

ОБ ЭКСИТОННЫХ СОСТОЯНИЯХ РЯДА ЧИСТЫХ И СМЕШАННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

III. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ *n*-ДИХЛОР-, *n*-ХЛОРБРОМБЕНЗОЛОВ И *n*-ДИБРОМ-, *n*-ХЛОРБРОМБЕНЗОЛОВ

Г. В. Климусева, А. Т. Рудчик и Р. В. Яремко

В работе измерены интенсивности чисто электронных полос поглощения при 4° К бинарных твердых растворов *n*-дихлор-, *n*-хлорбромбензолов и *n*-дибром-, *n*-хлорбромбензолов. По спектрам сделаны заключения о ширине экситонных зон кристаллов. Для выяснения причины уширения полос растворов проведен анализ формы полос поглощения.

Ранее [1, 2] были исследованы спектры поглощения чистых и смешанных кристаллов *n*-дихлор-, *n*-дибромбензолов при 4° К. Используемые в настоящей работе компоненты растворов еще меньше отличаются друг от друга по своим физико-химическим свойствам, чем компоненты системы *n*-дихлор-, *n*-дибромбензолов. Спектры твердых растворов были сфотографированы на спектрографе ДФС-13 с использованием низкотемпературной методики [3]. Описание способа выращивания смешанных кристаллов и измерения интенсивностей поглощения дано в работах [1, 2]. Концентрация смешанных кристаллов контролировалась хроматографическим методом [2] с точностью до 2%.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа [4], кристаллы *n*-дихлор-, *n*-дибром-, *n*-хлорбромбензолов изоструктурны и принадлежат к Федоровской группе — C_{2h}^5 с двумя молекулами в элементарной ячейке и местной группой симметрии — C_2 . Свободные молекулы исследованных соединений, имеющие либо два одинаковых, либо два разных заместителя атомов водорода в бензоле, обладают различной симметрией соответственно D_{2h} и C_{2v} . Однако размеры молекул очень незначительно отличаются друг от друга. Как следует из геометрических соображений [5], рассматриваемые соединения могут образовывать непрерывные твердые растворы замещения.

Проведенные оптические наблюдения за кристаллизацией растворов с помощью поляризационного микроскопа и спектральные исследования свидетельствуют о хорошем качестве смешанных кристаллов различной концентрации и отсутствии заметной сегрегации. Спектральные исследования смешанных кристаллов были начаты с концентрации 1% *n*-хлорбромбензола в *n*-дихлорбензоле. При этой концентрации полоса поглощения примеси *n*-хлорбромбензола 35 615 см⁻¹ всего лишь на 35 см⁻¹ сдвинута в длинноволновую область спектра по отношению к поглощению кристалла-растворителя. Максимумы поглощения *n*-дихлорбензола в различных компонентах спектра при более высоких концентрациях несколько смещены друг относительно друга в шкале частот (табл. 1), однако центры тяжести полос поглощения вдоль *b*- и *c*-направлений в кристаллах совпадают. Характер изменения кривых поглощения твердых растворов *n*-хлорбром- и *n*-дихлорбензолов, а также *n*-дибром- и *n*-хлорбромбензолов при возрастании концентрации показан на рис. 1. Закономерное перераспределение

интенсивностей полос поглощения растворов свидетельствует об образовании твердых растворов замещения в большом интервале изменения концентрации.

Для анализа формы полос поглощения растворов на электронно-вычислительной машине по программе, изложенной в работе [6], осуществлялось разбиение экспериментальных кривых на две компоненты: либо две асимметричные кривые Лоренца, либо две асимметричные кривые Гаусса. Была вычислена также сумма этих кривых — результирующая кривая.

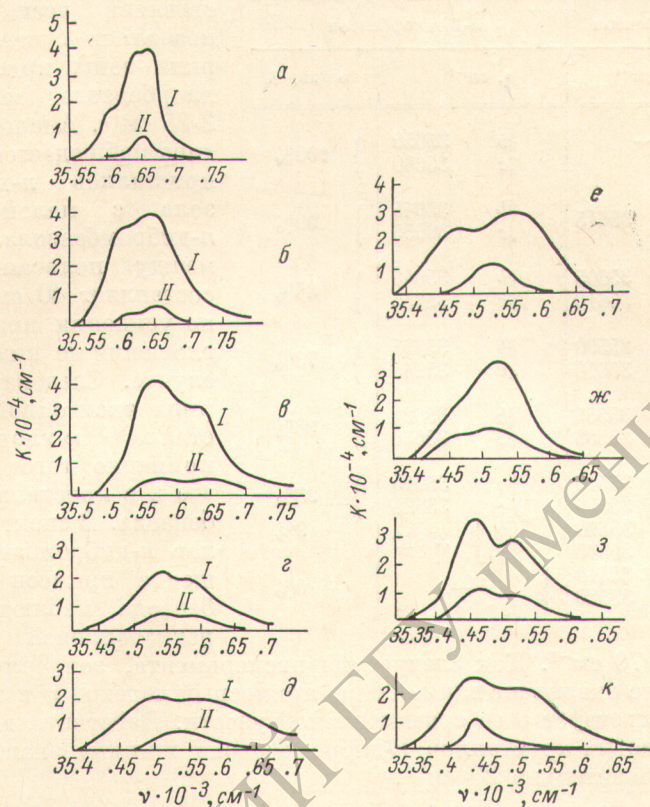


Рис. 1. Кривые поглощения $K(\nu)$ твердых растворов переменного состава в области чисто электронных переходов в поляризованном свете (I, II) при 4°K .

a — 16% *n*-хлорбромбензола в *n*-дихлорбензоле, *б* — 27% *n*-хлорбромбензола в *n*-дихлорбензоле, *в* — 64% *n*-хлорбромбензола и 36% *n*-дихлорбензола, *г* — 77% *n*-хлорбромбензола и 23% *n*-дихлорбензола, *д* — 91% *n*-хлорбромбензола и 9% *n*-дихлорбензола, *е* — 12% *n*-дибромбензола в *n*-хлорбромбензоле, *ж* — 30% *n*-дибромбензола в *n*-хлорбромбензоле, *з* — 52% *n*-дибромбензола и 48% *n*-хлорбромбензола, *к* — 76% *n*-дибромбензола и 24% *n*-хлорбромбензола.

Как показало сравнение, рассчитанная суммарная кривая лучше согласуется с экспериментальной, если проводится разбиение на две асимметричные кривые Гаусса. Примеры аппроксимации приведены на рис. 2. На этом рисунке экспериментальные данные обозначены точками, штриховыми линиями — асимметричные гауссовы кривые, на которые произведено разбиение, сплошными — их сумма.

Разбиение спектральных кривых растворов на две асимметричные кривые Гаусса позволило проследить за изменением частот центров тяжести полос с концентрацией (рис. 3). Изменение энергетического положения чисто электронных полос растворов с концентрацией оказалось приблизительно линейным. Этот факт подтверждает образование при смешивании *n*-дихлор-, *n*-дибромбензолов с *n*-хлорбромбензолом твердых растворов замещения в большом интервале изменения концентраций.

Известно [7], что поведение полос поглощения малой примеси в кристалле-растворителе в случае энергетической близости используется для определения ширины экситонной зоны кристалла. Отсутствие резкого перераспределения интенсивности примесных и собственных полос в спектрах *n*-дихлор-, *n*-хлорбромбензолов, энергетический интервал между молекулярными термами которых составляет всего 35 см⁻¹, позволяет считать, что ширина зоны кристалла *n*-дихлорбензола меньше, чем 2·35 см⁻¹. Аналогичная картина наблюдается в спектрах кристаллов *n*-хлорбромбензола с малой примесью *n*-дибромбензола. Расстояние между полосами раствора составляет 40 см⁻¹ (табл. 2), но усиления примесного поглощения не видно и в этом случае. Следовательно, ширина экситонной зоны кристалла *n*-хлорбромбензола примерно того же порядка, что и в кристалле *n*-дихлорбензола. В спектрах кристаллов *n*-дибромбензола поглощение примеси *n*-хлорбромбензола наблюдается с коротковолновой стороны на

Таблица 1

Положение максимумов чисто электронных полос поглощения смешанных кристаллов

<i>n</i> -Хлорбромбензол		<i>n</i> -Дихлорбензол		состав, %
состав, %	ν , см ⁻¹	ν , см ⁻¹	состав, %	
0	—	<i>b</i> 35650 <i>c</i> 35660		100%
1	<i>b</i> } <i>c</i> } 35615	<i>b</i> 35645 <i>c</i> 36655		99%
16	<i>b</i> 35605 <i>c</i> 35610	<i>b</i> 35645 <i>c</i> 35655		84%
27	<i>b</i> 35590 <i>c</i> 35610	<i>b</i> 35635 <i>c</i> 35645		73%
64	<i>b</i> 35555 <i>c</i> 3 35565	<i>b</i> 35620 <i>c</i> 35630		36%
77	<i>b</i> 35540 <i>c</i> 35550	<i>b</i> 35615 <i>c</i> 35525		23%
91	<i>b</i> 35510 <i>c</i> 35535	<i>b</i> } <i>c</i> } 35610		9%
100	<i>b</i> 35510 <i>c</i> 35520			0%

расстоянии 70 см⁻¹. Как следует из эксперимента, зона кристалла-растворителя не оказывает влияния на примесный переход и в этом случае, что свидетельствует о ее сравнительной узости. Действительно, согласно спектрам чистых кристаллов *n*-дибромбензола, ширина экситонной зоны равна приблизительно 20 см⁻¹.

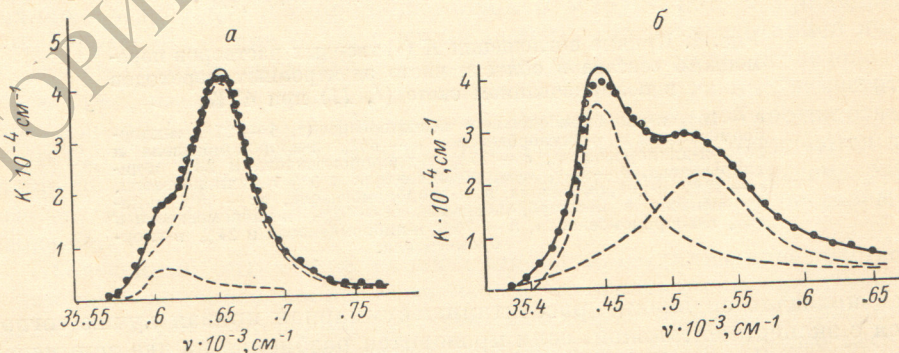


Рис. 2. Аппроксимация *b*-полос поглощения растворов.

a — 16% *n*-хлорбромбензола в *n*-дихлорбензоле, *b* — 52% *n*-дибромбензола и 48% *n*-хлорбромбензола.

Если сравнить рассчитанные спектральные кривые поглощения примеси и кристалла-растворителя с кривыми поглощения чистых кристаллов *n*-дихлор-, *n*-хлорбромбензолов, уменьшенными пропорционально концентрации, то оказывается, что первые характеризуются меньшим значением $K(\nu)$ в максимуме примерно вдвое, но большей величиной полуширин полос. Наличие узких собственных [1] и тем более примесных экситонных зон не дает возможности связать уширение и форму полос поглощения ра-

створов с экситонными эффектами. Исследованная слабая температурная зависимость полуширин полос растворов также противоречит предположению о существенном влиянии на уширение полос экситон-фононного вза-

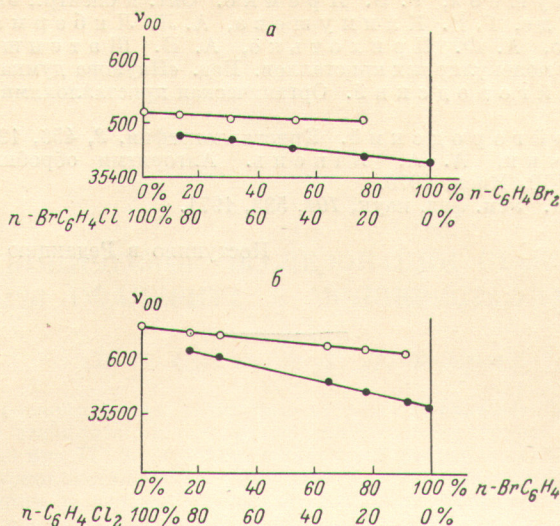


Рис. 3. Изменение центров тяжести полос поглощения твердых растворов (ν_{00} , см^{-1}) в зависимости от концентрации при 4°K .

a — система *n*-дибром-, *n*-хлорбромбензолов. Верхняя прямая для *n*-хлорбромбензола, нижняя — для *n*-дибромбензола; *b* — система *n*-дихлор-, *n*-хлорбромбензолов. Верхняя прямая — для *n*-дихлорбензола, нижняя для *n*-хлорбромбензола.

имодействия. С другой стороны, гауссова форма кривых характерна для неоднородно уширенных полос в случае неупорядоченных растворов. Как показывает анализ экспериментальных данных, уширение полос поглощения растворов обусловлено различием в статическом взаимодействии молекул *n*-галогидопроизводных бензола.

Как видно на рис. 3, наклон прямой зависимости положения полос поглощения *n*-хлорбромбензола с концентрацией для первой бинарной смеси (рис. 3, *a*) и *n*-дихлорбензола — для второй бинарной смеси (рис. 3, *b*) меньше, чем для других соответствующих компонент. Отсюда, по-видимому, можно сделать общий вывод о том, что молекулы претерпевают меньшие искажения в решетке, состоящей из более крупных молекул, чем наоборот. По спектрам можно сделать предположение о мо-

нотонном характере изменения параметров решетки твердых растворов с концентрацией. Для окончательного решения этого вопроса нами приняты рентгеноструктурные исследования смешанных кристаллов *n*-галогидопроизводных бензола.

Таблица 2

Частоты максимумов чисто электронных полос поглощения твердых растворов *n*-дибром-, *n*-хлорбромбензолов

состав, %	<i>n</i> -Дибромбензол		<i>n</i> -Хлорбромбензол		состав, %
	ν , см^{-1}		ν , см^{-1}		
0	—		<i>b</i> 35510 <i>c</i> 35520		} 100%
12%	<i>b</i> } <i>c</i> }	35475	<i>b</i> 35510 <i>c</i> 35520		
30%	<i>b</i> } <i>c</i> }	35470	<i>b</i> 35505 <i>c</i> 35510		} 70%
52%	<i>b</i> } <i>c</i> }	35455 35460	<i>b</i> 35500 <i>c</i> 35505		
76%	<i>b</i> } <i>c</i> }	35430 35435	<i>b</i> } <i>c</i> }	35505	} 24%
100%	<i>b</i> } <i>c</i> }	35425 35430		—	

Литература

- [1] Г. В. Климушева, Р. В. Яремко. Опт. и спектр., 31, 243, 1971.
- [2] Г. В. Климушева, Р. В. Яремко. Опт. и спектр., 32, 937, 1972.
- [3] В. Л. Броуде, Г. В. Климушева, А. Л. Либерман, М. И. Оноприенко, А. Ф. Прихотько, А. И. Шатенштейн. Спектры поглощения молекулярных кристаллов. Изд. «Наукова думка», Киев, 12, 1965.
- [4] А. И. Китайгородский. Органическая кристаллохимия. Изд. АН СССР, М., 1955.
- [5] А. И. Китайгородский. Кристаллография, 2, 456, 1957.
- [6] А. Т. Рудчик, А. А. Кіпень. Алгоритми обробки спектрів. Изд. ИФ АН УССР, Киев, 1970.
- [7] Е. Ф. Шека. Усп. физ. наук, 104, 593, 1971.

Поступило в Редакцию 9 ноября 1972 г.

ДЕПОЗИТОРИЙ ГТУ имени Ф. Скорини