных колебаний наглядное представление дает табл. 4, в которой $\nu^* = \nu_{300}/\nu_{77}$, полученное из экспериментальных данных отношение для частот колебаний при 300 и 77° К. Величина $\delta^* = \delta_{300}/\delta_{77}$ представляет собой соотношение вычисленных из опытных данных по методу [13] истинных полуширин. Наблюдавшееся уменьшение интенсивности линий характеризуется $I_s^* = I_{300}/I_{77}$, а I_T^* равно рассчитанному по общей формуле КР [14] $\div I_{st} \sim 1/(1 - e^{-h\nu/kT})$ — отношению интенсивностей при комнатной и азотной температурах.

Неодинаковая зависимость частоты рассмотренных линий от температуры, по-видимому, связана с различным изменением квазиупругих постоянных кристаллов, которые в свою очередь зависят от расстояния между молекулами, по-разному уменьшающегося при понижении температуры [11].

Температурная зависимость полуширины кристаллических линий КР в общем случае определяется суммой ангармонического и переориентационного членов [11, 12]. Соотношение этих членов определяет температурную зависимость полуширины, которая в большей или меньшей степени приближается к линейной (ангармоническое слагаемое) или же к экспоненциальной (переориентационное слагаемое). По-видимому, в *n*-дихлорбензоле и *n*-бромхлорбензоле преобладает экспоненциальный член, а в *n*-дибромбензоле — линейный.

Т а б л и ц а 4

Вещество	ν_{300} , см ⁻¹	ν^*	δ^*	I_s^*	I_T^*
<i>n</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	93/96	0.8	5.9	2.9	2.45
<i>n</i> -C ₆ H ₄ Br ₂	92/94	0.9	2.8	1.1	2.40
<i>n</i> -C ₆ H ₄ BrCl	93/95	0.9	4.9	1.8	2.45

Как следует из табл. 4, экспериментально полученное уменьшение интенсивности линий решеточных колебаний при переходе 300 → 77° К в *n*-C₆H₄Cl₂ близко к теоретически рассчитанному, а в *n*-C₆H₄Br₂ и *n*-C₆H₄BrCl значительно отклоняется от него. Аномальное поведение интенсивности этих линий с температурой, по-видимому, может быть связано с процессами переориентации молекул в конденсированной фазе вещества, изменением полуширины и спектрального положения актуальных полос поглощения [10] и носит в КР, вероятно, общий характер [15]. Примечательна некоторая корреляция температурного изменения интенсивности с полушириной и частотой линий решеточных колебаний. Так, отношение $(\delta^*/\nu^*)_1 : (\delta^*/\nu^*)_2 : (\delta^*/\nu^*)_3$, равное 2.4 : 1 : 1.5, весьма близко к отношению $I_1^* : I_2^* : I_3^*$, равному 2.6 : 1 : 1.6. (Индексы 1, 2, 3 относятся к *n*-C₆H₄Cl₂, *n*-C₆H₄Br₂ и *n*-C₆H₄BrCl соответственно).

Используя экспериментально измеренную величину давидовского расщепления, согласно формуле (4), вычислим квадрупольные моменты переходов для колебаний ν_4 , ν_5 , ν_{10} *n*-дихлорбензола и ν_5 , ν_{25} *n*-дибромбензола. При переходе этих веществ в кристаллическое состояние отступления молекул от симметрии D_{2h} достаточно малы [4]. Тогда возможность применения формулы (4) следует из того, что операции группы симметрии D_{2h} изучаемых молекул в свободном состоянии [16] приводят тензор квадру-

полного момента, преобразующийся подобно тензору поляризуемости к виду

$$\begin{pmatrix} Q_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & Q_{xx} + \gamma & 0 \\ 0 & 0 & Q_{zz} \end{pmatrix}.$$

В предположении малости γ можно считать его аксиально симметричным. Если принять за аксиальные оси тензоров квадрупольных моментов переходов длинные оси молекул и ограничиться квадруполь-квадрупольными членами взаимодействия их в одной элементарной ячейке, то, используя данные рентгеноструктурного анализа [4], получим

$$\Delta_1 = 0.84 \frac{Q_1^2}{R_1^3}, \quad \Delta_2 = 1.5 \frac{Q_2^2}{R_2^3}$$

(Δ_1 и Δ_2 — величины резонансного расщепления в $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ и $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$), откуда: $Q_1(\nu_4) = 4.8 \cdot 10^{-8}$, $Q_1(\nu_6) = 4.4 \cdot 10^{-8}$, $Q_1(\nu_{10}) = 6.5 \cdot 10^{-8}$, $Q_2(\nu_5) = 4.7 \times 10^{-8}$, $Q_2(\nu_{25}) = 3.1 \cdot 10^{-8}$ дебай·см, что хорошо согласуется с представлениями о величинах квадрупольных моментов оптических переходов [17].

Особый случай представляет собой кристалл n -бромхлорбензола. Согласно рентгеноструктурному анализу [4], $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrCl}$ относится к группе пространственной симметрии $P_{2,1/a} = C_{2h}^3$, что требует наличия центра симметрии у молекул, образующих такой кристалл. Данные рентгеноструктурного анализа о наличии центра инверсии молекулы в кристалле объясняются статистической неупорядоченностью в пара-расположении атомов Br и Cl в элементарных ячейках кристалла. Об этом свидетельствует, в частности, то, что длина связи C—Hal оказывается промежуточной (1.77 Å) по сравнению с C—Cl (1.69 Å) в $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ и C—Br (1.88 Å) в $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ [4]. Спектральные исследования, например, отсутствие альтернативного запрета [18] и тот факт, что n -бромхлорбензол образован из бензола заменой диаметрально противоположных атомов водорода на атомы различных (Br и Cl) галогенов, говорят о том, что эта молекула центра симметрии не имеет. Следовательно, между колебаниями молекул в кристалле должна осуществляться резонансная динамическая связь диполь-дипольного типа, приводящая к величине давидовского расщепления не меньшей, чем в случае центросимметричных молекул чистых парадигалогидбензолов. В то же время на эксперименте расщепление не зарегистрировано. Возможная причина этого заключается в том, что симметрия свободной молекулы C_{2v} [4] не изменяется при образовании кристалла. Тогда рассмотрения методами теории корреляций [1] группы свободной молекулы, местной группы и пространственной группы кристалла показывают, что расщепления не должно происходить.

Литература

- [1] А. С. Давыдов. Теория поглощения света в молекулярных кристаллах. Киев, 1951; Теория молекулярных экситонов. Изд. «Наука», М., 1968.
- [2] В. Л. Стрижевский. ФТТ, 3, 2929, 1961.
- [3] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Теория поля. М., 1960; Квантовая механика. М.—Л., 1948; А. С. Давыдов. Теория атомного ядра. М., 1958.
- [4] А. И. Китайгородский. Органическая кристаллохимия. М., 1955.
- [5] M. Suzuki, M. Ito. Spectrochim. Acta, 25A, 1017, 1969.
- [6] И. И. Кондиленко, И. Л. Бабич. УФЖ, 5, 532, 1960.
- [7] П. А. Бажулин, А. В. Раков, А. А. Рахимов. Опт. и спектр., 16, 1027, 1964.
- [8] И. И. Кондиленко, П. А. Коротков, Г. С. Литвинов. Опт. и спектр., 30, 97, 1971.
- [9] И. И. Кондиленко, П. А. Коротков, В. Л. Стрижевский. Опт. и спектр., 9, 26, 1960.
- [10] В. Л. Стрижевский. Сб. «Применение молекулярной спектроскопии в химии», 198. М., 1966; Я. С. Бобович. Усп. физ. наук, 97, 37, 1969.

- [11] Я. С. Бобович, Т. П. Тулуб. *Опт. и спектр.*, 6, 566, 1959; П. А. Бажулин, А. А. Рахимов. *ФТТ*, 7, 94, 1965.
- [12] А. В. Коршунов, А. Ф. Бондарев. *Опт. и спектр.*, 15, 182, 1963.
- [13] П. А. Бажулин, С. Г. Раутиан, А. И. Соколовская, М. М. Сушинский. *ЖЭТФ*, 29, 522, 1955.
- [14] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. *Колебания молекул*, т. 2. ГИТТЛ, М.—Л., 1949.
- [15] А. И. Соколовская, П. А. Бажулин. *Опт. и спектр.*, 8, 394, 1960; А. И. Соколовская. *Опт. и спектр.*, 11, 468, 1961; И. Брандмюллер, Г. Мозер. *Введение в спектроскопию рассеяния света*. Изд. «Мир», М., 1964.
- [16] Г. Герцберг. *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул*. ИЛ, М., 1949.
- [17] Г. Герцберг. *Электронные спектры многоатомных молекул*. Изд. «Мир», М., 1969.
- [18] K. W. F. Kohlrausch, A. Pongratz. *Mh. Chem.*, 65, 199, 1935.
- [19] Л. М. Сverdlov, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. *Колебательные спектры многоатомных молекул*. Изд. «Наука», М., 1970.

Поступило в Редакцию 14 декабря 1970 г.

ЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНА