

ДАВЫДОВСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

IV. СМЕШАННЫЕ КРИСТАЛЛЫ НАФТАЛИНА И НАФТАЛИНА- d_8

Г. Н. Жижин и М. А. Москалева

Изучена концентрационная зависимость величины давидовского расщепления полос ИК поглощения 480 см^{-1} в спектре нафталина и 410 см^{-1} в спектре нафталина- d_8 и в их взаимных кристаллических растворах. Наблюдался линейный ход величины расщепления с изменением концентрации (5—100%). В отличие от электронных спектров анализ наблюдавшихся эффектов должен проводиться в рамках модели «глубоких» ловушек.

Колебательные спектры кристаллических изотопических растворов отличаются от электронных спектров одной важной особенностью. В электронных спектрах нафталина- d_8 [1] изотопический сдвиг в коротковолновую область относительно спектра нафталина составляет 115 см^{-1} . При этом давидовский дублет O—O-перехода в нафталине имеет частоты $31\,476$ и $31\,623\text{ см}^{-1}$. Относительно малое изменение частот и интенсивностей перехода при дейтерировании позволяло авторам работ [2, 3] интерпретировать концентрационный ход давидовского расщепления, существенно предполагая, что резонансное взаимодействие между молекулами не зависит от изотопического состава. Близость частот изотопических молекул объясняла и сильные изменения поляризационных отношений дублетов с изменением концентраций из-за смешивания электронных состояний. Во всех работах, где исследовались такого рода явления, отношение изотопического сдвига к частоте перехода не превышало 1% и увеличить это соотношение для электронных переходов практически невозможно [4].

Иначе обстоит дело в колебательных молекулярных спектрах. Изотопическое земещение приводит к целому набору сдвигов частот, зависящему от формы соответствующих колебаний. Наибольший изотопический сдвиг (до 1000 см^{-1}) претерпевают при дейтерировании валентные колебания C—H, когда частоты из области 3000 см^{-1} переходят в область $2100—2200\text{ см}^{-1}$. Наименьший сдвиг испытывают те скелетные деформационные колебания, в которых определяющую роль играют тяжелые атомы молекулы. Таким образом, в колебательных спектрах можно найти частоты, изотопические сдвиги которых составляют от 1 до 30%.

Значительные вариации изотопического сдвига в колебательных спектрах и ограниченная ($\sim 20\text{ см}^{-1}$) величина давидовского расщепления колебательных переходов делают особо привлекательными кристаллические изотопические растворы в том отношении, что в спектре одного и того же образца можно наблюдать эффекты мелких и глубоких «ловушек» [5] в кристаллах диэлектриков.

В настоящей работе мы приводим новые данные по концентрационной зависимости давидовского расщепления в колебательном (ИК) спектре кристаллических взаимных растворов нафталина (480 см^{-1}) и нафталина- d_8

(410 cm^{-1}), изотопический сдвиг частоты неплоского колебания (B_{1u} [6]) в которых составляет $\sim 15\%$.

В работе [7] при получении спектров нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО [8]) монокристаллов нафталина с различной ориентацией плоскости среза было замечено расщепление полосы 480 cm^{-1} ,

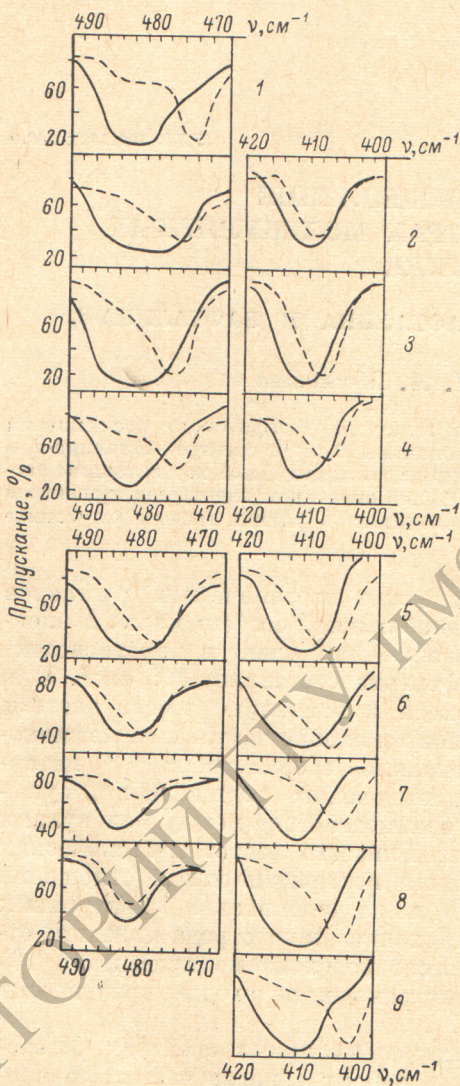


Рис. 1. Давыдовское расщепление в смешанных кристаллах нафталина и нафталина- d_8 в зависимости от концентрации.

Слева для полосы 480 cm^{-1} нафталина, справа 410 cm^{-1} нафталина- d_8 . Сплошная линия — a -поляризация, штриховая — b -поляризация, перпендикулярная a . Относительные концентрации: $C_{10}H_8$ — $C_{10}D_8$: 1 — 1.0—0.0, 2 — 0.80—0.2, 3 — 0.70—0.30, 4 — 0.60—0.40, 5 — 0.50—0.50, 6 — 0.37—0.63, 7 — 0.23—0.77, 8 — 0.18—0.82, 9 — 0.0—1.0.

составляющее $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$. Оно наблюдалось как сдвиг спектра одной поляризации относительно спектра с ортогональной поляризацией. При этом плоскость « ab » кристалла была касательной плоскостью с элементом НПВО (ось « b » перпендикулярна направлению образующей цилиндра). Когда касательными выбирались плоскости « bc » и « ac », то наблюдалось значительно меньшее расщепление. Именно эта полоса была выбрана для концентрационных исследований из тех соображений, что ее давидовское расщепление в кристалле велико, а мешающих полос поглощения у нафталина- d_8 поблизости от нее нет.

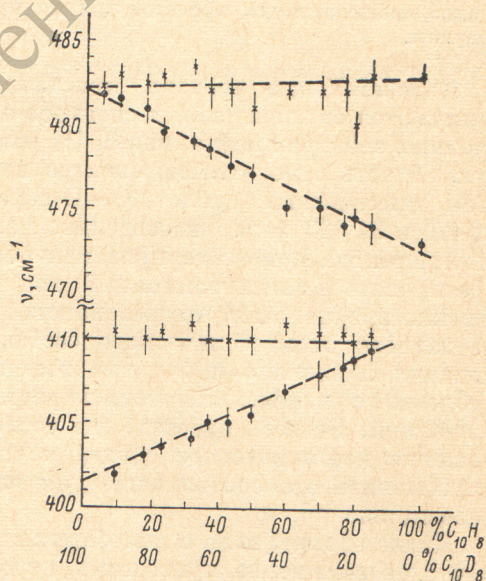


Рис. 2. Зависимость от концентрации положений максимумов давидовских компонент смешанных кристаллов нафталина и нафталина- d_8 полосы ν_{31} [6].

Условия эксперимента и результаты

Монокристаллические образцы растворов нафталина в нафталине- d_8 толщиной в 10—20 μm получались в кювете из монокристаллического CsJ по методике, описанной в [9]. Спектры ИК поглощения регистрировались на спектрофотометре Хитачи-225 со спектральной шириной щели 2 cm^{-1} в области 400—500 cm^{-1} . Поляризатор ИПП-12 устанавливался в дифракционном монохроматоре перед выходной щелью. Направления поляризации падающего излучения выбирались из условия максимального кон-

траста в поляризации компонентов давидовского расщепления полосы 480 см^{-1} нафталина. Образец в оправе при этом располагался так, чтобы обе поляризации составляли угол 45° со щелью спектрофотометра.

На рис. 1 приведен вид дублетов в спектре ИК поглощения при различных концентрациях нафталина в нафталине- d_8 в поляризованном свете. При каждой концентрации величина давидовского расщепления равна расстоянию между максимумами каждой из полос для двух взаимно перпендикулярных поляризаций. Положение максимумов полос измерялось методом хорд. При воспроизводимости спектрофотометра $\pm 0.25 \text{ см}^{-1}$ точность их измерения не хуже $\pm 1.0 \text{ см}^{-1}$. Погрешность каждого измерения показана на рис. 2.

Образец всех исследованных кристаллических растворов выращивался из расплава по 3—4 раза и каждый раз производились измерения их спектров ИК поглощения, так что на рис. 2 приведены точки, усредненные по нескольким образцам и по нескольким измерениям. Концентрации определялись взвешиванием навесок обоих препаратов с точностью не хуже 0.5%.

Кроме характеристик расщепления, измерялись еще полуширины компонентов и их интегральные интенсивности.

Нафталин был взят «чда», нафталин- d_8 содержал 98.9% дейтерированного продукта.

Обсуждение результатов

Из рис. 2 отчетливо видно, что высокочастотные компоненты расщепления (они имеют одинаковую поляризацию) и у нафталина, и у нафталина- d_8 остаются практически на месте, тогда как низкочастотные компоненты сдвигаются в сторону высоких частот с уменьшением концентрации соответствующего вещества. При концентрациях 10% расщепление едва различимо и находится в пределах погрешностей измерений. В чистых веществах расщепление полос максимально; у нафталина оно составляет 10 см^{-1} , а у нафталина- d_8 — 8 см^{-1} . Величина расщепления почти линейно зависит от концентрации. Линейная зависимость от концентрации означает, что величина расщепления пропорциональна $1/r_{\text{ср.}}^3$, где $r_{\text{ср.}}$ — среднее расстояние между двумя одинаковыми молекулами (недейтерированными или, наоборот, дейтерированными), что, по-видимому, согласуется с диполь-дипольным характером взаимодействия тождественных молекул. Этим же обстоятельством объясняется и тот факт, что расщепление изученного перехода в дейтерированном кристалле меньше, чем в недейтерированном [10] из-за некоторого отличия их сил осцилляторов.

Различие величин расщепления в чистых кристаллах приводит к тому, что сумма расщеплений при промежуточных концентрациях не остается постоянной, а линейно уменьшается при переходе от чистого нафталина к нафталину- d_8 .

Исследованные образцы в этой области спектра представляют собой пример глубокой «ловушки», так как отношение изотопического сдвига к максимальному расщеплению равно 7. Экситонные зоны из обоих молекулярных уровней формируются практически независимым образом особенно в области средних концентраций. Этим, по-видимому, объясняется сравнительно небольшое перераспределение интенсивности между компонентами дублета (оно не превышает 3), чем этого следовало ожидать по [3].

Все приведенные здесь данные относятся к комнатной температуре. Естественно было считать, что этим объясняется относительно большая ширина компонентов дублета (рис. 1), тем более, что не исключено образование кластеров [11], могущих вместе с большой шириной отдельных компонентов обеспечить значительную ширину полос ИК поглощения. Контуры каждого из компонентов асимметричны и ширина их изменяется с концентрацией. В таблице приведены отношения ширин компонентов

в пределах каждого дублета при различных концентрациях. В растворах с большими концентрациями и в чистых веществах ширина высокочастотного компонента примерно вдвое больше ширины второго компонента. При концентрациях 30—40% их ширины становятся почти равными. Тщательное изучение формы контуров не позволило обнаружить никакой тонкой структуры этих полос, подобных тем, что были обнаружены в электронных спектрах [11]. Понижение температуры образцов с концентрацией 32% нафталина до 90° К привело только к увеличению частот максимумов на 4.5 см⁻¹. Тонкой структуры полос не обнаружено. По-видимому, для ее наблюдения необходимо еще более

Отношение ширины $\frac{S_a}{S_b}$ давидовских компонентов дублетов при разных концентрациях

Концентрация, %	$\frac{S_a}{S_b} C_{10}H_8$	Концентрация, %	$\frac{S_a}{S_b} C_{10}D_8$
100	2.21	100	1.86
85	2.18	81	1.94
80	2.03	77	1.21
77	1.20	68	1.40
70	1.32	63	1.60
60	1.30	57	1.80
50	1.56	50	1.24
43	1.80	40	1.07
37	1.31	30	1.23
32	0.79	29	0.94
23	1.09	23	0.98
18	0.96	20	1.21
9	0.79	15	1.00

глубокое охлаждение и лучшее качество монокристаллов. Благодарим В. М. Аграновича за обсуждение результатов.

Литература

- [1] Е. Ф. Шeka. *Опт. и спектр.*, 10, 684, 1961.
- [2] В. Л. Броуде, Э. И. Рашба. *ФТТ*, 3, 1941, 1961.
- [3] О. А. Дубовский, Ю. В. Конобеев. *ФТТ*, 12, 405, 1970.
- [4] С. К. Ingold. *J. Chem. Soc. (London)*, 406, 1948.
- [5] О. А. Дубовский. Автореф. канд. дисс., ФЭИ, Обнинск, 1970.
- [6] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. *Колебательные спектры многоатомных молекул*. Изд. «Наука», М., 1970.
- [7] Н. Yamada, K. Suzuki. *Spectrochim. Acta*, 23A, 1735, 1967.
- [8] Н. Харрик. *Спектроскопия внутреннего отражения*. Изд. «Мир», М., 1970.
- [9] Г. Н. Жижин, М. А. Москалева, Е. Б. Перминов. *Опт. и спектр.*, 30, 1047, 1971.
- [10] О. А. Дубовский. *ФТТ*, 15, 205, 1973.
- [11] В. Л. Броуде, А. В. Лейдерман. *Письма в ЖЭТФ*, 13, 426, 1971.

Поступило в Редакцию 31 августа 1972 г.