

## ВИБРОННАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

А. А. Делюков и Г. В. Климусева

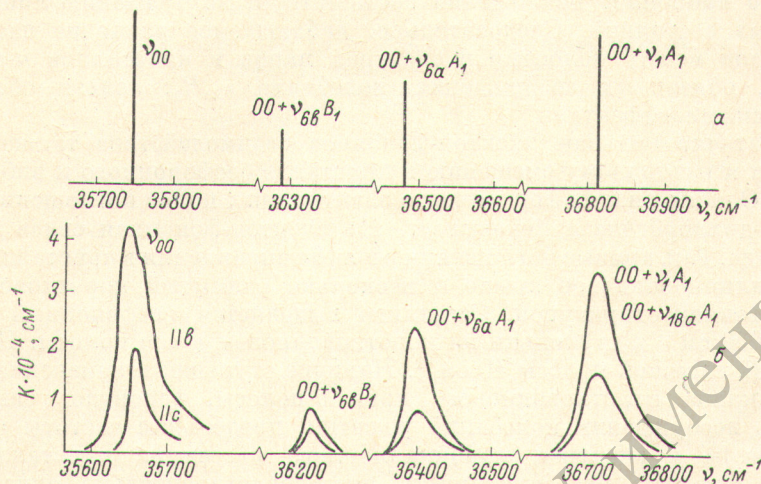
В работе анализируется электронно-колебательная (вибронная) структура спектров поглощения кристаллов некоторых гомологов бензола. Обсуждается различие частотных интервалов между максимумами полос в спектрах паров и кристаллов. Согласно экспериментальным данным, наибольшее различие наблюдается для вибронных переходов с участием неполносимметричных колебаний. Делается вывод, что различие обусловлено неодинаковостью статического взаимодействия молекул  $D$  для разных вибронных переходов.

Электронные спектры молекулярных кристаллов при низких температурах, состоящих из слабо взаимодействующих частиц, являются одним из методов исследования электронных и вибронных состояний отдельных молекул. Так, например, по спектрам кристаллов легко определить не только частоты внутримолекулярных колебаний в возбужденном электронном состоянии, но и их симметрию. Однако, как показывает опыт [1, 2], частотные интервалы между чисто электронной полосой и вибронными полосами, по которым находятся частоты колебаний, в спектрах паров и кристаллов не всегда совпадают. Изучение наблюдающихся различий и причин их вызывающих особенно важно для получения по спектрам кристаллов точных спектральных характеристик отдельных молекул.

В качестве примера рассмотрим исследованные спектры поглощения кристаллов и паров [3]  $n$ -дихлорбензола. Первый синглетный чисто электронный переход  $A_{1g} \rightarrow B_{3u}$  ( $35\,748\text{ см}^{-1}$ ) разрешен уже в свободной молекуле  $n$ -дихлорбензола. Сила осциллятора перехода равна  $4.8 \cdot 10^{-3}$  [4]. Кристалл  $n$ -дихлорбензола стабильной  $\alpha$ -модификации относится к моноклинной сингонии  $C_{2h}^5$  и содержит две молекулы в элементарной ячейке [5]. Следовательно, чисто электронному возбуждению молекулы в кристалле отвечают две экситонные зоны:  $A_u$  ( $b$ ) и  $B_u$  ( $a, c$ ). Так как в диполь-дипольном приближении матричные элементы энергии резонансного взаимодействия в кристалле прямо пропорциональны квадрату дипольного момента молекулярного перехода, часто для классификации кристаллов по типу резонансной связи используют величину силы осциллятора перехода в молекуле  $f$ :  $M \simeq 5000f\text{ см}^{-1}$ . Грубая оценка резонансного взаимодействия молекул в кристалле  $n$ -дихлорбензола таким способом показывает, что оно должно быть малым:  $M \simeq 20\text{ см}^{-1}$ .

Экспериментально были измерены кривые поглощения  $k(\nu)$  кристалла  $n$ -дихлорбензола с развитой плоскостью (100) при поляризации света вдоль  $b$ - и  $c$ -направлений в области чисто электронного и ряда вибронных переходов (см. рисунок). Спектры были получены на спектрографе ДФС-8 с фотоэлектрической регистрацией при  $4^\circ\text{ К}$ . Как и ожидалось, наблюдаемое чисто электронное поглощение кристаллов с развитой  $bc$ -плоскостью представляет собой дублет полос с малой величиной резонансного расщепления ( $6 \pm 3\text{ см}^{-1}$ ). Поляризационное отношение интенсивностей чисто электронных полос отвечает рассчитанному значению по модели ориентированного газа.

Для определения частот колебаний возбужденных молекул важно в спектре поглощения правильно выбрать положение нерасщепленного термина в кристалле —  $\Delta E + D$  [6], где  $\Delta E$  — энергия возбуждения свободной молекулы,  $D$  — изменение энергии взаимодействия молекулы с соседями при ее возбуждении. Для кристаллов со слабой резонансной связью эта задача упрощается. В этом случае за нерасщепленный терм в кристалле с небольшой ошибкой можно принять среднюю частоту между центрами тяжести чисто электронных полос поглощения в двух компонентах спектра [7]. В спектре кристалла *n*-дихлорбензола центры тяжести полос *b* и *c* совпадают. Выбранная таким образом частота нерасщепленного термина равна  $35660 \pm 5$  см<sup>-1</sup>.



Вибронная структура спектров поглощения паров (а) и спектров поглощения кристаллов с развитой *bc*-плоскостью (толщина 0.4 мкм) при 4° К (б) *n*-дихлорбензола.

Спектры даны в одном масштабе, частоты чисто электронных полос поглощения совмещены.

Сопоставление вибронной структуры спектров поглощения паров (схема а) и кристалла *n*-дихлорбензола (б) показано на рисунке. Как видно из рисунка, частотные интервалы между полосами, обязанные возбуждению колебания  $\nu_1 A_1 = 1065$  см<sup>-1</sup>, в обоих спектрах совпадают. Рассматриваемое полносимметричное колебание участвует в образовании многоквантовых серий в спектре. По сравнению с другими вибронными полосами поглощение, связанное с колебанием  $\nu_{A_1}$ , является наиболее сильным.

С другой стороны, частотные интервалы между чисто электронной полосой и вибронной структурой, обязанной возбуждению колебаний  $\nu_{6b} B_1$  и  $\nu_{6a} A_1$ , в спектре кристаллов больше, чем в спектре паров соответственно на величины — 40 и 17 см<sup>-1</sup>. Это различие может быть обусловлено следующими причинами: 1) резонансными эффектами, 2) экситон-фононным взаимодействием, 3) изменением вандерваальсового взаимодействия молекул при различных вибронных возбуждениях по сравнению с чисто электронным ( $\Delta D$ ).

Проанализируем вначале поглощение кристалла, обусловленное вибронным переходом  $00 + \nu_{6b} B_1$ . Как известно, сильное резонансное взаимодействие молекул может привести не только к расщеплению вибронных переходов в кристалле, но и к реализации как одно-, так и двух- или многочастичных переходов, взаимно возмущающих друг друга [7]. В случае кристалла *n*-дихлорбензола соотношение параметров внутри- и межмолекулярного взаимодействий оказывается не в пользу многочастичных переходов. Выше было показано, что чисто электронные экситонные зоны достаточно узкие. Отсутствие расщепления  $00 + \nu_{6b} B_1$ -полосы, ее

малая интенсивность свидетельствует о переходе в узкую вибронную зону. Действительно, по сравнению с чисто электронными экситонными зонами ширины вибронных состояний с неполносимметричными колебаниями вследствие эффекта Герцберга—Теллера<sup>[8]</sup> являются величинами первого порядка малости. На основании величин резонансного расщепления колебаний, исследованного по спектрам комбинационного рассеяния кристаллов *n*-дихлорбензола<sup>[9]</sup>, можно также полагать, что ширина колебательной зоны  $\nu_{6b}$  не превышает  $2 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, из соотношения энергии резонансного взаимодействия ( $M \simeq 20 \text{ см}^{-1}$ ) и энергии внутримолекулярной электронно-колебательной связи ( $\Delta \nu_{6b} = -94 \text{ см}^{-1}$ ) (дефект частоты колебания<sup>[7]</sup>) следует, что  $E_{\text{эк.}} \ll E_{\text{эл. кол.}}$ . Это позволяет утверждать, что вибронное поглощение соответствует возбуждению лишь одностатичных состояний. Следовательно, наблюдаемое различие частотных интервалов между полосами в спектрах паров и кристаллов *n*-дихлорбензола, обязанных возбуждению колебания  $\nu_{6b} B_1$ , нельзя объяснить резонансными эффектами.

Достаточно большое экситон-фононное взаимодействие также может привести к различному смещению в кристалле бесфононного и вибронных термов. Однако анализ формы чисто электронных полос поглощения кристалла *n*-дихлорбензола показывает, что экситон-фононная связь в кристалле мала. Так, кривые поглощения вдоль *b*-направления в кристалле имеют резкое длинноволновое крыло и несколько размытый коротковолновый край с тонкой структурой. Отчетливо выделяется бесфононный максимум  $35\,650 \text{ см}^{-1}$  и ступеньки на коротковолновом краю полосы. Полуширина этой сложной полосы  $40 \text{ см}^{-1}$ . Наличие ступенек и изменение в ряде мест наклона коротковолнового края *b*-полосы, вероятно, свидетельствует о возбуждении колебаний решетки, предельные частоты которых обнаружены в спектрах комбинационного рассеяния кристаллов<sup>[10]</sup>. Контур *c*-полосы бесструктурный, он удовлетворительно описывается кривой Лоренца. Полуширина *c*-полосы  $25 \text{ см}^{-1}$ . Эти факты, по-видимому, позволяют предположить, что константа экситон-фононной связи в кристалле *n*-дихлорбензола меньше единицы<sup>[11]</sup>. Отсюда следует, что относительное изменение положения нерасщепленного чисто электронного терма по сравнению с вибронным термом  $00 + \nu_6$  в  $B_1$  за счет экситон-фононного взаимодействия пренебрежимо мало и составляет меньше  $1 \text{ см}^{-1}$ .

И наконец, частотные интервалы между полосами в спектрах поглощения паров и кристаллов могут не совпадать друг с другом из-за изменения вандерваальсового взаимодействия молекул в кристалле при различных вибронных возбуждениях по сравнению с чисто электронным ( $\Delta D$ )<sup>[12]</sup>. Наибольших расхождений следует ожидать для вибронных переходов с неполносимметричными колебаниями, так как происхождение их зависит от переходов на другие энергетически более высокие уровни иной симметрии<sup>[8]</sup>, характеризующиеся в кристалле другими значениями энергии резонансного и статического (*D*) взаимодействий молекул.

Изменение частот вибронных переходов за счет увеличения или уменьшения  $D_{\text{випр.}}$  по сравнению с  $D_{00}$  возможно и в случае возбуждения некоторых полносимметричных колебаний. Однако одним из необходимых условий этого является заметный вклад в вибронные переходы некондоновских членов, смешивающих различные электронные состояния молекул. Как следует из спектров поглощения кристалла *n*-дихлорбензола, к таким переходам относится  $00 + \nu_{6a} A_1$ , относительное смещение которого составляет  $17 \text{ см}^{-1}$  (см. рисунок).

Ранее<sup>[1, 2]</sup> были исследованы спектры поглощения кристаллов большого числа гомологов бензола. Многие из них относятся к кристаллам со слабыми экситонными эффектами. Узость полос поглощения ( $5\text{--}10 \text{ см}^{-1}$ ), отсутствие заметного фона между полосами позволяют предположить, что экситон-фононное взаимодействие в таких кристаллах чрезвычайно мало. Однако и в этом случае частотные интервалы, определенные по спектрам паров и кристаллов, в некоторых случаях заметно отличаются друг от друга. Наибольшие различия наблюдаются для вибронных пере-

ходов с неполносимметричными колебаниями (см. таблицу). Эти экспериментальные данные также, по-видимому, свидетельствуют об изменении вандерваальсового взаимодействия молекул ( $\Delta D$ ) при различных вибронах возбуждениях по сравнению с чисто электронным. Как показывает оценка этих изменений в ряду различных гомологов бензола, они сравнительно невелики. Так, для вибранных переходов с неполносимметричными колебаниями они составляют не более 7% от частоты самого колебания, а для полносимметричных колебаний — 1—2%. Если вибранный переход с участием полносимметричного колебания удовлетворительно описывается в приближении Кондона [13], то частоты таких колебаний, определенные по спектрам паров и кристаллов, совпадают. Это относится, например, к вибранному переходу  $00 + \nu_1 A_1$  *n*-дихлорбензола.

Частоты колебаний  $\nu_{66} B_1$  молекул некоторых гомологов бензола (в обратных сантиметрах)

|              |          | Агрегатное состояние | Этилбензол | <i>n</i> -Ксилол [1] | <i>n</i> -Дибромбензол [1] |
|--------------|----------|----------------------|------------|----------------------|----------------------------|
| $\nu_{66}$ { | Пары     |                      | 524        | 552                  | 527                        |
|              | Кристалл |                      | 558        | 450                  | 555                        |

В заключение отметим, что рассмотренные в работе явления необходимо учитывать не только в спектрах молекулярных кристаллов, но и при исследовании молекул в кристаллических матрицах. Проведенная оценка эффектов позволяет более точно определять частоты колебаний возбужденных молекул по спектрам кристаллов. Это особенно важно в том случае, когда спектры паров по какой-то причине не дискретны.

### Литература

- [1] В. Л. Броуде, Г. В. Климушева, А. Л. Либерман, М. И. Оноприенко, А. Ф. Прихотько, А. И. Шатенштейн. Спектры поглощения молекулярных кристаллов. Том 1. Изд. «Наукова думка», Киев, 1965.
- [2] В. Л. Броуде, Г. В. Климушева, А. Ф. Прихотько, Е. Ф. Шека, Л. П. Яценко. Спектры поглощения молекулярных кристаллов. Том 2. Изд. «Наукова думка», Киев, 1972.
- [3] J. N. Rai, R. N. Upadhyay. Ind. J. Pure and Appl. Phys., 8, 352, 1970; 2, 284, 1964.
- [4] H. Sponer. J. Chem. Phys., 22, 234, 1954.
- [5] А. И. Квитайгородский. Органическая кристаллохимия. Изд. АН СССР, М., 1955.
- [6] А. С. Давыдов. Теория молекулярных экситонов. Изд. «Наука», 1968.
- [7] Е. Ф. Шека. Усп. физ. наук, 104, 593, 1971.
- [8] V. Herzberg, E. Teller. Zs. Phys. Chem., B21, 410, 1933.
- [9] И. И. Кондиденко, П. А. Коротков, Г. С. Литвинов. Опт. и спектр., 32, 69, 1972.
- [10] Е. Ф. Гросс, А. В. Коршунов, В. А. Селькин. ЖЭТФ, 22, 579, 1952.
- [11] Б. М. Ницович. УФЖ, 14, 1013, 1969.
- [12] A. S. Davudov, A. A. Serikov. Phys. Stat. Sol., 42, 603, 1970; 44, 127, 1971.
- [13] E. U. Condon. Phys. Rev., 28, 1182, 1926; 32, 858, 1928.
- [14] Г. В. Климушева, Р. В. Яремко. Опт. и спектр., 31, 243, 1971.

Поступило в Редакцию 23 января 1973 г.