1961 г. Май

T. LXXIV, вып. 1

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ И ИОНОВ В КРИСТАЛЛАХ *) (МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ)

Д. Мак-Клюр

содержание

1.	Введение	87
1 I.	Электронные состояния молекулярных кристал.юв	88
	1. Теория	89
	а) Задача о возмущениях	89
	б) Использование симметрии	- 90
	в) Уровни энергии	- 95
	r) Потенциал взаимодействия	96
	д) Вероятности переходов	98
	е) Вибрационно-электронные состояния	100
	ж) Влияние анизотропии на спектры	104
	з) Разделенные экситоны	104
	2. Экспериментальные исследования спектров молекулярных кристаллов	104
	2. Экспериментальные исследования спектров молекулярных кристаллов а) Ароматические углеводороды	104 105
	 2. Экспериментальные исследования спектров молекулярных кристаллов а) Ароматические углеводороды а) Ароматические углеводороды б) Другие молекулы а) Ароматические углеводороды 	104 105 114
	 2. Экспериментальные исследования спектров молекулярных кристаллов а) Ароматические углеводороды	$104 \\ 105 \\ 114 \\ 115$
	 2. Экспериментальные исследования спектров молекулярных кристаллов а) Ароматические углеводороды б) Другие молекулы в) Смешанные кристаллы г) Триплетные состояния 	104 105 114 115 115
	 2. Экспериментальные исследования спектров молекулярных кристаллов а) Ароматические углеводороды	104 105 114 115 115 115
	 2. Экспериментальные исследования спектров молекулярных кристаллов а) Ароматические углеводороды	104 105 114 115 115 116 116
	 2. Экспериментальные исследования спектров молекулярных кристаллов а) Ароматические углеводороды	104 105 114 115 115 115 116 116 117
	 2. Экспериментальные исследования спектров молекулярных кристаллов а) Ароматические углеводороды	104 105 114 115 115 115 116 116 116 117 119
	 2. Экспериментальные исследования спектров молекулярных кристаллов а) Ароматические углеводороды	104 105 114 115 115 116 116 116 117 119 120

1. ВВЕДЕНИЕ

Переходы с излучением кванта энергии порядка нескольких электронвольт названы оптическими переходами, чтобы отличать их от других электронных переходов, происходящих, например, в микроволновой или рентгеновской областях. Оптические спектры молекул и ионов в твердом состоянии обычно наблюдаются в области от нескольких тысяч до сотен тысяч волновых чисел. Цель настоящей статьи — показать, в какой мере оптические спектры были и могут быть интерпретированы, и раскрыть полезные сведения, которые они содержат. Полностью этот вопрос не будет освещен. Мы исключаем из рассмотрения так называемые ковалентносвязанные и металлические кристаллы, оставив только молекулярные и ионные. Отсюда и вытекаст название статьи.

Такое подразделение предмета имеет глубокое основание, а не только продиктовано удобством. Электронные состояния твердого тела могут

^{*)} Donald S. McClure, Electronic Spectra of Molecules and Ions in Crystals, part I. Molecular Crystals, Solid State Phys. 8, 1 (1959). Перевод Т. Н. Болотниковой.

рассматриваться теоретически с точки зрения любого из двух приближений нулевого порядка: модели Блоха и модели Гайтлера — Лондона, которые представляют соответственно полностью делокализованные или полностью локализованные электронные состояния. В соответствии с этими двумя моделями можно провести грубую классификацию электронных состояний, что обеспечивает лучшее описание; реальные системы заключены между этими крайними случаями. Молекулярные и ионные кристаллы обычно имеют низко лежащие возбужденные состояния, которые лучше всего описываются с помощью понятий о состояниях свободных молекул или ионов. Металлы и полупроводники лучше всего рассматривать, начиная с волновых функций свободного электрона.

Теоретическая часть этой главы ограничивается теорией, необходимой для интерпретации спектров и для получения из них необходимых эмпирических констант. Например, теория кристаллических полей достаточно детально развита для того, чтобы показать методы нахождения из спектров констант кристаллических полей; однако интерпретация этих констант — совсем другой вопрос и детально не обсуждается. Поэтому главное внимание уделяется рассмотрению вопроса с помощью теории групп, а также приближенной оценке ожидаемых значений.

Раздел, содержащий экспериментальные данные, введен для иллюстрации характера результатов, которые могут быть получены, и не является исчерпывающим обсуждением литературы. В следующем разделе приведен обзор теоретических и экспериментальных работ по молекулярным кристаллам. Теория спектров кристаллических полей и спектров переноса заряда, как и обзор экспериментальных работ по спектрам полей в кристаллах, спектрам, даваемым переносом заряда, и другим типам спектров, рассматриваются в т. 9 серии сб. Solid State Physics.

и. электронные состояния молекулярных кристаллов

Элементарные единицы молекулярного кристалла связаны слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, которые очень мало влияют на электронное состояние каждой молекулы. Типичными молекулярными кристаллами являются органические соединения, например, ароматические углеводороды, или неорганические соединения, такие, как VCl₄. Будем считать, что нам известны электронные спектры отдельных молекул, и в этом разделе обсудим спектральные эффекты, связанные с кристаллическим состоянием вещества.

Кристаллическое состояние вносит четыре существенных изменения в спектр: во-первых, общее смещение спектра в красную или фиолетовую сторону относительно невозмущенного положения (газообразное состояние); во-вторых, полное или частичное снятие вырождения электронного состояния молекул; в-третьих, нарушение правил отбора для свободной молекулы; наконец, увеличение числа линий по сравнению с количеством линий отдельной молекулы и обусловлено межмолекулярным резонансом. В этом разделе особенно подробно рассмотрены два последних эффекта.

Система ориентированных, но не взаимодействующих молекул («ориентированный газ») является первым приближением молекулярного кристалла. Пусть одна молекула в такой системе поднята в одно из своих возбужденных состояний. При переносе возбуждения к любой другой молекуле энергия системы N молекул не пзменится. Таким образом, в рассматриваемом гипотетическом кристалле с возбуждением одной молекулы связано N-кратное вырождение. В реальном кристалле молекулы взаимодействуют; на возбуждение одной из них реагируют другие, и со временем возбуждение может перейти с одной молекулы на другую. Образуются волны возбуждения с различными квазиимпульсами кристалла k, простирающиеся по всему кристаллу. Эти волны обладают различными энергиями, описываемыми функцией $E(\mathbf{k})$. Из принципа неопределенности следует, что среднее время жизни возбужденного состояния одной молекулы имеет порядок $\tau = (h/\Delta E)$, где ΔE — энергия взаимодействия между молекулами. В типичных случаях это время может лежать в интервале $10^{-10} - 10^{-13}$ сек. Таким путем снимается N-кратное вырождение.

Учет взаимодействия часто можно свести к учету диполь-дипольного взаимодействия между молекулами. Действительно, если одна из молекул возбуждается, ее диполь п е р е х о д а может взаимодействовать с диполем перехода соседней невозбужденной молекулы. В результате имеет место обмен возбуждениями. Возбуждение может распространяться по кристаллу, пока не превратится в тепло или не излучится.

В дальнейшем кратком изложении теории мы будем рассматривать простейшую модель решетки из закрепленных молекул, с помощью которой можно объяснить основные результаты. Используя эту модель, мы определим энергетические уровни, поляризационные свойства и вероятности переходов в кристаллах. В п. 3, е) мы рассмотрим роль молекулярных колебаний молекул и отметим эффекты, обусловленные колебаниями решетки. Из некоторых данных вытекает предположение о существовании в молекулярных кристаллах «захваченных» или «деформирующихся» экситонов; они не описываются моделью, используемой здесь. Эти данные будут приведены в п. 2; там же будут даны ссылки на теоретические работы по этому вопросу.

1. Теория

Первые квантовомеханические расчеты энергетических состояний молекулярных кристаллов были выполнены Френкелем^{1,2} и Пайерлсом³. Математическая сторона этих работ изложена Зейтцем⁴, а в работе Франка и Теллера⁵ можно найти хорошее полуколичественное обсуждение этих вопросов. Давыдов⁶ распространил теорию на случай, когда элементарная кристаллическая ячейка содержит несколько молекул, и применил ее к кристаллам ароматических углеводородов, для которых имеется большое число экспериментальных данных. Крэг⁷, Фокс и Шнепп⁸ дополнили и усовершенствовали эту теорию. Уинстон⁹ подвел под нее фундамент теории групп.

а) Задача о возмущениях. В задаче об обмене возбуждением совокупность невзаимодействующих молекул представляет невозмущенное состояние. Уровни энергии k-й молекулы описываются уравнением Шредингера

$$H_k \psi_k = E_k \psi_k, \tag{1,1}$$

а энергетические уровни системы даются соотношением

$$\left(\sum_{k} H_{k}\right) \prod_{k} \psi_{k} = \left(\sum_{k} E_{k}\right) \prod_{k} \psi_{k}.$$
(1,2)

Основное состояние есть $\Psi^0 = \prod_k \psi_k^0$; возбужденное состояние, в котором *m*-я молекула находится в *g*-возбужденном состоянии, имеет вид

$$\Psi_m^g = \psi_m^g \prod_{k \neq m} \psi_k^g. \tag{1,3}$$

В кристалле молекулы слабо взаимодействуют друг с другом, так что для описания уровней энергии новой системы достаточно добавить к уравнению Шредингера для невзаимодействующих молекул малый член $\Sigma_{m < n} V_{mn}$, где *m* и *n* нумеруют все молекулы в кристалле. Наличие нотенциала возмущения приводит к передаче локализованной ранее в одной молекуле энергии возбуждения к другой.

Волновые функции Ψ^q_m , соответствующие системе невзаимодействующих молекул, непригодны для описания состояний в реальных кристаллах по двум причинам: 1) они не удовлетворяют принципу Паули и 2) не являются собственными функциями V_{mn}. Первый недостаток может быть устранен, так как функции легко антисимметризовать. Каждая молекула имеет набор электронов; можно применить антисимметризующий оператор обмена некоторых электронов одной молекулы на электроны других молекул. Если волновая функция отдельной молекулы антисимметрична, то в пределах молекулы эта операция не нужна. Оператор V_{mn} можно рассматривать действующим лишь на те электроны, которые при данном возмущении находятся в молекулах т и п. Проблема антисимметризации и определения оператора взаимодействия была решена Моффитом ¹⁰. Поскольку спектры молекулярных кристаллов могут быть расшифрованы без детального рассмотрения электронного обмена, то подробности межмолекулярной антисимметризации можно не рассматривать и в соответствующие расчеты не включать.

Второй дефект волновых функций может быть устранен путем отыскания правильных линейных комбинаций волновых функций нулевого приближения. Это облегчается использованием свойств симметрии.

б) И с п о л ь з о в а н и е с и м м е т р и и. Потенциал $\sum_{m < n} V_{mn}$ обладает полной симметрией кристаллической решетки; другими словами, он принадлежит полносимметричному представлению пространственной группы. Поэтому волновые функции должны принадлежать представиениям пространственной группы симметрии. Для этого следует соответствующим образом комбинировать волновые функции Ψ_m^a , имеющие различные m.

Полное рассмотрение вопроса несколько длинно, но существенные результаты могут быть получены простым путем. В п. д) будет показано, что для волновых функций возбужденных состояний, куда разрешены переходы, приемлемо приближение, в котором все элементарные ячейки находятся в фазе. Поэтому можно ограничиться рассмотрением свойств симметрии лишь одной элементарной ячейки.

Вообще, в элементарной ячейке имеется несколько положений (узлов решетки) молекул, которые не связаны трансляцией. Мы будем обозначать их буквами a, b, c и т. д. Каждое положение можно характеризовать с помощью группы операций симметрии, т. е. собственных и несобственных вращений около этого положения, совмещающих кристалл сам с собой. Эта группа называется местной группой и всегда является одной из 32 кристаллографических точечных групп. Мы предположим, что все места ячейки a, b, c относятся к одной и той же местной группе. Распространение этого метода на кристаллы, имеющие неэквивалентные узлы, тривиально.

Узлы решетки связаны друг с другом операциями симметрии, преобразующими кристалл сам в себя. По причинам, которые станут ясными позднее, совокупность таких операций называется фактор-группой.

Фактор-группы изоморфны точечным группам. Для большинства случаев, интересных при рассмотрении молекулярных кристаллов, это группы, не имеющие вырожденных представлений, и вид всех их операций может быть легко представлен. Поскольку в элементарной ячейке имеется несколько эквивалентных положений, в уравнении (1,3) для основного и возбужденного состояний должен быть добавлен индекс ячейки и индекс положения молекулы. Волновые функции можно записать тогда следующим образом:

1) основное состояние:
$$\Psi^{0} = \prod_{k} \psi_{k}^{0}$$
,2) возбужденное состояние: $\Psi_{ma} = \psi_{ma}^{q} \prod' \psi_{k}^{0}$,

где штрих указывает на то, что k пробегает номера всех положений-узлов во всех ячейках, за исключением положения ma. Функции Ψ_{ma}^{g} и т. д. соответствуют состояниям с возбуждением, которое локализовано в одном узле отдельной элементарной ячейки (в данном случае ячейка m, положение a и т. д.), и с невозбужденными остальными молекулами.

Волновая функция состояния, в котором возбуждение распределено по всему кристаллу и в котором возбуждение во всех ячейках совпадает по фазе, имеет вид

$$\Phi_a^g = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m^N \Psi_{ma}^g.$$
(1,5)

Подобная функция может быть записана и для остальных положений молекул в кристалле. Эти функции являются просто суммой функций (1,4) по всем N ячейкам, разделенной на нормировочный фактор \sqrt{N} . Они называются одноместными экситонами (one-site exitons) и соответствуют возбуждению, распространяющемуся в кристалле по всем молекулам одного типа, т. е. расположенным в трансляционно эквивалентных положениях.

Волновая функция, имеющая физический смысл, получается путем комбинации одноместных экситонов. В данном случае мы можем ограничиться в своих рассуждениях лишь одной ячейкой, так как в методе, которым вводятся одноместные экситоны (1,5), используется трансляционная эквивалентность всех ячеек. Их можно комбинировать необходимым образом, используя операции симметрии фактор-группы. Тем не менее в обычно рассматриваемых случаях вырожденные представления отсутствуют и коэффициенты в правильных линейных комбинациях равны ± 1 . Это облегчает получение ортогональных линейных комбинаций. Должно быть t таких комбинаций для t функций (1,5), соответствующих t положениям в ячейке. При этом требуется учитывать дополнительный нормирующий фактор \sqrt{t} . Поведение получившейся комбинации относительно операций симметрии может быть определено в каждом конкретном случае.

В простом, но часто встречающемся случае на ячейку приходятся две молекулы. Функции фактор-группы представляют собой две следующие комбинации одноместных экситонов:

$$\Phi_{a}^{g} = \frac{1}{12} (\Phi_{a}^{g} + \Phi_{b}^{g}),
\Phi_{\beta}^{g} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{a}^{g} - \Phi_{b}^{g}).$$
(1,6)

Эти два состояния получаются из одного молекулярного состояния *g* лишь потому, что в элементарной ячейке кристалла имеются два неэквивалентных места. В п. в) мы найдем разность их энергий, а в п. д) — вероятности переходов в эти состояния из основных состояний. Мы можем предугадать результаты более общего обсуждения, описывая эти результаты в простом случае, а именно, когда переход в свободной молекуле разрешен. В этом случае момент перехода может быть представлен в виде вектора, определенно направленного относительно осей молекулы, и ему может быть приписан определенный дипольный момент.

Поляризация перехода в состояния α и β (уравнения (1,6)) может быть найдена, если взять сумму или разность векторов, указывающих направления переходов в молекуле для положений *a* и *b*. Разность энергий этих уровней может быть приближенно вычислена с помощью рассмотрения классического диполь-дипольного взаимодействия между этими молекулами, находящимися в ячейке в двух различных положениях. В конечном виде интервал энергии пропорционален μ^2/R^3 , где μ — момент перехода в молекуле, а R — расстояние между молекулами.

Соотношение между местной группой, фактор-группой и пространственной группой обсуждалось Уинстоном и Халфордом¹¹, Уинстоном⁹ и Костером¹². Приведем краткое изложение вопроса о применении теории к молекулярным кристаллам, основываясь на работе Уинстона⁹.

Полный набор операций симметрии кристалла включает собственные и несобственные вращения, плоскости скольжения и винтовые оси, которые переводят кристалл в эквивалентные положения, и трансляции, определяемые пространственной решеткой. Трансляции образуют подгруппу полной пространственной группы, а так как трансляции не преобразуют повороты друг в друга, они составляют инвариантную подгруппу. Совокупности подгрупп трансляций сами образуют группу, в которой элементами являются подгруппы трансляции. Это — фактор-группа. Она изоморфна точечной группе, но ее операции могут состоять и из винтовых осей и плоскостей скольжения (умноженных на трансляции). Наконец, любая точка решетки остается неизменной лишь при тождественной операции *E* пространственной группы. Полный набор операций пространственной группы, которые оставляют некоторую точку решетки неизменной, образует местную группу для данной точки решетки.

Конечный кристалл обладает $N_1N_2N_3$ трансляциями, где N_1 , N_2 и N_3 — числа элементарных ячеек в направлениях трех координатных осей. Если порядок фактор-группы равен H, то порядок конечной пространственной группы равен $HN_1N_2N_3$. Если в одной ячейке имеется tэквивалентных положений, можно показать, что порядок местной группы равен h=H/t.

Набор функций уравнения (1,4) может быть образован с помощью представлений вышеупомянутых групп, так что результирующие комбинации будут принадлежать представлениям пространственной группы. Молекулярная волновая функция, прежде всего, принадлежит представлению группы симметрии молекулы. Волновая функция той же молекулы в кристалле должна быть классифицирована соответственно представлениям местной группы. Корреляция представлений одной группы с представлениям местной группы. Корреляция представлений одной группы с представлениями другой — операция достаточно простая. Поэтому волновые функции в уравнении (1,4) можно классифицировать в соответствии с представлениями местной группы. Волновая функция ${}^{j}\Psi_{ma}^{g}$ принадлежит g-му молекулярному состоянию и *j*-му представлению местной группы.

Из волновых функций эквивалентно расположенных молекул можно образовать соответствующие одноместные экситоны. Они должны принадлежать представлению группы трансляций. При операции трансляции г решетки волновые функции умножаются на константу exp(2*лikr*), где k — вектор обратной решетки. Такие функции имеют вид

$${}^{j}\tilde{\Phi_{a}^{g}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m}^{N} \exp\left(2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r}_{ma}\right) {}^{j}\Psi_{ma}^{g},$$
 (1,7)

где суммирование производится по всем N ячейкам. ^jФ^g_a(k) принадлежит k-му представлению группы трансляции и *j*-му представлению местной группы.

Для общей волновой функции $\Phi_a^g(\mathbf{k})$ дальнейшая классификация невозможна, но для специальных значений \mathbf{k} , и в частности для $\mathbf{k} = 0$, возможна дополнительная классификация по симметрии. Как показано в первой части настоящего параграфа, при $\mathbf{k} = 0$ экситоны ${}^{j}\Phi_a^g(\mathbf{k})$ можно комбинировать так, чтобы они принадлежали представлению фактор-группы. Эти комбинации нельзя найти с помощью формального применения теории групп более простым путем, чем описанный выше.

Теория групп применяется также для определения числа и типов представлений фактор-группы, связанных с состояниями молекул в данной кристаллической структуре. Это в свою очередь позволяет решить вопросы о расщеплении молекулярных уровней в кристалле и о поляризации переходов в конечные состояния. Для решения этой задачи определим сначала приводимое представление фактор-группы ${}^{j}\Gamma^{f.g.}$ для одноместных экситонов, принадлежащих *j*-му представлению местной группы, и разложим его по неприводимым представлениям $\Gamma_{i}^{f.g.}$ фактор-группы.

Любая операция симметрии R фактор-группы, не связанная с положением a, должна переставлять местами молекулу в положении a и молекулу, находящуюся в каком-то другом положении внутри ячейки. Тогда при действии на ${}^{j}\Phi_{a}^{g}(0)$ R не изменяет характера приводимого представления. Если R принадлежит a-й местной группе, в характер ${}^{j}X^{j} \cdot g \cdot (R)$ приводимого представления фактор-группы включается характер $\chi_{s}^{s} \cdot g \cdot (R)$ a-й местной группы. Этот результат может быть записан так:

$${}^{j}X^{j\cdot g\cdot}(R) = \sum \delta_{a}(R) \chi_{j}^{s\cdot g\cdot}(R),$$

 $\delta_a = \begin{cases} 1, \ ecnu \ R \ принадлежит a-й местной группе, \\ 0 \ во всех остальных случанх. \end{cases}$

Суммирование производится по всем узлам в ячейке.

Разложение этого представления можно выполнить, как обычно, с помощью соотношений ортогональности для фактор-групп (f.g.). Число неприводимых представлений $\Gamma_i^{f.g.}$, содержащихся в приводимом, равно

$$^{j}n_{i} = \frac{1}{H} \sum_{R} \chi_{i}^{f \cdot g \cdot} (R)^{j} \mathbf{X}^{f \cdot g \cdot} (R).$$

Так как местная группа является подгруппой фактор-группы, то

$$\chi_{i}^{f \cdot g \cdot}(R) = \sum_{k} a_{ik} \chi_{k}^{s \cdot g \cdot}(R).$$

 a_{ik} можно найти в таблицах характеров для местной группы и факторгруппы. Если выражения для $\chi_i^{f.g.}(R)$ и ${}^{j}X^{f.g.}(R)$ подставить в выражение для ${}^{j}n_i$, получим:

$$n_i = a_{ij}.$$
 (1,8)

Этот простой результат означает, что число представлений $\Gamma_i^{f,g}$ среди всех представлений одноместных экситонов ${}^{j}\Phi_a^g(0)$, ${}^{j}\Phi_b^g(0)$ и т. д. равно числу j = X представлений местной группы, содержащихся в $\Gamma_i^{f,g}$.

В качестве примера применения этих результатов рассмотрим, следуя работе Фокса и Шнеппа⁸, кристалл бензола. Пространственной группой будет $P_{bca}(D_{2h}^{15})$. На одну ячейку приходится четыре молекулы, каждая из которых расположена в центре симметрии. Точечной группой моле-

кулы является D_{6h} , местной группой— C_i . Фактор-группа изоморфна точечной группе D_{2h} и отличается от нее тем, что каждой оси C_2 соответствует винтовая ось второго порядка, а каждой плоскости симметрии — плоскость скольжения. Действительно, каждый элемент фактор-группы есть набор этих пространственных операций, умноженных на трансляции. Таблицы их характеров одни и те же, и представления можно обозначать таким же образом.

Чтобы пояснить эти обозначения и для дальнейшего использования (в п. 2), в таблицах I и II приведены характеры точечных групп D_6 и

Таблица І

7 	Точечная группа $D_6(D_{6h} = D_6 \times i)$								
	E	2C6	2C3	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$			
$A_1 \\ A_2 \\ B_1 \\ B_2 \\ E_1 \\ E_2$	1 1 1 1 2 2	$ \begin{array}{c} 1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \end{array} $	$ \begin{array}{c c} 1 \\ 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \end{array} $	$ \begin{array}{c c} 1 \\ -1 \\ -1 \\ -2 \\ 2 \end{array} $	$ \begin{array}{c} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{array} $	$ \begin{array}{c} 1 \\ -1T_{z}(u)R_{z}(g) \\ -1 \\ 1 \\ 0 T_{x}, T_{y}(u) \\ 0 R_{x}, R_{y}(g) \end{array} $			

Та	б	л	и	ц	а	П
----	---	---	---	---	---	---

Точечная группа $D_2(D_{2h}=D_2\times i)$

	E	$C_2(z)$	(2 (y)	C ₂ (x)
$\begin{matrix} A\\ B_1\\ B_2\\ B_3\end{matrix}$	1 1 1 1	$\left \begin{array}{c}1\\1\\-1\\-1\end{array}\right $	1 1 1 - 1	$ \begin{array}{cccc} 1 & & \\ -1 & T_{2}(u), R_{2}(g) \\1 & T_{y}(u), R_{y}(g) \\ 1 & T_{x}(u), R_{x}(g) \end{array} $

Замечания к таблицам характеров. При операциях симметрии применяются следующие обозначения: E — тождественная операция; C_n — ось *n*-го порядка; C'_2 , C''_2 — оси второго порядка, перпендикулярные к главной оси; *i* — инверсия; σ_n — плоскость симметрии, нормальная к главной оси; σ_v — плоскость симметрии, содержащая главную ось.

Невырожденные представления обозначаются через A и B; A_1 , A_{19} и т. д. полносимметричны; A_2 , A_{29} и т. д. симметричны относительно главной оси; B_1 , B_2 и т. д. меняют знак относительно главной оси. Вырожденные представления обозначаются через E (двойное вырождение), T (тройное вырождение). g или u указывают на четность или нечетность по отнопению к инверсии. В этих таблицах, как и в следующих, указаны свойства преобразования некоторых важных компонент тензора. Трансляционные компоненты обозначаются через T_x и т. д.; поляризационные или квадрупольные компоненты: xx, x^2-y^2 и т. д.

 D_2 . Приводить полные группы D_{6h} и D_{2h} нет необходимости, так как они могут быть получены из D_6 и D_2 умножением на операцию инверсии. Полностью таблицы характеров приведены в книге Герцберга ¹³ «Инфракрасные и рамановские спектры». Обозначения, введенные Малликэном, общепризнаны в молекулярной физике и значительно более наглядны, чем обозначения Бете.

В таблице III сопоставлены представления группы D_{6h} молекулы с представлениями местной группы $C_{,,}$ а также представления фактор-

Таблица III

Сопоставление представлений точечной группы молекулы с представлениями местной группы и фактор-группы

Точечная группа молекулы D _{6h}	Местная группа С _г	Фактор-группа D _{2h}
$ \begin{array}{c} (A_{1g}, \ A_{2g} \ B_{1g}, \ B_{2g}) \\ (A_{1u}, \ A_{2\iota}, \ B_{1\iota}, \ B_{2\iota}) \\ (E_{1g}, \ E_{2d}) \\ (E_{1\iota_l}, \ E_{2\iota}) \end{array} $	$\begin{array}{c}A_{g}\\A_{\iota}\\2A_{g}\\2A_{\iota}\end{array}$	$\begin{array}{c} (A_{g}, \ B_{1g}, \ B_{2g}, \ B_{3g}) \\ (A_{u}, \ B_{1u}, \ B_{2 \ \iota}, \ B_{3u}) \\ 2 (A_{g}, \ B_{1g}, \ B_{2g}, \ B_{3g}) \\ 2 (A_{u}, \ B_{1u}, \ B_{2g}, \ B_{3g}) \end{array}$

грушцы D_{2h} с C_i ; отметим, что каждому невырожденному нечетному (четному) состоянию молекулы соответствуют четыре нечетных (четных) состояния фактор-группы. Из правил отбора для D_{2h} видно, что для основного состояния A_g разрешены переходы в состояния симметрип B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} соответственно вдоль осей x, y и z, однако в состояние A_u и во все g-состояния переходы запрещены. Это непосредственно следует из таблицы характеров для D_{2h} или из таблицы II. Таким образом, в молекуле бензола каждому невырожденному u-состоянию должны соответствовать три спектральные линии в кристалле и лишь одна — в спектре паров.

Для четырех молекул и четырех различных представлений можно найти четыре волновые функции фактор-группы, которые полностью определяются симметрией. Если обозначить четыре положения через a, b, c, d, то функции примут вид

$${}^{j}\Phi_{a}(0) = \frac{1}{2} ({}^{j}\Phi_{a}(0) + {}^{j}\Phi_{b}(0) + {}^{j}\Phi_{c}(0) + {}^{j}\Phi_{d}(0)),$$

$${}^{j}\Phi_{\beta}(0) = \frac{1}{2} ({}^{j}\Phi_{a}(0) - {}^{j}\Phi_{b}(0) + {}^{j}\Phi_{c}(0) - {}^{j}\Phi_{d}(0)),$$

$${}^{j}\Phi_{\gamma}(0) = \frac{1}{2} ({}^{j}\Phi_{a}(0) + {}^{j}\Phi_{b}(0) - {}^{j}\Phi_{c}(0) - {}^{j}\Phi_{d}(0)),$$

$${}^{j}\Phi_{\delta}(0) = \frac{1}{2} ({}^{j}\Phi_{a}(0) - {}^{j}\Phi_{b}(0) - {}^{j}\Phi_{c}(0) + {}^{j}\Phi_{d}(0)).$$

$$(1,9)$$

Функции ${}^{j}\Phi_{\alpha}$ и т. д. принадлежат четырем g- или четырем u-представлениям фактор-группы (j = g или u). Отдельное представление определяется свойствами преобразования возбужденного состояния молекулы. Индексы у вышеприведенных линейных комбинаций зависят, конечно, от обозначений, используемых для D_{2h} , и от выбора положительного направления молекулярных осей.

в) У ровни энергии. Теперь можно записать секулярное уравнение в самой простой форме, допускаемой теорией групп. В большинстве случаев одному состоянию молекулы соответствует лишь одно состояние данного представления фактор-группы, так что решать секулярное уравнение не нужно. С другой стороны, двум различным состояниям молекулы часто соответствуют состояния, принадлежащие одним и тем же представлениям фактор-группы. Такие состояния обычно так далеки друг от друга, что их взаимодействием либо можно пренебречь, либо его можно достаточно учесть с помощью теории возмущения второго порядка. Хотя влияние других состояний на энергию данного состояния невелико, оно может существенно сказаться на вероятностях и поляризациях переходов. Этот вопрос специально рассматривается в п. ж).

В случае, когда на одно представление фактор-группы приходится одно состояние, энергию *g*-го возбужденного состояния молекулы можно выразить в виде

$$E_g^a = E_g^0 + D_g + M_g^a, (1,10)$$

где D_g — член, описывающий смещение полосы, а M_g^{α} — «расщепление полосы» для α -го представления фактор-группы. Фокс и Шнепп⁸ приводят их в виде

$$D_{g} = \sum_{m} \sum_{\mu} \int \left(|\psi_{n\nu}^{g} \psi_{m\mu}^{0}|^{2} - |\psi_{n\nu}^{0} \psi_{m\mu}^{0}|^{2} V_{n\nu, \ m\mu} \, d\tau, \right)$$
(1,11)

$$M_{g}^{\mathfrak{a}}(\mathbf{k}) = \sum_{m} \sum_{\mu, \nu} (B_{\nu}^{\mathfrak{a}})^{*} B_{\mu}^{\mathfrak{a}} \exp\left[i\mathbf{k}\left(m-n\right)\right] \times \int (\psi_{n\nu}^{g}\psi_{m\mu}^{0})^{*} V_{n\nu, \ m\mu}\psi_{n\nu}^{0}\psi_{m\mu}^{g} d\tau.$$
(1.12)

Для $\mathbf{k} = 0$ выражение для $M_g^{\alpha}(\mathbf{k})$ может быть упрощено и сведено к

$$M_{g}^{a} = \sum_{m} \sum_{\mu, \nu} (B_{\nu}^{a})^{*} B_{\mu}^{a} I_{n\nu, m\mu,}^{g}$$
(1,12a)

где $I_{nv, m\mu}^g$ — интеграл в уравнении (1,12). Здесь nv — произвольно выбранная молекула в положении v *n*-й элементарной ячейки, B^{α} — коэффициенты линейной комбинации функций местной группы, принадлежащих α -й функции фактор-группы. Величина $V_{nv, m\mu}$ будет рассмотрена в дальнейшем.

Когда все молекулы имеют эквивалентное окружение, выражение для D не позволяет отличить одно представление фактор-группы от другого. Первый член D является энергисй электронного взаимодействия возбужденной и невозбужденной молекул; второй член представляет энергию связи кристалла в его основном состоянии, или его теплоту сублимации. M отражает структуру полос. Даже при $\mathbf{k} = 0$ он имеет различные значения для каждого представления фактор-группы. Таким образом, D просто характеризует смещение полосы, тогда как Mсвязано с расщеплением. Интеграл $I_{nv, m\mu}^g$ в выражении для Mсоответствует обмену возбуждением или резонансу между nv и $m\mu$ молекулами.

При детальном исследовании *M* оказывается, что лишь члены, соответствующие смещению полос, связаны с обменом возбуждением между трансляционно неэквивалентными молекулами. Другие обменные члены просто смещают центр тяжести полосы.

В часто встречающемся случае двух молекул в элементарной ячейке энергетический спектр в результате обмена возбуждением имеет вид

где D'_g дает смещение полос, включающее члены обмена возбуждением, а C_g — сумма всех энергий обмена между трансляционно неэквивалентными молекулами. Таким образом, молекулярный уровень E^0_g смещается и расщепляется, давая две линии. Эти две линии противоположно поляризованы, так как они принадлежат различным представлениям фактор-группы. Если поляризованный свет направлен перпендикулярно к кристаллической пластинке, одно состояние фактор-группы дает полосу поглощения, поляризованную параллельно одной из диэлектрических осей кристаллической пластинки, а второе — полосу, поляризованную вдоль другой диэлектрической оси.

г) Потенциал взаимодействия. Оператор $V_{nv,m\mu}$ в уравнениях (1,11) и (1,12) является суммой всех парных взаимодействий между электронами и ядром молекул nv и $m\mu$. Его матричные элементы для типичного молекулярного кристалла необходимо вычислять приближенно, так как иначе число членов было бы весьма велико. Прежде всего, в оптической области сильно возбуждается лишь часть электронов каждой молекулы, например π -электроны (п. 2, а)), рассмотрением которых можно ограничиться. Этот тип приближения обычно и используется при рассмотрении молекулярных систем. Во-вторых, по крайней мере для низших возбужденных состояний можно пренебречь обменными интегралами. В-третьих, приближение с помощью интегралов обмена возбуждения должно быть весьма эффективно. Наконец, при суммировании по кристаллу обычно необходимо ограничиваться небольшим конечным числом соседних молекул. Первые три из этих задач рассматривались ранее как в связи с расчетами дисперсионных сил, так и при анализе спектров «двойных молекул» — молекул, состоящих из двух слабо связанных идентичных частей. Для молекулярных кристаллов было проделано лишь несколько расчетов. Большинство работ посвящено первым двум приближениям; главные различия заключены в приближениях к интегралам.

Общее рассмотрение взаимодействия между двумя системами с помощью операторов плотности заряда проведено в работе Лонге-Хиггинса¹⁴.

Симпсон использовал монопольное приближение Лондона¹⁵ при исследовании бутадиена — «молекулярного кристалла», состоящего из двух молекул этилена¹⁶. Это приближение использовано также Хо и Хиршфельдером¹⁷ в расчете дисперсионных сил между молекулами; Дэвис и Каулсон¹⁸, решавшие аналогичную задачу, использовали метод молекулярных орбит и вычислили все интегралы. Во всех этих расчетах отдельно рассматривались л-электроны. Обменными интегралами пренебрегали. Лонге-Хиггинс и Мерелл включили обменные члены при расчете электронных состояний составных молекул и использовали вариант монопольного приближения для интегралов межмолекулярных взаимодействий¹⁹.

Удобным приближением для молекулярных кристаллов оказалось точечное мультипольное разложение. Давыдов⁶ и Крэг⁷ использовали диполь-дипольные члены при рассмотрении кристалла антрацена. В случае бензола первым неисчезающим членом в разложении является октуполь-октуполь. Он был вычислен для этого случая Фоксом и Шнеппом⁸.

Диполь-дипольный член потенциала может быть записан в виде

$$V_{mn} = -\frac{e^2}{r_{mn}^3} \sum_{i < j} (2z_{in} z_{jm} - x_{in} x_{jm} - y_{in} y_{jm}), \qquad (1,14)$$

где x_{in} , x_{jm} и т. д. — координаты *i*-го и *j*-го электронов соответственно в *n*-й и *m*-й молекулах. Суммирование проводится по всем электронам в каждой молекуле; индексы *n* и *m* представляют сразу и ячейку и положение молекулы в ней. Системы координат молекул выбраны так, чтобы их оси *z* совпадали, а оси *x* лежали в одной плоскости.

Резонансный интеграл I_{mn} превращается в

$$I_{mn}^{g} = -\frac{e^{2}}{r_{mn}^{3}} \left(\int \psi_{n}^{g} \sum_{i} r_{i} \psi_{n}^{0} d\tau_{n} \right)^{2} (2 \cos \theta_{m}^{z} \cos \theta_{n}^{z} - \cos \theta_{m}^{x} \cos \theta_{n}^{x} - \cos \theta_{m}^{y} \cos \theta_{n}^{y}), \qquad (1,15)$$

где интеграл в скобках является интегралом электрического момента \mathbf{p}_{g} (в см) для перехода $0 \longrightarrow g$ в произвольной молекуле *n*, а углы θ_{m}^{z} и т. д. определяют ориентацию электрического момента **p** в молекулах *m*, *n* относительно осей выбранной системы координат. Таким образом, факторгрупповое расщепление может быть выражено с помощью дипольного момента перехода молекулы путем комбинации равенств (1,12а) и (1,15). Для случая двух молекул в элементарной ячейке

$$2C_g = 2\sum_m I_{n_m}.$$
 (1,16)

Здесь индекс *m* относится ко всем молекулам, не эквивалентным *n*-й. 7 уфн. т. LXXIV, вып. 1

97

Величина электрического момента получается экспериментально из спектра поглощения вещества в растворе с помощью формулы²⁰

$$p^{2}(c_{\mathcal{M}}) = 3.97 \cdot 10^{-20} \int \varepsilon d\nu / \nu, \qquad (1,17)$$

в которой є — молярный коэффициент экстинкции, а интеграл берется но всей полосе поглощения, соответствующей интересующему нас переходу. Ориентацию р внутри молекулы можно определить из спектров кристалла или другим путем, так что обычно возможно провести сравнение между дипольным приближением и экспериментом.

В равенстве (1,16) сумма должна браться по всему кристаллу, однако в реальных вычислениях ее можно каким-нибудь образом ограничить. Фокс и Ятсив²¹, а также Крэг и Уолш²² рассмотрели этот вопрос для случая кристалла антрацена. С такой же задачей суммирования встретились Хеллер и Маркес²³ при вычислении экситонных состояний NaCl. В последнем случае предполагается, что взаимодействие ионов Cl⁻ имеет механизм диполь-дипольного обмена возбуждением. Эти авторы подчеркивают, что сумма не сходится для $\mathbf{k}=0$ в бесконечной решетке; однако при значениях \mathbf{k} , близких, но не равных нулю, имеет место сходимость.

В другой работе Фокс и Ятсив²⁴ рассмотрели влияние анизотропни (см. п. 1, ж)).

В случае, когда молекулярный переход не имеет дипольного момента, должен быть использован наибольший член в мультиполь-мультипольном разложении. В молекуле бензола первый синглет-синглетный переход $A_{1a} \longrightarrow B_{2a}$ запрещен для излучения электрического диполя. Действительно, фактически переход наблюдается только в результате вибрационно-электронного взаимодействия. Однако переход имеет октупольный момент. Хотя при октупольном переходе излучение невозможно из-за множителя $(a/\lambda)^3$ (где a — линейный размер молекулы, λ — длина волны света), однако благодаря октуполь-октупольному взаимодействию может осушествляться безызлучательный обмен энергией. Фокс и Шнепп показали. что энергия октуполь-октупольного взаимодействия дает правильный порядок величины расщепления состояния B_{2u} в бензоле⁸. Матричные элементы октуполей не могут быть вычислены по данным независимого эксперимента над свободной молекулой; они были вычислены с помощью волновых функций для бензола, полученных Гепперт-Мейер и Скларом²⁵. Это могло внести заметную ошибку. Следует также отметить, что, хотя потенциал октуполь-октупольного взаимодействия убывает как R^{-7} , молекулы бензола имеют линейные размеры, составляющие бо́льшую часть расстояния между центрами молекул, и поэтому не соответствуют достаточно хорошо точечным октуполям. При суммировании по октупольоктупольному потенциалу не возникает проблемы сходимости. Почти конечное значение достигается уже при суммировании лишь по ближайшим соседним молекулам.

д) Вероятности персходов. При рассмотрении перехода с дипольным излучением сохранение момента кристалла требует, чтобы

$$k' - k'' = n.$$
 (1,18)

Здесь k' и k" — волновые векторы возбужденного и основного состояний, а п — волновой вектор возбуждающего света⁴. Так как величина *п* обратна длине волны света, ее порядок в 10^{-3} раз меньше постоянной решетки, т. е. отсюда $\Delta k \cong 0$, как было установлено раньше (п. 1, б)).

Электрический дипольный момент участвует почти во всех электронных переходах молекулы или непосредственно (разрешенные переходы) или косвенно (запрещенные переходы) через возмущения. Возмущение в «запрещенном» переходе обусловлено колебаниями или полем кристалла. Оно смешивает разрешенные электронные состояния с состояниями, в которые переход запрещен.

Матричный элемент электрического дипольного момента для перехода из основного состояния в g-е возбужденное в а-представлении фактор-группы кристалла может быть записан⁸ в виде

$$\mathbf{P}_{g\alpha} = \int {}^{\boldsymbol{j}} \Phi^{\boldsymbol{g}}_{\alpha}(0) \sum_{s}^{Nt} r_{s} \Phi^{\boldsymbol{0}} \, d\boldsymbol{\tau} = \sqrt{N} \sum_{\mu=1}^{t} B^{\alpha}_{\mu} \mathbf{p}_{g\mu}, \qquad (1, 19)$$

где р_{ян} — матричный элемент электрического момента для отдельной молекулы в положении µ.

Если для свободной молекулы переход запрещен, все $\mathbf{p}_{g\mu} = 0$ и $\mathbf{P}_{g\alpha} = 0$. Однако в кристалле переход может иметь место в результате смещения различных молекулярных состояний, вызванного кристаллическим полем. В этом случае волновая функция ${}^{i}\Phi_{\alpha}^{g}$ должна быть исправлена с помощью приближения второго порядка:

$$({}^{j}\Phi^{g}_{\alpha})' = {}^{j}\Phi^{g}_{\alpha} + \sum_{h} C_{gh}{}^{j}\Phi^{h}_{\alpha}.$$

$$(1,20)$$

Здесь возмущающие состояния принадлежат тому же а-представлению фактор-группы, но иным молекулярным состояниям h. Коэффициент возмущения C_{ah} имеет вид ⁸

$$C_{gh} = (E_g - E_h)^{-1} \int {}^{j} \Phi^g_{\alpha} \sum_{n < m} V_{nm}{}^{j} \Phi_{\alpha} d\tau \qquad (1, 21)$$

и может быть сведен к сумме по всем матричным элементам, включающим пары взаимодействующих молекул. Выражение для электрического момента запрещенного перехода имеет вид

$$\mathbf{P}'_{g\alpha} = \sum_{h} C_{gh} \mathbf{P}_{h\alpha}, \tag{1,22}$$

где **Р**_{ha} — моменты дозволенных переходов.

Когда переход не запрещен, но слаб настолько, что взаимодействием с другими состояниями пренебречь нельзя, момент перехода дается суммой \mathbf{P}_{ga} и \mathbf{P}'_{ga} .

Выражение для интенсивности на одну молекулу в кристалле, содержащем Nt молекул, получается из квадрата выражений для моментов. Если интенсивность выражена через силу осциллятора²⁰, то для одномерного осциллятора получим:

$$f_{ga} = 3,27 \cdot 10^{11} \frac{|P_{ga}|^2 v_a (c_M^{-1})}{Nt}.$$
 (1,23)

Смысл составных частей формулы для интенсивности (1,23) и способ учета ориентаций молекул может быть понят на примере двух молекул в ячейке (t=2). Имеются два состояния α и β , соответствующие двум представлениям фактор-группы. Моменты кристаллов определяются векторным сложением моментов молекул в элементарной ячейке:

$$\mathbf{P}_{g\alpha} = \sqrt{\frac{N}{2}} (\mathbf{p}_{g\alpha} + \mathbf{p}_{qb}),$$

$$\mathbf{P}_{g\beta} = \sqrt{\frac{N}{2}} (\mathbf{p}_{g\alpha} - \mathbf{p}_{gb}).$$
(1,24)

Соответствующие интенсивности на одну молекулу равны

$$f_{qa} = 3,27 \cdot 10^{11} \cdot \frac{1}{2} \left(p_{ga}^2 + \mathbf{p}_{ga} \mathbf{p}_{gb} \right) \mathbf{v}_{a},$$

$$f_{g\beta} = 3,27 \cdot 10^{11} \cdot \frac{1}{2} \left(p_{ga}^2 - \mathbf{p}_{ga} \mathbf{p}_{ab} \right) \mathbf{v}_{\beta}.$$
(1,25)

Если в эксперименте параллельный пучок поляризованного света падает нормально на кристаллическую пластинку, то будут наблюдаться рассмотренные выше моменты, спроектированные на направления поляризаций в кристалле. Эти направления определяются главными диэлектрическими осями плоскости кристалла. В благоприятном случае в плоскости пластинки лежит ось симметрии и диэлектрическими осями являются ось симметрии и нормаль к ней. Они не зависят от частоты света, в то время как при отсутствии оси симметрии направления поляризации могут меняться с частотой. Чтобы найти экспериментальные значения электрических моментов, моменты, полученные из уравнения (1,24), нужно умножить на косинус угла между вектором момента и направлением диэлектрических осей. Интенсивности, наблюдаемые в данном направлении, задаются уравнениями (1,25), причем векторы моментов должны быть заменены соответствующими проекциями.

Влияние кристаллического поля во втором приближении (уравнение (1,22)) вызывает передачу интенсивности от сильных переходов к слабым. Для определения характера этого взаимодействия можно использовать измерения абсолютной интенсивности.

Величиной, которая более доступна для измерений и дает те же сведения, является степень поляризации. Это есть отношение наблюдаемых интенсивностей, поляризованных вдоль двух диэлектрических осей кристаллической пластинки, усредненное по какой-либо существенной части спектра, например, области полосы 0-0 или по всей электронновибрационной полосе. Из геометрии кристалла известно, каково должно быть это отношение для невзаимодействующих молекул. В таком кристалле, как антрацен, например, α -состояние первого возбужденного молекулярного состояния наблюдается в плоскости *ab* с поляризацией вдоль оси *a*, а β -состояние поляризовано вдоль оси *b*. В этом случае степень поляризации равна

$$\left(\frac{\mathbf{P}_{ga}a}{\mathbf{P}'_{g\beta}}\right)^2. \tag{1,26}$$

Крэг^{26, 27} показал, что для невзаимодействующих молекул при $P_{q\alpha}$ и $P_{q\beta}$, рассчитанных для первого перехода, степень поляризации составляет $1/_{7,8}$; если же принять в расчет вызванное кристаллическим полем смешение c более верхним, противоположно поляризованным состоянием, то степень поляризации равна $1/_{2,3}$. Наблюдаемое отношение $1/_{2}$ находится в хорошем соответствии с теорией. На этом примере хорошо видна чувствительность степени поляризации к смешению состояний под действием кристаллического поля.

е) В и б р а ц и о н н о-э л е к т р о н н ы е состоян и я. При электронном переходе в молекуле возбуждаются колебания. В результате этого типичный спектр обладает вибрационной структурой, область которой простирается на несколько тысяч волновых чисел. В спектрах паров при низких температурах эта структура расположена со стороны бо́лыших частот от линии, связанной с чисто электронным переходом. В спектрах паров малых молекул можно наблюдать ротационную структуру; для больших молекул это возможно при высоком разрешении. В кристалле ротационная структура заменена вибрационной структурой решетки, но молекулярные колебания обычно проявляются с мало измененными частотами.

1) Колебания решетки. Пайерлсом³ развита довольно подробная теория влияния колебаний решетки на сцектр. Он показал, что правила отбора $\Delta \mathbf{k} = 0$ для электронных переходов смягчаются до $\Delta (\mathbf{k} + \boldsymbol{\sigma}) = 0$ для переходов, в которых участвуют колебания решетки. Здесь о — волновой вектор фонона, т. е. колебания решетки, принадлежащего о-представлению группы трансляций. Вследствие этого правила отбора о может принимать широкую область значений, и даже при очень низких температурах, гле в основном состоянии поглощаются довольно узкие полосы энергии. могут допускаться переходы в верхние состояния со многими значениями к. А это может приводить к широким полосам поглощения даже при низких температурах. Уинстон установил⁹, что акустические колебания, в которых соседние молекулы более или менее находятся в фазе, относительно слабо нарушают правило отбора $\Delta \mathbf{k} = 0$ по сравнению с оптическими колебаниями высокой частоты. На спектр могут влиять лишь те колебания решетки, которые вызывают электронное взаимодействие между молекулами.

Канда и Цужикава²⁸ исследовали зависимость ширины полос и их смещений от температуры для многих вибронных (вибрационно-электронных) полос в спектре кристаллического бензола. Они проанализировали свои результаты на основе теории Пайерлса³ и обнаружили приблизительное соответствие с ней. Кажется, других экспериментальных исследований ширины полос спектров молекулярных кристаллов не предпринималось, хотя ряд выводов теории Пайерлса требует проверки.

2) Колебания молекул. Если силы взаимодействия между молекулами малы, кристаллическое состояние системы не влияет на энергию колебаний молекулы. Изучение инфракрасных спектров показало, что молекулы имеют одни и те же частоты колебаний с отклонениями ²⁹ в пределах 10— 20 см⁻¹ для газообразного, жидкого и твердого состояний вещества. Найдено, что частота данного молекулярного колебания остается практически постоянной ³⁰ при различном окружении молекулы в кристалле. Исследования этого вопроса в инфракрасной области показывают, что частоты основного состояния мало изменяются под влиянием окружения. В самом деле, это свойство группы атомов могло бы быть использовано для характеристики молекулы, когда эта группа обнаружена в кристалле.

Оказалось, что во всех исследовавшихся случаях окружение также мало влияло на молекулярные колебания в возбужденных электронных состояниях очень слабо взаимодействующих систем. Если электронная связь молекул мала, время жизни возбужденного состояния одной молекулы равно $\tau = h/\Delta E = 10^{-12}$ сек и более. Так как периоды молекулярных колебаний имеют порядок 10^{-13} сек, многие колебания затухают, прежде чем возбуждение перейдет на другую молекулу; колебания будут иметь ту же частоту, что и в возбужденной свободной молекуле.

В других случаях электронное взаимодействие столь сильно, что возбуждение не может оставаться локализованным в течение периода колебания, однако механическая связь все еще недостаточно сильна, чтобы возникла необходимость нового набора нормальных колебаний. Частота колебания должна приближаться к частоте электронно-невозбужденной молекулы, так как возбуждение распространяется по многим молекулам, и не может влиять на силовые постоянные так же сильно, как при локализованном возбуждении. В этом случае по принципу Франка — Кондона равновесные положения ядер в возбужденном и основном состояниях должны быть близки и колебания не должны сильно возбуждаться.

Эти рассуждения не противоречат экспериментальным ланным, хотя непосредственно этот вопрос изучался очень мало. В случае «кристалла из двух молекул», т. е. таких молекул, как дифенил (C₆H₅ - C₆H₅), дифенилметан (C₆H₅)-CH₂-(C₆H₅) и т. д., имеется ряд наблюдений, подтверждающих эти выводы³¹. Например, полносимметричная частота пульсаций бензольного кольца в первом возбужденном состоянии 928 см⁻¹ может быть идентифицирована во многих молекулах, имеющих связанные бензольные кольца. Когда кольца «изолированы» друг от друга группами — CH₂ или — CH₂ — CH₂ —, наблюдается нормальное пульсационное колебание 998 см⁻¹. Этот случай соответствует молекулярному кристаллу, в котором возбуждение распространяется медленно. Когда кольца связаны через группы — СН = СН –, как в молекуле стильбена (С. Н. – СН – =CH-C₂H_z), частота пульсационного колебания оказывается приблизительно равной среднему между частотами возбужденного и невозбужденного колец, а именно ³² 978 см⁻¹. Этот результат предполагает, что возбуждение распределяется по двум кольцам сразу и что при этом силовые постоянные отдельных колец уменьшаются слабее, чем когда возбуждение локализовано на одном кольце. Этот случай аналогичен сильно связанному молекулярному кристаллу.

Колебания могут оказывать существенное влияние на распространение энергии в кристалле. В определении интегралов $I_{nv, m\mu}$ (1,12), (1,12a) было предположено, что молекулярные волновые функции ψ_n^g и т. д. носят чисто электронный характер. Попробуем рассчитать энергию взаимодействия между двумя электронно-вибрационными состояниями. (В дальнейшем мы будем использовать термин «вибронный» вместо «электронновибрационный».) Молекулярные волновые функции будут выражаться в виде произведений электронной и вибрационной частей $\psi_{nv}^g X_n^{gv}$, где индекс v обозначает вибрационный уровень g-го электронного состояния. Результирующий интеграл представляет собой произведение первоначального интеграла I^g на квадрат интеграла перекрывания основного и возбужденного состояний в одной молекуле:

$$I^{gv} = I^g \left(\int X^{00} X^{gv} d\tau \right)^2 = I^g S_v^2.$$
 (1,27)

Таким образом, фактор-групповое расщепление уменьшается благодаря множителю S_v^2 . Он может быть вычислен по изменению интенсивности в молекулярном спектре. Интенсивность молекулярного электронного перехода является суммой вкладов отдельных вибронных переходов и должна быть пропорциональна полному моменту электронного перехода $|\mathbf{p}|^2$. По принципу Франка — Кондона $\Sigma S_v^2 = 1$, и, таким образом, S_v^2 — доля полной интенсивности в отдельном вибронном переходе. Фактор-групповое расщепление в каждой вибронной полосе, включая и безвибрационную полосу, должно, следовательно, быть пропорциональным интенсивности полосы в спектре, т. е. $S_v^2 |\mathbf{p}|^2$.

Крэг и Хоббинс²⁷ успешно использовали этот результат для объяснения спектра кристалла антрацена в области 3800 Å. Значения S²_v получались интегрированием коэффициента поглощения по отдельным электронновибрационным полосам спектра раствора с помощью уравнения (1,17).

Симпсон и Питерсон³³ установили, что расчеты фактор-группового расщепления с использованием моментов отдельных вибронных переходов pS_v правильны лишь в пределах слабых связей. Хотя этот метод и учитывает резонанс между двумя молекулами в данном вибронном состоянии, но в нем пренебрегается недиагональными элементами вибронного взаимодействия. Для определения слабого взаимодействия авторы используют критерий применимости теории возмущения первого порядка; энергия взаимодействия должна быть много меньше расстояний между вибрационными уровнями. Они показали также,что критерий слабой связи может быть записан в виде

$$\frac{2C}{\Delta} \ll 1, \tag{1,28}$$

где 2C — электронное фактор-групповое расщепление, которое может быть найдено, если вся интенсивность будет сосредоточена в одном молекулярном переходе, Δ — ширина всего электронного вибрационного спектра. Критерий сильной связи, выведенный Симпсоном и Питерсоном, таков:

$$\frac{2C}{\Delta} \gg 1. \tag{1,29}$$

Это неравенство справедливо в случае, когда электронная энергия передается по молекулам очень быстро и вибрационные уровни накладываются

на высшие, далеко отстоящие электронные уровни. Величина расщепления 2C в этих пределах зависит от квадрата полного момента электронного перехода p^2 .

Задача точного расчета спектра для промежуточного случая еще не решена. Дополнительно к учету электронной связи необходимо рассмотреть «механическую связь» между молекулами. Механическая связь приводит к новому набору нормальных колебаний и дальнейшему расщеплению в спектре. Некоторые эффекты промежуточной связи были обсуждены на примерах в работе³¹. Если для простоты пренебречь механическим взаимодействием, можно составить диаграмму перехода от слабой связи к сильной (рис. 1).

В левой части рис. 1 показаны уровни свободной молекулы и влияние на них слабой электронной связи. Отдельные вибронные уровни и смещаются и расщепляются. Смещение обусловлено членами M^{α} в (1,12a) для трансляционно эквивалентных молекул, а расщепление членами для неэквивалентных молекул. Предполагается, что для всех вибронных уровней электронного состояния термы, входящие в D, одни



Рис. 1. Фактор-групповое расщепление вибрационных уровней возбужденного электронного состояния молекулярного кристалла представлено как функция C — энергии электронной связи.

Слева — энергетические уровны колебания v в возбужденном состоянии. Расщепление, показанное слева, пропорционально интенсивности перехода, которая в свою очередь пропорциональна S²—квадрату интеграла перекрывания Франка — Кондона. Длина линии характеризует интенсивность перехода на данный уровень из основного состояния. Справа—случай сильной связи для двух различных электронных состояний с характеристическими колебаниями v⁽¹⁾ и v⁽²⁾. Учет «механической» связи должен приводить к раздвоенню всех энергетических уровней, что для простоты не изображено.

и те же. Как только электронное расщепление возрастет настолько, что становится сравнимым по величине с вибрационными интервалами, вибронные состояния перекрываются. Эта часть диаграммы не может быть нарисована точно. Некоторые из уровней взаимодействуют и смешиваются, но фактически не перекрываются. В правой части диаграммы показаны два электронных состояния с интервалом 2*C*, пропорциональным полному моменту электронного перехода. Вибрационные частоты $v^{(1)}$, $v^{(2)}$ для компонент состояния могут отличаться друг от друга и от частоты колебания v в свободной молекуле. Со стороны слабого поля длины линий, представляющих колебательные уровни, изображены различными, чтобы указать на различия в интенсивности. Так как расщепление и смещение пропорциональны интенсивности, последовательности колебательных частот окажутся нерегулярными, а смещение — меняющимся от одного уровня к другому.

Интерпретация Крэга и Хоббинса спектра поглощения кристалла антрацена в области 3800 Å, соответствующего первому синглет-синглетному электронному переходу, показывает, что это — случай слабой связи²⁷. Расщепление имеет порядок 30 см⁻¹. В интерпретации этих авторов очень сильного поглощения кристаллического антрацена в области 2500 Å предполагается случай сильной связи⁷. Компоненты расщепления разделены интервалом около 16 000 см⁻¹.

ж) В лияние анизотропии на спектры. Фокс и Ятсив²⁴ рассмотрели вопрос о влиянии на спектры формы и величины экситонного пакета. Экситонные состояния, в которые разрешены переходы, лежат в узкой зоне $\mathbf{k} = \mathbf{n}$ (уравнение (1.18)). Их энергия обычно зависит от направления, так как в анизотропном молекулярном кристалле диполь-дипольное взаимодействие зависит от направления. Поэтому начальные полосы спектров должны иметь различные энергии, зависящие от направления в кристалле электрического вектора возбуждающего света.

Эффекты такого рода, однако, еще не наблюдались. При некоторых условиях, например когда кристалл очень мал, они не должны проявляться. В этом случае ограничение величины диполь-дипольной суммы (1,14) размерами кристалла более существенно, чем влияние на суммирование но решетке множителя exp (ikr). Если границы экситонного пакета определяются последним множителем, энергия полосы зависит от суммы диполь-дипольных взаимодействий решетки и их анизотропии. В таком случае в спектрах возможно наблюдать предсказываемый эффект.

з) Разделенные экситоны. Мерелл³⁴, Лайонс³⁵ и Фокс³⁶ рассматривали экситоны, состоящие из дырки и электрона, на примере разделенных молекул. Интерес к таким экситонам возник из-за стремления объяснить фотопроводимость и полупроводниковые свойства кристаллов ароматических углеводородов. В типичных молекулярных кристаллах практически отсутствует перекрывание между «разделенными» и «молекулярными экситонами», рассмотренными в настоящей статье. Следовательно, переходы из основного состояния в «полосу проводимости» или на лежащие чуть ниже уровни разделенных экситонов не являются оптическими (или чрезвычайно слабы). Этим объясняется то, что состояния разделенных экситонов не обнаруживаются спектроскопическим путем. Однако они могут заселяться термически и в случае состояний проводимости вызывать наблюдаемые полупроводниковые явления. Безызлучательные переходы, сопровождающие оптическое возбуждение молекулярных экситонов, могут привести к заселению состояний проводимости и вызвать фотопроводимость. В статье Лайонса³⁵ раскрыты чрезвычайно интересные возможности выявления этих состояний и определения их энергий.

2. Экспериментальные исследования спектров молекулярных кристаллов

В 30-е годы несколько исследователей получили очень резкие спектры кристаллов бензола, нафталина и других ароматических углеводородов при температуре жидкого водорода^{37, 38}. Теоретическое значение результатов этого периода не было оценено экспериментаторами вплоть до 1948 г., когда Давыдов применил теорию Френкеля—Пайерлса к специфическому случаю антрацена и других кристаллов с подобной структурой⁶. В России и ранее проводились экспериментальные работы по исследованию кристаллов ароматических углеводородов, а впоследствии был выполнен ряд работ с целью проверки теории Давыдова.

Изучение спектров молекулярных кристаллов преследовало и другие цели. С тех пор как Хюккель показал (1930 г.), что свойства плоских молекул ароматических углеводородов могут быть поняты при рассмотрении одних «л-электронов», т. е. электронов, узловые плоскости орбит которых лежат в плоскости молекулы, ароматические соединения оказались излюбленными объектами для проверки квантово механических теорий возбуждения состояний. Майер и Склар²⁵ детально предсказали энергии и свойства симметрии возбужденных состояний простейшей из этих молекул — бензола C₆H₆. В своих очень подробных квантовомеханических расчетах они использовали лишь хорошо известные длины связей в молекуле и некоторые свойства атома углерода. Их работа усиленно проверялась другими и была улучшена⁴⁰ в течение последних двадцати лет. Экспериментальные исследования молекул стимулировались необходимостью знать свойства симметрии и другие наблюдаемые особенности возбужденных состояний для сравнения с теорией. Для части этих исследований были выбраны молекулярные кристаллы, так как определение симметрии возбужденного состояния требует определения направления поляризации момента перехода, связывающего основное и возбужденное состояния. Кристаллические структуры большинства из этих соединений допускают такое определение. Однако было обнаружено, что сначала необходимо выяснить, как влияют на молекулярный спектр явление обмена энергией и низкая симметрия кристаллического поля в месте расположения молекулы.

В результате подавляющее число сведений получено при изучении ароматических молекулярных кристаллов и очень немного — от всех остальных. Тем не менее эти результаты имеют существенное значение и делают возможным предсказание спектров других молекулярных кристаллов.

К настоящему времени нет такого спектра молекулярного кристалла, о котором можно сказать, что он понят полностью, но не имеет смысла обсуждать все трудности интерпретации этих спектров. С помощью теории, развитой в п. 1, могут быть поняты главные особенности. Для некоторых хорошо изученных кристаллов они будут приведены в последующих разделах.

а) А роматические углеводороды. Ароматические углеводороды представляют собой плоские молекулы, обычно состоящие из шестичленных циклов атомов углерода с периферийно присоединенными атомами водорода. Их возбужденные электронные состояния в настоящее время хорошо известны. Некоторые важные результаты теории и экспериментальных исследований изложены в статьях Кливенса и Платта⁴¹, Платта⁴², Моффита⁴³ и Паризера⁴⁴. В современной литературе по спектроскопии состояния молекул принято характеризовать заданием мультиплетности и симметрии. Например, хорошо известны состояния бензола (группа симметрии D_{ab}) в близком ультрафиолете: ${}^{3}B_{1u}$ (3,5998),

 ${}^{1}B_{2u}(4,71\ \vartheta e), {}^{1}B_{1u}(5,96\ \vartheta e)$ u ${}^{1}E_{1u}(6,76\ \vartheta e).$

Последнее состояние дважды вырождено в орбитальной части, первое трижды вырождено по спину, два других — не вырождены. Обозначение состояний часто неоднозначно. Например, в группе D_{eh} (см. таблицу I) представления B_{2u} и B_{1u} отличаются знаком характера матриц двух поворотов вокруг двух перпендикулярных осей второго порядка.

В этом случае неоднозначность устраняется требованием, чтобы B_{2u} обозначало волновую функцию, для которой линии пересечения узловых плоскостей с бензольным кольцом проходят через углеродные атомы, тогда как для состояния B_{1u} они проходят через связи С—С (рис. 2).



Рис. 2. Диаграммы энергетических уровней для пяти хорошо известных ароматических углеводородов.

Энергия дана в электрон-вольтах. Состояния характеризуются представлениями точечной группы симметрии молекулы. Длины горизонтальных линий определяют интенсивности переходов из основного состояния.

Это различие существенно в понимании разного фактор-группового расщепления этих состояний в кристалле бензола⁸.

В молекулах, таких как нафталин и антрацен, принадлежащих к точечной группе D_{2h} (см. таблицу II), в обозначении состояний существует тройная неоднозначность. Три оси второго порядка ничем не отличаются друг от друга, кроме обозначений координатных осей. Снова можно выделить ось, для которой узловая плоскость пересекает плоскость молекулы, или (что является более общим) выделить направление электрического дипольного момента перехода из основного состояния (${}^{1}A_{q}$) в возбужденное. Это направление перпендикулярно к узловой плоскости.

У всех ароматических углеводородов момент перехода в нижнее возбужденное состояние лежит в плоскости молекулы. Это — единственно изученные состояния в молекулярных кристаллах.

В результате высокой симметрии некоторые из переходов в этих молекулах запрещены или почти запрещены. Видно, например, что переход A_{1g} — B_{2u} в бензоле запрещен. Оператор момента перехода, лежащего в плоскости молекулы, принадлежит представлению E_{1u} , а оператор момента, не лежащего в плоскости, — представлению A_{2u} . Произведение $A_{1g} \cdot B_{2u} \cdot (A_{2u}$ или E_{1u}) не содержит представления A_{1g} , поэтому интеграл момента перехода должен быть равен нулю. Вопреки правилам отбора, в спектре паров проявляется часть перехода, так как гексагональная симметрия молекулы нарушается колебанием E_{2g} . Тогда симметрия вибронного состояния $B_{2u} \cdot E_{2q}$ есть E_{1u} . Переходы в это состояние разрешены и поляризованы в плоскости молекулы, так как $A_{1g} \cdot (B_{2u} \cdot E_{2q}) \cdot E_{1u}$ содержит представление A_{1g} . Формально в спектре могут проявляться все вибронные состояния, имеющие такую симметрию. Кристаллическое поле может изменять правила отбора различным образом и допускать другие переходы.

Современные данные о нижних возбужденных электронных состояниях ароматических углеводородов, которые рассматриваются в настоящей статье, приведены на рис. 2 в виде диаграммы энергетических уровней. Некоторые из сведений получены с помощью этой интерпретации спектров молекулярных кристаллов.

1) Бензол, С₆Н₆. Пригодные для спектроскопического исследования кристаллы бензола должны иметь толщину порядка микрона и меньше. Их можно получить замораживанием жидкости между двумя кварцевыми пластинками. Затем изображение кристаллической массы можно сфокусировать на щель спектрографа, выбрать и ориентировать участок, являющийся монокристаллом. Для разделения света, идущего от кристалла, на две противоположно поляризованные компоненты часто используется



Рис. 3. Схема прогрессий колебательных частот в спектрах кристалла и паров бензола.

Пунктиром указано положение отсутствующей полосы 0.---О в спектре паров. Для а-спектра приведены интервалы частот, измеренные Броуде и др.45. Для спектров а и с дано фактор-групповое расщепление

призма Волластона, так что одновременно можно сфотографировать два противоположным образом поляризованных спектра поглощения. Поляризованные спектры флуоресценции монокристалла можно фотографировать таким же способом, чтобы получить обе поляризации. Спектры, полученные при температурах 20° К и ниже, резки, и в них могут быть разрешены многие детали. Спектры, полученные при более высоких температурах, используются для определения средней степени поляризации по всему спектру.

Данные о неполяризованном спектре кристаллического бензола в близкой ультрафиолетовой части, измеренном при 20° К, были опубликованы Кроненбергером ³⁷. Поляризованный спектр монокристалла в области 2600 Å изучался Броуде и др. ^{45, 46}. Интерпретация этого спектра была дана Давыдовым⁴⁷. Позже Фокс и Шнепп ⁸ пересмотрели спектры на основе новых данных о кристаллической структуре и сравнили свои расчеты фактор-группового расщепления с наблюдаемыми значениями. На рис. 3 показан поляризованный спектр поглощения кристалла (переход 4,71 эс); там же для сравнения приведен спектр паров. Оба спектра значительно упрощены; приведены лишь несколько прогрессий полносимметричной частоты 923 см⁻¹. Однако приведенные линии определяют основные черты спектра.

В спектре паров бензола проявляется типичный запрещенный переход ⁴⁸. Отсутствует чисто электронный переход (полоса 0—0); основная часть спектра поглощения проявляется в результате искажения гексагональной симметрии бензольного скелета из-за возбуждения в свою очередь неполно симметричного колебания e_{2q} с частотой 528 см⁻¹.

Спектр кристалла бензола значительно отличается от спектра паров наличием в нем (хотя и слабой) прогрессии симметричного «пульсационного» колебания. Из рис. З видно, что если сместить спектр кристалла на 292 см⁻¹ в коротковолновую сторону, он хорошо совмещается со спектром паров. Тогда можно видеть, что новая прогрессия начинается там, где должна находиться полоса 0—0 в случае разрешенного перехода в парах. Данные, использованные в рис. З, взяты из измерений ⁴⁵ при 77° К. Частоты при 20° К, сообщенные в работе Броуде и др.⁴⁶, несколько выше частот при 77° К и более детально разрешены (автор настоящей статьи знаком с этой работой только по резюме).

Смещение на 292 см⁻¹ интерпретируется как сумма смещений полосы за счет D плюс малое смещение полосы, вносимое M. Проявление полосы 0—0 понятно, так как для молекулы бензола в кристалле местной симчетрией является C_i , а в этом окружении единственный элемент симметрии — инверсия. Интенсивность полосы 0—0 определяется коэффициентами возмущения (уравнения (1,21)). При этом и квадруполь-квадрупольные, и октуполь-дипольный члены оказываются существенными⁸. Основным возмущающим состоянием является ${}^{1}E_{1u}$ с энергией 6,76 эе.

В работе⁴⁶ наблюдалось расщепление полосы 0—0 в двух основных плоскостях *ab* и *ac*, но неизвестно, каким образом определялись кристаллические оси, так как мы имели возможность познакомиться лишь с кратким содержанием статьи. Цвердлинг и Халфорд⁴⁹ при исследовании инфракрасных спектров показали, что в кристаллах бензола наиболее развита плоскость *ac*. Значения частот для полосы 0—0 следующие: 37 803 см⁻¹

Таблица IV

Переходы в молекуле	Состояние фактор- группы	Представ- ление группы	Поляриза- ция	М			
$^{1}A_{1g} - ^{1}B_{2u}$ $^{1}A_{1g} - ^{1}B_{1u}$	α β γδ α β γδ	$B_{3u} \\ B_{2u} \\ B_{1u} \\ A_{1u} \\ B_{2u} \\ B_{3u} \\ A_{1u} \\ B_{1u} \\ B_{1u}$	с b Запрещен b Запрещен a	-7 +29 -29 +7 +180 -180 +360 -360			
*) Обозначения см в замечаниях к таблицам харак- теров I и II, стр. 94.							

Рассчитанное	расщепление	двух	электронных	состояний
крис	талла бензола	(Фокс	и Шнепп 8) *	[•])

(c), 37 839 см⁻¹ (a), 37 846 см⁻¹ (b). Порядок величины расщепления совпадает со значением для перехода $A_{1g} - B_{1u}$, вычисленным Фоксом и Шнепном⁸; в таблице IV приведены их результаты для переходов $A_{1g} - B_{2u}$ и $A_{1g} - B_{1u}$. Это совпадение подтверждает отнессние верхнего возбужденного состояния к симметрии B_{2u} ; однако рассчитанная схема расщепления не совпадает с экспериментальными результатами. Предсказан порядок a < c < b, а линии расположены в порядке c < a < b.

Вибрационные интервалы $923 cm^{-1}$ образуют прогрессию, начинающуюся с полосы 0—0, с расщеплением около $25 cm^{-1}$ (при 77° K); однако расщепление заметно меняется от одного члена прогрессии к другому (см рис. 3).

Наибольшее расщепление, 28 см⁻¹, наблюдается у второго, самого интенсивного члена: 38 702 см⁻¹ (а) и 38 730 см⁻¹ (с). У очень слабых полос (40 581 см⁻¹ (а) и 40 586 см⁻¹ (с)) расщепление составляет всего 5 см⁻¹. Эти факты согласуются с интерпретацией, основанной на критерии слабой связи, обсуждавшейся в п. 1, е). Было пока-

зано, что в пределах слабой межмолекулярной связи расщепление вибронного состояния в кристалле пропорционально интенсивности соответствующей полосы поглощения. Нерегулярность интервалов частот может являться результатом подобного эффекта, связанного со смещением термов M, которое в пределах слабой связи должно различаться от одного вибронного состояния к другому. Эти особенности спектра были рассмотрены лишь качественно.

Более сильные полосы в спектре кристалла проявляются в результате наложения кванта полносимметричного пульсационного колебания на дважды вырожденное колебание e_{2g} . Так как местная группа симметрии не содержит дважды вырожденных преставлений, то уровни должны расщепляться независимо от того, передается возбуждение между молекулами или нет. Распространение



Рис. 4. Проекции двух молекул в элементарной ячейке кристалла нафталина на плоскость *ab*.

возбуждения должно вызывать большее расщепление. По данным спектров, измеренных при 20° К, расщепление в местной группе симметрии имеет порядок 80 см⁻¹. Однако точные анализы спектра невозможны. Для этих уровней фактор-групповое расщепление составляет только от 2 до 10 см⁻¹. Столь малое значение может быть результатом интерференции между октуполем перехода и диполем, индуцированным за счет колебания e_{27} .

2) Нафталин, $C_{10}H_8$. Было ноказано, что первый синглет-синглетный переход этой молекулы имеет дипольный момент, направленный вдоль длинной молекулярной оси, тогда как момент второго перехода направлен вдоль короткой оси ^{50, 51} (см. рис. 2). Кристалл содержит по две молекулы в ячейке и принадлежит к пространственной группе C_{2h}^5 . Каждая молекула находится в центре инверсии этого кристалла, и в местной группе нет других элементов симметрии. Молекулы ориентированы своими длинными осями почти параллельно *с*-оси кристалла и короткими осями под углом 29,5° к оси *b* моноклинной симметрии⁵². В экспериментальных исследованиях ^{53, 54} спектра поглощения использовалась плоскость *ab*. На рис. 4 приведена проекция кристаллической структуры на плоскость *ab*. Факторгруппа кристалла — C_{2h} . Таблица характеров группы дана в таблице V.

Этот кристалл особенно интересен тем, что его первый переход хотя формально и разрешен, но очень слаб, поэтому является объектом для

Табл (см. пр	ица имеча	харак ания 1	Т теров к таб.	абл грул лицам	ица V ппы C _{2h} а I и II*))
	E	C2	σ _h	ı	
$\begin{array}{c} A_g \\ A_u \\ B_g \\ B_u \end{array}$	1 1 1 1		$ \begin{array}{c} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{array} $	$ \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix} $	$\begin{array}{c c} T_b \\ T_a, T_c \end{array}$

*) T_a , T_b , T_c относятся к трансляциям вдоль осей моноклинного кристалла. возмущений со стороны других состояний. Второй переход средней интенсивности имеет энергию лишь на 3000 см⁻¹ и выше. Кристаллическое поле смешивает эти два перехода и вызывает существенные изменения в этом спектре. Диаграмма электронных уровней энергии нафталина приведена на рис. 2.

Вместо сравнения спектров кристаллов и паров будет правильней и полезней сравнить спектр кристалла со спектром смешанного кристалла. В разведенном соответствующим образом растворе смешанного кристалла можно получить ориентированные, но невзапмодействующие молекулы. Такое срав-

нение было проделано⁵³ со спектром смешанного кристалла нафталина (0,1%) в дуроле (1,2,4,5-тетраметилбензоле $C_6H_2(CH_3)_4$). Дурол прозрачен в области первого и части второго электронных переходов нафталина. Молекулы нафталина ориентированы в кристалле дурола свонми короткими осями вдоль *c*'-оси (*c*' перпендикулярна к плоскости *ab*)



Рис. 5. Спектр поглощения нафталина в области перехода ${}^{-}A_{d} = {}^{-}B_{3u}(5, \sigma^{-}s_{d})$. Сверху вниз: *I* — смещанный кристалл в дуроле, полнризация вдоль с'-оси (короткой оси молекулы); *2* — чистый кристалл (толщина 0,5 мк), заметна верхняя компонента (31 642 см⁻¹) фактор-группового расщепления; *3* — чистый кристалл (голщина 0,5 мк), поляризация вдоль оси а; *4* — смещанный кристалл, b-поляризация (вдоль длинной оси молекулы), заметна полоса 0—0 (31 544 см⁻¹); *5* — а-спектр чистого кристалла (толщина 2 мк), заметна нижняя компонента фактор-группового расщепления — 31 476 см⁻¹.

моноклинного кристалла дурола. В надлежащим образом разрезанном смешанном кристалле поглощение вдоль короткой и длинной осей молекулы нафталина поляризовано по-разному. Спектры чистого и смешанного кристаллов сравниваются на рис. 5.

с'-спектр (поляризованный вдоль короткой оси) нафталина в смешанном кристалле полностью индуцирован колебаниями, т. е. полоса 0—0 отсутствует. Если его сместить в красную сторону на 10 *см*⁻¹ (что проделано на рис. 5), он будет соответствовать сильным полосам спектра тонкого монокристалла нафталина. Однако в *b*-спектре чистого кристалла, ноляризованном вдоль оси *b*, очень сильна компонента полосы 0-0. Другая компонента этой полосы в *a*-спектре сдвинута на 166 cm^{-1} в красную сторону. Таким образом, фактор-групповое расщепление составляет 166 cm^{-1} . Положение 0-0 полосы смешанного кристалла в спектре, поляризованном вдоль длинной оси молекулы, почти точно совпадает с положением компонент в спектре чистого кристалла. Таким образом, спектр смешанного кристалла позволяет легко идентифицировать особенности спектра чистого кристалла.

Эти результаты специфичны в некоторых отношениях. Для церехода $A_{1g}-B_{3u}$, поляризованного в группе D_{2h} вдоль длинной оси, верхняя компонента полосы 0—0 принадлежит представлению фактор-группы A_u , а нижняя — представлению B_u . По данным ориентации молекул рассчитано (уравнение (1,26)), что переход в состояние B_u должен быть в 4,2 раза интенсивнее перехода в состояние A_u . Однако из рис. 5 видно, что степень поляризации в полосе 0—0 имеет порядок 1 : 100 вместо 4,2 : 1. Было показано⁵³, что это изменение отношения интенсивности обусловлено смешением молекулярных состояний B_{3u} и B_{2u} под влиянием поля кристалла. Этот результат может быть объяснен значением коэффициента смешения (1,20) и (1,21)). Теоретическое рассмотрение коэффициента смешения показывает, что это значение вполне приемлемо⁵⁵.

Еще одной неожиданной особенностью спектра кристаллического нафталина является большая величина фактор-группового расщепления. Если в потенциале диполь-дипольного взаимодействия использовать наблюдаемый электрический момент перехода (0,2 Å), то расщепление должно быть меньше 20 см⁻¹. Если принять условия слабого взаимодействия, расщепление должно быть в 10 раз меньше, так как интенсивность полосы 0-0 составляет приблизительно лишь одну десятую часть полной интенсивности. Смешивание с близлежащим состоянием В₂₀₁ не может объяснить большое наблюдаемое значение. Однако механизм дипольдипольного взаимодействия в данном случае явно непригоден. Фокс и Ятсив 55 показали, что октуполь-октупольный терм много больше и может иметь порядок величины, достаточный для объяснения результата. Крэг и Уолш^{22,56} рассчитали диполь-дипольное взаимодействие для второго и третьего синглетных возбужденных состояний кристаллического нафталина и сравнили свои результаты с данными эксперимента. Эти состояния подобны первому и второму наблюдаемым состояниям антрацена.

3) Антрацен, C₁₄H₁₀. Крэг и Хоббинс в трех работах^{7, 26, 27} развили теорию и привели экспериментальные данные, позволяющие интерпретировать спектр кристаллического антрацена. Первые два перехода, наблюдаемые для молекулы антрацена, относятся к интенсивным дипольным переходам (см. рис. 2). Поэтому потенциал межмолекулярного взаимодействия был разложен в ряд по мультиполям и был использован только дипольный член. Интегралы были рассчитаны с помощью определенного экспериментально электрического момента рассматриваемого перехода. Единственным другим источником информации для вычисления интегралов является кристаллическая структура, определенная с большой точностью ⁵⁷. В результате стал возможен расчет спектра кристалла.

В свободной молекуле проявляется очень сильный переход (f=2,3) вблизи 2500 Å. Если этот переход поляризован вдоль длинной оси, то фактор-групповое расщепление должно быть очень велико, так как диполи переходов у двух смежных молекул либо параллельны, либо антипараллельны в двух состояниях фактор-группы. Однако короткие оси соседних молекул образуют между собой довольно большой угол, и для перехода, иоляризованного вдоль короткой оси, должно иметь место меньшее расщепление. Спектр кристалла вблизи 2500 À можно рассматривать как компоненту очень большого фактор-группового расщепления, порядка 16 000 см⁻¹, связанного с поляризацией перехода вдоль длинной осп. Этот пример соответствует случаю сильной связи (см. рис. 1).

Более слабый переход в области 3800 Å (f=0,1) представляет собой хороший пример слабой связи, когда расщепление полосы 0—0 и всех электронно-вибрационных полос приблизительно пропорционально их интенсивности. Показано, что малое расщепление связано с поляризацией перехода в молекуле вдоль короткой оси.

Как и в случае спектра бензола, в спектре антрацена у 3800 À наблюдается нерегулярность вибрационных интервалов. Крэг и Хоббинс почти количественно объяснили эту нерегулярность, учитывая различные вклады в смещение полосы для каждого вибронного состояния.

Экспериментальные работы Крэга выполнены при 77° К и выше. Сидмен ⁵⁸ изучал спектр при 4° К и не подтвердил фактор-группового расщепления вибронных состояний, обнаруженного Крэгом. Он нашел, что для *a*- и *b*-поляризаций максимумы полос поглощения совпадают в пределах ошибки измерений (±20 *см*⁻¹), обусловленной шириной полос.

Несоответствие между этими двумя результатами может быть частично объяснено с помощью результатов работы Броуде и др.⁵⁹, которую автор, к сожалению, видел только в резюме.Спектры нафталина и антрацена зависят от натяжений в кристаллах. Например, при наличии натяжений в кристалле антрацена начальная полоса 25 380 см⁻¹ расщепляется на две линии, разделенные интервалом в 20 см⁻¹.

Фергюсон и Шнейдер 60 проверили на воспроизводимость спектры 23 образцов кристаллов антрацена. Они обнаружили, что фактор-групповое расщепление чисто электронной полосы 25 350 см⁻¹ в некоторых кристаллах достигает 60 см⁻¹ и практически равно нулю в других, имеющих ту же толщину. Оказалось также, что хотя начальная а-полоса подчиняется закону Бэра (оптическая плотность пропорциональна толщине кристалла), b-полоса 25 100 см⁻¹ резко возрастает с толщиной в очень тонких кристаллах (0,2 мк) и очень медленно — в более толстых (от 1 до 4 мк). Авторы пришли к выводу, что b-полоса связана с поглощением молекул в поверхностном слое в 450 Å. Поэтому полоса 25 100 см⁻¹ интерпретировалась как b-компонента фактор-группового расщепления чисто электронного перехода поверхностных молекул. Эти результаты пока еще не сопоставлены с теорией поверхностных экситонов, недавно предложенной Селиваненко⁶¹. Теория предсказывает появление дополнительных полос, что явно наблюдается, но в работе⁶¹ нет никаких сведений ни относительно количественной стороны явлений, ни изменения правил отбора близ поверхности.

4) Фенантрен, $C_{14}H_{10}$. Структура кристалла фенантрена неизвестна, но она очень похожа на структуру антрацена. Переход вдоль короткой молекулярной оси должен характеризоваться относительно малым фактор-групповым расцеплением по сравнению с переходом вдоль длинной оси. На рис. 2 приведены идентифицированные возбужденные состояния. Слабый переход в области 3500 Å (рис. 6) поляризован вдоль длинной оси молекулы. Фактор-групповое расщепление безвибрационной (0-0) полосы составляет ⁶² 46 см⁻¹. Самая сильная вибрационная полоса 1378 см⁻¹ расщеплена на 16 см⁻¹, но ни для одной другой полосы расщепление не обнаруживается, следовательно, оно не более 10 см⁻¹. Это — другая слабо связанная система, для которой можно полагать, что расщепление вибронной полосы пропорционально ее интенсивности. Однако расщепление ние полосы 0-0 слишком велико по сравнению с расщеплением вибронной полосы 1378 см⁻¹. По-видимому, механизм расщепления, как и в кристалле нафталина, должен быть несколько иной, чем диполь-дипольное взаимодействие.

5) Ацеплеядилен, С₁₆Н₈. Сидмен ⁶³ обнаружил в этих кристаллах случай сильной связи. На рис. 2 приведены структура молекулы и положения некоторых возбужденных состояний. Электрический момент первого перехода молекулы (в области 5700 А) составляет приблизительно 0,5 А. При учете примерной геометрии кристалла и поляризации перехода ожидаемое расщепление должно составлять 2000 см⁻¹. Было найдено, что поглощение, поляризованное вдоль оси *a*, начинается с 17 670 см⁻¹, а вдоль оси *b* — с 19 560 см⁻¹. Это дает фактор-групповое расщепление



Рис. 6. Спектр поглощения кристалла фенантрена в области перехода ${}^{1}A_{1}$ — ${}^{1}A_{1}$ (3,54 ${}^{3}\theta$).

Два нижних спектра принадлежат кристаллу толщиной 1,4 мк; ясно видно фактор-групповое расщепление полосы 0-0 в 46 см⁻¹. Расщепление вибрационной полосы 1378 см составляет 16 см⁻¹, для других линий расщепление не обнаружено. На двух верхних кривых показаны добавочные линии, пронвляющиеся в длинноволновой области спектра тонких кристаллов.

в 1860 см⁻¹. Полная интерпретация спектра невозможна, так как точная кристаллическая структура неизвестна. Однако поляризационные измерения показывают, что ацеплеядилен должен иметь структуру, очень близкую к структуре его изомера — пирена.

6) Другие ароматические углеводороды. Кристаллический гексаметилбензол, $C_6(CH_3)_6$, изучался Броуде ⁶⁴, Нельсоном и Симпсоном ⁶⁴ и Шнеппом и Мак-Клюром ⁶⁶. При комнатной температуре модификация этого триклинного кристалла характеризуется наличием одной молекулы в ячейке, так что фактор-групповое расщепление должно отсутствовать. Шнепи и Мак-Клюр изучали также кристаллы дурола ⁶⁷, для которого не было обнаружено ожидаемого расщепления. Взаимодействие, как и в кристалле бензола, должно быть близко к слабому, и расчеты диполь-дипольного взаимодействия показывают, что расщепление возможно наблюдать лишь при большом разрешении (5 см⁻¹).

В своей работе по гексаметилбензолу Шнепп и Мак-Клюр сочли необходимым детально выяснить, в какой степени правила отбора для молекулярной симметрии D_{6h} могут изменяться в кристалле под влиянием окружения симметрии C_i . Было обнаружено, что часть спектра в ближнем ультрафиолете поляризована перпендикулярно к плоскости молекулы. В молекулах с симметрией D_{6h} такие переходы не разрешены, так как являются аналогом перехода ${}^{1}A_{1j} \rightarrow {}^{1}B_{2n}$ в бензоле. Правила отбора могут нарушаться либо из-за местной симметрии, либо из-за низкой симметрии метильных групп, которые обычно не участвуют в таких низколежащих

8 УФН, т. LXXIV, вып. 1

113

электронных переходах. После расчета октуполь-дипольных членов на расстоянии 20 А в матричном элементе $C(B_{2u}-A_{2u})$ (уравнение (1,21)) выяснилось, что местная симметрия не может быть причиной перпендикулярной поляризации перехода. Поэтому в данном случае причиной нарушений правил отбора должна быть метильная группа.

Аналогичное нарушение правил отбора обнаружил Шнепп в кристаллах гексахлорбензола и симметричного трихлорбензола. Расчеты показали, что в этом случае кристаллическое поле может смягчить правила отбора, однако предположение о небольшом искажении молекул в кристалле не подтверждается данными рентгеноструктурного анализа.

Результаты, относящиеся к ароматическим углеводородам, показывают, что фактор-групповое расщепление, ожидаемое в молекулярном кристалле, может быть оценено из диполь-дипольного взаимодействия. При расчетах в каждом частном случае необходимо использовать либо полный электронный момент, либо моменты отдельных вибронных полос. Случаи нафталина и фенантрена показывают, что со слабыми переходами могут быть связаны более высокие мультиполи. Если необходимы точные расчеты, должен быть использован более полный потенциал взаимодействия, чем тот, который дается монопольным приближением¹⁵.

б) Д ругие молекулы. Вайгль⁶⁸ изучал спектры поглощения микрокристаллических пленок катионов красителей и сравнивал их со спектрами растворов. В статье Вайгля дан обзор предшествовавших работ по этому вопросу. Он нашел, что сильные полосы кристалла более диффузные, чем в растворе, а в нескольких случаях имеют две компоненты на расстоянии 1500 см⁻¹. Они являются компонентами фактор-группового расщепления. В кристалле хлорида малахита зеленого наблюдаются три электронных перехода, только в первом из них имеет место расщепление. Первый переход поляризован в молекуле вдоль оси x, два других — вдоль оси y. Малое или нулевое расщепление двух переходов может быть объяснено тем, что оси y образуют между собой бо́льшие углы, а оси x — меньшие. Кроме того, два последних перехода слабее. Структура кристалла неизвестна.

Ряд исследований спектров монокристаллов был проведен главным образом для определения дипольного момента перехода, а не для изучения межмолекулярных сил. Легче всего исследовать кристаллы, характеризующиеся слабыми переходами, тогда используемые образцы могут быть толщиной в несколько микронов. При изучении сильных переходов необходима толщина кристалла не более 0,1 мк. При изучении слабых переходов фактор-групповое расщепление часто можно не принимать во внимание.

Сидмен и Мак-Клюр⁶⁹ изучали спектр кристаллического биацетила $(CH_3CO)_2$. При температурах 4 и 20° К резкость спектра оказалась вполне достаточной для анализа. Ни в одной наблюдавшейся начальной линии электронного спектра не обнаружено фактор-группового расщепления, так как электрические моменты всех переходов меньше 0,1 А. Фактор-групповому расщеплению подобен эффект, вызываемый обменом возмущения между двумя группами C=0 в молекуле. Для нескольких электронных состояний измерена величина этого обменного взаимодействия.

Родлоф ⁷⁰, Троуик и Эберхарт ⁷¹ и Сидмен ⁷² изучали спектры нитроионов в кристаллах (например, NaNO₂). Поляризация спектров монокристаллов позволила определить типы симметрии трех возбужденных состояний иона ^{71, 72}. Фактор-групповое расщепление не обнаружено. Родлоф и Сидмен, изучавшие влияние среды, обнаружили заметное различие в резкости и положении спектров в кристаллах различных нитритов. Спектр NaNO₂ более резок и сдвинут на 550 см⁻¹ в коротковолновую сторону по сравнению со спектром KNO₂. Сидмен установил, что высокая поляризуемость тяжелого иона K⁺ может приводить к более тесному взаимодействию с колебаниями решетки и, следовательно, к уширению спектра NO₂.

Опубликовано две работы по спектрам хинонов⁷³. Изучавшиеся переходы слабы, и кристаллическое состояние можно использовать лишь для получения ориентированных молекул.

в) Смешанные кристаллы. Другим типом экспериментов, в которых кристаллическое состояние использовалось только для получения ориентированных молекул, являются исследования спектров смешанных кристаллов ⁵⁰, ⁵¹, ⁷⁴, - ⁷⁶. Основной кристалл должен быть прозрачен в исследуемой области длин волн, а примесные молекулы должны иметь размеры, форму и химические свойства, близкие к таким же характеристикам молекул основного кристалла. Молекулы основного кристалла



Рис. 7. Флуоресценция нафталина в дуроле, поляризованная вдоль осей b и с' кристалла дурола.

Полоса 0-0 совпадает с b-поляризованной (полосой поглощения (см. рис. 5).

не могут быть совершенно инертными по отношению к примесям. Может оказаться, что в слабых переходах для положений низкой симметрии спектральные интенсивности отличаются от интенсивностей в свободных молекулах. В некоторых случаях такие возмущения настолько малы, что спектр подобен спектру свободной молекулы.

Спектр нафталина в дуроле в области перехода ${}^{1}A_{g}-B_{3u}$ (рис. 7) сравнивался со спектром паров ⁵⁰, и при этом было обнаружено большое сходство. Проявляется несколько слабых линий, запрещенных в спектре молекулы. Во втором переходе ${}^{1}A_{g}-{}^{1}B_{2u}$ проявляется несколько довольно сильных полос, не наблюдаемых в спектре паров ⁷⁷. В области второго электронного перехода более вероятно появление запрещенных вибронных переходов из-за близости к первому переходу в основном кристалле. Теоретически этот эффект был рассмотрен Рашбой ⁸⁶.

г) Триплетные состояния. Во всех рассмотренных выше экспериментальных работах изучались синглет-синглетные переходы. У большинства молекул нижнее возбужденное состояние является триплетным. Из-за правил отбора переходы в эти состояния очень слабы⁷⁸. Так как электрический дипольный переход очень слаб, фактор-групповое расщепление невелико и в обычных условиях не наблюдается ⁷⁹.

115

Д. МАК-КЛЮР

Фактор-групповое расщепление может стать существенным в спектрах эпинового электронного резонанса кристаллов, возбужденных до триплетного состояния.

Излучение из триплетных состояний наблюдать довольно легко, так как безызлучательные переходы с нижнего синглетного уровня приводят к большой заселенности нижних метастабильных триплетных уровней. Данные о триплет-синглетных спектрах излучения некоторых органических кристаллов имеются в работах Пестея⁸⁰ и Сидмена⁸¹.

3. Флоуресценция*)

Время жизни возбужденных электронных состояний имеет порядок 10^{-8} сек. В течение этого времени поглощенная энергия может перераспределиться по другим близлежащим электронным состояниям и, кроме того, может измениться геометрическая конфигурация кристалла. Недостаточно рассматривать лишь те электронные состояния, для которых $\mathbf{k} = 0$. Поэтому процесс флоуресценции несколько сложнее, чем поглощение, и будет обсужден отдельно.

Достаточно просты спектры флоуресценции в сильно разбавленной конденсированной среде, так как здесь отсутствует передача энергии между флуоресцирующими молекулами. Полезно сравнить эти простые системы с чистыми кристаллами; в следующем разделе приведены наиболее важные данные о флуоресценции.

a) Флуоресценция при отсутствии переноса энергии. Длительность возбужденного состояния сравнима со временем, необходимым для того, чтобы населенность вибрационных уровней соответствовала больцмановскому распределению. Таким образом, всегда можно считать, что в возбужденном состоянии молекул будет достигнуто термическое равновесие до акта излучения, если только не имеют места безызлучательные переходы. Кроме того, в конденсированной среде возбуждение на высокий электронный уровень сопровождается безызлучательным переходом в самое нижнее возбужденное состояние той же мультиплетности. При флуоресценции излучение происходит только с самого нижнего уровня, независимо от перехода при поглощении. В чистом кристалле неизвестны исключения из этого правила. Елинственным исключительным случаем, известным для смешанного кристалла, является излучение со второго возбужденного синглетного состояния азулена в кристалле нафталина⁷⁵. С нижнего синглетного состояния энергия может быть частично или полностью передана в нижнее триплетное состояние в результате безызлучательных процессов 78.

Начало спектров флуоресценции растворов в разведенном смешанном кристалле совпадает с 0—0-полосой поглощения. Это подтверждается в случаях нафталина в дуроле ^{50, 51}, антрацена в фенантрене ⁷⁴ и в некоторых других ^{75, 76}. Спектр флуоресценции обычно по своей структуре подобен спектру поглощения. На рис. 8 показан спектр флуоресценции нафталина в дуроле. С полосы 0—0 начинаются прогрессии частот полносимметричных колебаний. В пределах нескольких cm^{-1} полосы 0—0 поглощения и флуоресценции в спектрах нафталина в дуроле совпадают. В других спектрах тоже имеется совпадение 0—0-полос в пределах ошибки измерений. Эти факты совсем не являются неожиданными.

116

^{*)} Э. В. Шпольским с сотрудниками был предложен метод исследования спектров люминесценции и поглощения ароматических углеводородов в замороженных кристаллических растворах. В этих условиях удалось получить резкие квазилинейные сцектры не только конденсированных ароматических углеводородов, но и целого ряда сложных соединений (см., например, ⁹⁸). (Прим. nepeg.)

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ И ИОНОВ В КРИСТАЛЛАХ

117

б) Флуоресценция чистых кристаллов. Можно ожидать, что в чистом кристалле флуоресценция будет результатом излучения от компонент фактор-группового расщепления полосы 0—0. При низких температурах (4,20° К) излучение может происходить только с нижнего из этих двух уровней и будет наблюдаться лишь одна поляризация. Это частично соответствует наблюденному спектру нафталина ⁵³, где была обнаружена резкая а-поляризованная линия излучения у длинноволнового края а-поляризованной полосы поглощения (переход на уровень B_u). В спектре отсутствуют колебательные полосы, связанные с этой полосой, т. е. не обнаружено последовательностей интервалов частот



Рис. 8. Флуоресценция чистого кристалла нафталина, поляризованная вдоль оси b. Сплошной фон в правой части обусловлен рассеянием возбуждающего света ртутной лампы, на него наложены ртутные! линии 31962 и 32686 см⁻¹. Вибрационные прогрессии начинаются с линии 31062 см⁻¹. При данной поляризации отсутствует излучение с возбужденного состояния фактор-группы B₁ (31476 см⁻¹).

в длинноволновую сторону от полосы 0—0. Таким образом, эмиссионная полоса соответствует истинному экситонному излучению. Отсутствие прогрессий частот, связанных с этой полосой, есть следствие чрезвычайно делокализованного возбуждения верхнего кристаллического состояния. Возбуждение не может оставаться на одной молекуле в течение времени, достаточного для измерения силовых постоянных, и по существу все молекулы в экситонном пакете сохраняют механические свойства основного состояния. Принцип Франка—Кондона требует, чтобы за время перехода не возбуждались вибрационные уровни.

В других молекулярных кристаллах не обнаружена полоса экситонного излучения. Действительно, в нафталине лишь очень малая доля наблюдаемого излучения принадлежит к экситонному излучению. Из рис. 8 видно, что основной спектр флуоресценции *) начинается линией с частотой 31 062 см⁻¹, тогда как частота экситонной полосы—31 472 см⁻¹. В спектре поглощения полоса 31 062 см⁻¹ — слабая резкая линия, не комбинирующаяся с другими частотами. Однако в излучении эта линия сопровождается несколькими сотнями линий, разделенными хорошо известными интервалами.

^{*)} В работах М. Т. Шпака и Е. Ф. Шека ⁹⁹ было показано, что спектр люминесценции, приписывавшийся до сих пор кристаллическому нафталину, есть результат высвечивания примесей — β-метилнафталина, α-нафтола и др. Тщательная очистка исследуемых образцов приводит к значительному изменению спектра. (Прим. nepes.)

В кристаллах бензола и фенантрена имеются полосы излучения как будто такого же типа, что и полоса 31 062 см⁻¹ нафталина. Каждая из них совпадает со слабой полосой поглощения, образует последовательности частот в спектре кристалла и смещена на несколько сотен см⁻¹ в длинноволновую сторону от нижней компоненты фактор-группового расщепления. Слабые полосы поглощения кристаллического фенантрена показаны на верхней кривой рис. 6.

Шпонер и др.⁸² и Блейк с Мак-Клюром ⁸³ недавно обнаружили, что небольшая доля флуоресцентного излучения некоторых кристаллов ароматических углеводородов имеет время жизни порядка нескольких миллисекунд. Затухание излучения не экспоненциально и сильно зависит от температуры. Эти результаты могут быть объяснены процессом захвата. Возможно также, что увеличение времени жизни обусловлено медленным безызлучательным переходом на низколежащий флуоресцентный уровень, ибо длительная флуоресценция всегда происходит с нижнего уровня.

Другой поразительной особенностью флуоресценции молекулярных кристаллов является исчезновение переноса энергии при низких температурах. Лайонс и Уайт⁸⁴ обнаружили, что эффективность переноса энергии от основного кристалла антрацена к примеси нафтацена (1:10⁻⁵) высока при 77° К, но почти равна нулю при 4° К. Аналогичные наблюдения сообщаются для неорганических фосфоров, например в случае⁸⁵ переноса энергии от основного кристалла СаWO₄ к примеси Sm.

Все факты, изложенные в настоящем разделе, могут быть интерпретированы, если предположить, что свободный экситон, возникающий при поглощении (что детально описано в п. 1), до излучения превращается в захваченный или локализованный центр возбуждения кристалла^{1, 3, 5}. Эта локализация возникает в результате превращения кинетической энергии этого свободного экситона в энергию возмущения решетки; при этом образуется потенциальная яма, энергия которой может освободиться лишь при излучении или термическом возбуждении. С этой интерпретацией согласуются и низкая энергия флуоресцентного уровня, и процесс замедленного излучения, и «замораживание» процесса передачи энергии. Однако многие детали необходимо рассмотреть количественно. До сих пор теория и эксперимент не подтверждали друг друга достаточно полно. Наилучшая попытка была сделана Сидменом 58 для случая антрацена. Недавно появилась теоретическая статья 0 «деформирующихся» экситонах ⁸⁶.

Фергюсоном было обнаружено другое интересное явление⁸⁷. Он исследовал первый абсорбционный цереход в кристалле пирена в ближнем ультрафиолете и нашел фактор-групповое расщепление в 18 см⁻¹. Этот результат хорошо совпадает со значением расщепления, рассчитанным на основе диполь-дипольной суммы (уравнение (1,14)). Необычной особенностью этого кристалла является его флуоресценция. Начало поглощения ниже полосы люминесценции на 0,5 эв. Полоса флуоресценции широкая и бесструктурная, ее форма сильно зависит от температуры. Полоса очень похожа на полосу, обнаруженную Ферстером и Каспером⁸⁸ в растворах пирена и отнесенную ими к «резонансным димерам». Резонансный димер образуется, когда сблизившиеся возбужденная и невозбужденная молекулы связываются энергией резонансного обмена возбуждением. Эта энергия аналогична энергии, обусловленной фактор-групповым расщеплением (но только в растворе), и возможно, что в кристалле достижение максимальной резонансной стабилизации автоматически устанавливается конфигурацией димера. Это один из видов захваченного экситона. Фергюсон полагает, однако, что понижение энергии по сравнению с началом поглощения столь велико, что резонировать должны состояния переноса заряда, а не состояния, ответственные за первый электронный переход. Поглощение с переходом в такое состояние было бы очень слабо, так как волновые функции двух молекул перекрываются слабо; однако кулоновское взаимодействие может приводить к значительной химической стабильности. Лайонс³⁵ недавно предложил это состояние считать ответственным за фотопроводимость в молекулярных кристаллах.

Часто спектры флуоресценции молекулярных кристаллов различны для разных образцов. Фергюсон тщательно исследовал распределение интенсивности и поляризацию различных вибронных полос спектра флуоресценции антрацена⁸⁹ и обнаружил, что интенсивность и поляризация, особенно первой полосы, значительно меняются от кристалла к кристаллу. Так как коэффициент поглощения антрацена высок, энергия распространяется быстро и экситонный пакет охватывает довольно большой объем кристалла. Фергюсон предположил, что за наблюдаемый эффект ответственна либо поверхность кристалла, либо дефекты кристалла. Действительно, он обнаружил соответствие между толщиной кристалла и некоторыми характеристиками спектров поглощения и флуоресценции. Наблюдаемые особенности спектров нельзя объяснить просто реабсорбцией излучения, так как использовались очень тонкие кристаллы. Влияние дефектов, примесей и поверхностей кристаллов—обычное дело в явлениях твердого состояния; как и в других случаях, оно проявляется, как только в кристалле становится возможна миграция энергии на большие расстояния.

в) Миграция энергии в молекулярных кристаллах. Описанные выше явления подводят нас к вопросу о миграции энергии в молекулярных кристаллах. Для данного обзора эта проблема слишком велика. Здесь будет отмечено лишь несколько фактов, имеющих отношение к спектрам кристаллов. Важно отметить, что энергии взаимодействия, слишком малые для того, чтобы влиять на спектры, могут существенно влиять на межмолекулярный перенос энергии. Наименьшая энергия, обычно наблюдаемая как фактор-групповое расщепление или уширение линий в молекулярных спектрах, в твердых телах составляет около 1 см⁻¹. Это соответствует приблизительно 1000 актам передачи энергии между молекулами в течение времени жизни возбужденного состояния.

Доказательством существования миграции энергии являются результаты работ по сенсибилизированной флуоресценции, или флуоресценции, возбуждаемой в молекулах одного сорта при поглощении молекулами другого сорта.

Хорошо известным примером сенсибилизированной флуоресценции может служить смешанный кристалл антрацен-тетрацена (нафтацена). Липсетт и Деккер ⁹⁰ показали, что следы нафтацена С₁₆Н₁₂ (см. рис. 2) в кристаллическом антрацене флуоресцируют так же хорошо, как и антрацен. Отношение интенсивности флуоресценции этих соединений достигает единицы при концентрации нафталина, равной примерно 10⁻⁶ молей. Собственное поглощение нафтацена очень незначительно. В разбавленном жидком или твердом стеклообразных растворах передача энергии отсутствует, так что очевидно, что сенсибилизированная флуоресценция является результатом миграции экситона по решетке антрацена. Таким образом, в течение времени 10⁻⁸ сек возбуждение пробегает почти через миллион ячеек в кристалле антрацена. Подобным же образом авторы изучали некоторые другие смешанные кристаллы.

Несколько работ, посвященных этому вопросу, было выполнено недавно Вольфом⁹¹, который количественно показал, что перенос энергии не может осуществляться посредством излучения и реабсорбции света. При температуре около 100° К эффективность этого процесса на несколько порядков ниже, чем процесса безызлучательной передачи энергии в системе нафталин-+следы антрацена.

Безызлучательный переход может заключаться в переносе экситона или непосредственном взаимодействии между молекулами на бочьших расстояниях. Второй механизм должен быть диполь-дипольным процессом с дипольным моментом перехода, описанным в п. 2. Теория взаимодеиствия между отдаленными друг от друга молекулами в растворах была предложена Ферстером⁹² и Декстером⁹³. Критическои величиной в этон теории является расстояние между молекулами, которое необходимо, чтобы в среднем за время љизни возбуљденного состояния совершался один акт передачи энергии. Для сильных переходов это расстояние может быть порядка 50 А. Экспериментально этот механизм переноса энергии можно наблюдать на основе деполяризации флуоресценции твердых растворов⁹⁴ Механизм переноса экситонов может действовать лишь в случае, когда свет поглощается основным кристаллом. Дальнее взаимодействие можно отделить от передачи экситона, если использовать примесные молекулы, у которых первая полоса поглощения лежит с длинноволновои стороны от полосы основного кристалла.

Спектр флуоресценции основного кристалла изменяется в присутствии примесей. Это было показано Фергюсоном⁸⁹ на примере антрацена, содержащего примесь нафтацена, и Вольфом⁹¹ — на примере нафталина с примесью антрацена. Кроме того, Фергюсон показал, что чем тоныше кристалл, тем резче полосы флуоресценции. Вольф обнарудил, что спектр нафталина в присутствии примесей антрацена при 100° К резче, чем спектр чистого кристалла. Эти эффекты мало понятны Присутствие примесей нарушает процесс обмена энергией, что модет привести к выводам относительно полодения экситонного пакета и других деталей. Поэтому экспериментальные исс чедования в этом направлении заслудивают внимания *)

4. Заключение

Все экспериментальные работы по спектрам молекулярных криста 1 тов, выполненные с целью проверки теории, были опубликованы в последнее десятилетие. Для многих кристаллов было установлено на тичие фактор-группового расщепления, предсказанного Давыдовым в 1948 г Попытки интерпретировать фактор-групповое расщепление, так же как и другие особенности спектров, привели к детальному пониманию механизма передачи энергии в частных случаях, были выявлены некоторые новые проблемы. В настоящее время экспериментально и теоретически рассматриваются более частные вопросы, как, например, специфические воздействия оказываемые различными типами колебаний на энергию молекулярных взаимодействии, роль формы и по тожения эксптонного пакета, роль дефектов. Особенно следует отметить большое чис то русских работ по изучению экситонных спектров как органических, так и неорганических кристаллов.

В молекулярных кристаллах наиболее интересны экситоны, в случае которых предполагается наличие одновременно в одной и тои же молекуле и электрона и дырки. Очень интересно новое предположение о том, что «разделенные экситоны», в которых электрон и дырка находятся в различных молекулах, имеют энергии того же порядка.

^{*)} По исследованию спектров флуоресценции смешанных кристаллов и выясне нию роли примесей и дефектов решетки в механизации флуоресценции большая рабо та проделана А. Ф. Прихотько с сотрудниками. См, например, работу ¹⁰⁰ (Прим перев)

Экситонные спектры неорганических кристаллов часто рассматриваются как сильно делокализованные водородоподобные состояния; однако, вероятно, можно получить достаточно хорошие теоретические результаты с более локализованной моделью, как недавно предложил Жилич⁹⁶. Хеллер и Маркес²³ применили модель сильно локализованного экситона к галогенидам щелочных металлов и поэтому смогли использовать понятие момента перехода в отдельной кристаллической ячейке. Тот факт, что момент перехода может быть получен теоретически или экспериментально для кристаллической ячейки, а затем использован для расчета энергии взаимодействия, является важной особенностью связанного экситона. Вероятно, эта идея в будущих теоретических работах распространится на системы, в которых ячейки значительно перекрываются.

Проблемы, связанные с движением экситона и флуоресценцией, требуют значительно большей экспериментальной и теоретической работы. Длина диффузии экситонов в антрацене и нафталине по последним данным 97 составляет 0,10 и 0,20 мк соответственно. Это приблизительно соответствует результатам вычислений с помощью данных о сенсибилизированной флуоресценции (см. п. 3, в)). Если эти методы усовершенствовать, они могут быть применены к изучению взаимодействия экситонов с примесями, дислокациями, поверхностями и другими экситонами.

Молекулярные кристаллы интересны не только сами по себе, но и дают простую и удобную модель для изучения электронных явлений. Они могут быть использованы для определения основных параметров, таких, как величина и ориентация мультиполей перехода. Тип связи в кристалле может быть ионным или ван-дер-ваальсовским. Структура многих кристаллов определена, известно множество смешанных кристаллов. С помощью хроматографии можно получить кристаллы высокой чистоты, а монокристаллы могут быть выращены при низких температурах из расплава или раствора.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Я. И. Френкель, Phys. Rev. 37, 17, 1276 (1931).
 Я. И. Френкель, Phys. Z. Sowjetunion 9, 158 (1936).
 R. Peierls, Ann. der Phys. (5) 13, 905 (1932).
 F. Seitz, Modern Theory of Solids, McGraw-Hill Comp., New York 1940, crp. 414) Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, М., Гостехиздал, 1948).

- стр. 414) Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, М., Гостемиздал, 1948).
 5. J. Franck and E. Teller, J. Chem. Phys. 6, 861 (1938).
 6. А. С. Давыдов, ЖЭТФ 18, 210 (1948).
 7. D. P. Craig and P. C. Hobbins, J. Chem. Soc. 539 (1955).
 8. D. Fox and O. Schnepp, J. Chem. Phys. 23, 767 (1955).
 9. H. Winston, J. Chem. Phys. 19, 456 (1951).
 10. W. Moffitt, Proc. Roy. Soc. (London) A210, 245 (1951).
 11. H. Winston and R. S. Halford, J. Chem. Phys. 17, 607 (1949).
 12. G. E. Koster, Solid State Phys. 5, 173 (1957).
 13. G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra, Van Nostrand, New York, 1945; см. также E. B. Wilson, J. C. Decius and P. L. Cross, Molecular Vibrations, McGraw-Hill Comp., New York, 1955.
 44. H. C. Longuet-Hilggins, Proc. Roy. Soc. (London) A235, 537 (1956).

- 44. H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. (London) A235, 537 (1956).
 15. F. London, J. Phys. Chem. 46, 305 (1942).
 16. W. T. Simpson, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5363 (1951).
 17. E. F. Haugh, J. O. Hirshfelder, J. Chem. Phys. 23, 1778 (1955).
 18. C. S. Coulson, P. L. Davies, Trans. Far. Soc. 48, 777 (1952).
 19. H. C. Longuett-Higgins, J. N. Murrell, Proc. Phys. Soc. (London) A68, 604 (1955). A68, 601 (1955).

- R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. 7, 14, 20 (1939).
 D. Fox, S. Yatsiv, J. Chem. Phys. 24, 1103 (1956).
 D. P. Craig, J. R. Walsh, J. Chem. Phys. 25, 588 (1956); J. Chem. Soc., 1613 (1958).
- 23. W. R. Heller, A. Marcus, Phys. Rev. 84, 809 (1951).
 24. D. Fox, S. Yatsiv, Phys. Rev. 108, 938 (1957).

- 25. M. Goeppert-Mayer, A. L. Sclar, J. Chem. Phys. 6, 645 (1938).

- 26. D. P. Craig, J. Chem. Soc., 2302 (1955).
 27. D. P. Craig, P. C. Hobbins, J. Chem. Soc., 2309 (1950).
 28. E. Kanda, I. Tsujikawa, Sci. Repts. Research Inst. Tohoku Univ. A2, 1 (1950).
- 29. R. Karplus, R.S. Halford, J. Chem. Phys. 18, 910 (1965); R. D. Mair, D. F. Horminy, там же 17, 1236 (1949); S. Zwerdling, R. S. Halford, там же 23, 2221 (1955).
 30. R. Newman, R. S. Halford, J. Chem. Phys. 18, 1291 (1950).
 34. D. S. Machine, Consol. J. Chem. 26, 50 (4058).
- 31. D. S. McClure, Canad. J. Chem. 36, 59 (1958).

- 32. R. Dyck, D.S. McClure, J. Chem. Phys., будет опубликовано.
 33. W.T. Simpson, D.L. Peterson, J. Chem. Phys. 26, 588 (1957).
 34. J. N. Murrell, Symposium on Structure and Reactivity of Electronically Excited Species, University of Ottawa, Canada, Sept. 1957.
- 35. L. E. Lyons, J. Chem. Soc., 5001 (1957).
- 36. D. Fox, предварительное сообщение.
- 37. А. Кгопепberger, Z. Phys. 63, 494 (1930).
 38. И. В. Обреимов, А. Ф. Прихотько, Phys. Z. Sowjetunion 9, 48 (1936).
 39. Е. Huckel, Z. Phys. 60, 423 (1930).
 40. R. Parr, F. Ellison, Ann. Rev. Phys. Chem. 6, 171 (1955).
 41. H. B. Klevens, J. R. Platt, J. Chem. Phys. 17, 470 (1949).
 42. J. R. Platt, J. Chem. Phys. 22, 484 (1949).
 43. W. Moffitt, L. Chem. Phys. 22, 484 (1949).

- 43. W. Moffitt, J. Chem. Phys. 22, 320 (1954).
- 44. R. Pariser, J. Chem. Phys. 24, 250 (1956). 45. В. Л. Броуде, В. С. Медведев, А. Ф. Прихотько, ЖЭТФ 21, 665 (1951). 46. В. Л. Броуде,
- ооб (1951).
 46. В. Л. Броуде, В. С. Медведев, А. Ф. Прихотько, Оптика и спектроскопия 2, 317 (1957).
 47. А. С. Давыдов, ЖЭТФ 21, 673 (1951).
 48. F. M. Garforth, C. K. Ingolol, J. Chem. Soc. 417, 427, 433, 440 (1948).
 49. S. Zwerdling, R. S. Halfird, J. Chem. Phys. 23, 2215 (1955).
 50. D. S. McClure, J. Chem. Phys. 22, 1668 (1954).
 51. D. S. McClure, J. Chem. Phys. 24, 1 (1956).
 52. S. C. Abrabame, L. M. Bobertson, J. G. White, Acta Crust 2, 233.

- 52. S. C. Abrahams, J. M. Robertson, J. G. White, Acta Cryst. 2, 233, 238 (1949).
- 53. D. S. McClure, O. Schnepp, J. Chem. Phys. 23, 1575 (1955). 54. А. Ф. Прихотько, ЖЭТФ 19, 383 (1949). 55. D. Fox, S. Yatsiv, будет опубликовано.

- 56. D. P. Craig, J. R. Walsh, J. Chem. Phys. 24, 471 (1956).
 57. V. C. Sinclair, A. M. Mathieson, J. M. Robertson, Acta Cryst. 3, 251 (1949).
- 58. J. Sidman, Phys. Rev. 102, 96 (1956).
 59. В. Л. Броуде, О. С. Пахомова, А. Ф. Прихотько, Онтика и спектроскопия 2, 327 (1957).
- 60. J. Fergusson, W. G. Schneider, J. Chem. Phys. 28, 761 (1958).
- 61. А. С. Селиваненко, ЖЭТФ 32, 75 (1957). 62. D. S. McClure, J. Chem. Phys. 25, 481 (1956). 63. J. Sidman, J. Amer. Chem. Soc. 78, 4217 (1956).

- 63. J. Sidman, J. Amer. Chem. Soc. 78, 4217 (1956).
 64. В. Л. Броуде, ЖЭТФ 22, 600 (1952).
 65. R. C. Nelson, W. T. Simpson, J. Chem. Phys. 23, 1146 (1955).
 66. O. Schnepp, D. S. McClure, J. Chem. Phys. 26, 83 (1957).
 67. O. Schnepp, J. S. McClure, J. Chem. Phys. (1959) (в печати).
 67. O. Schnepp, J. Chem. Phys. (1959) (в печати).
 68. J. Weigl, J. Chem. Phys. 24, 364 (1956).
 69. J. Sidman, D. S. McClure, J. Amer. Chem. Soc. 77, 6461 (1955).
 70. G. Rodloff, Z. Phys. 91, 511 (1934).
 71. W. D. Trawick, W. H. Eberhardt, J. Chem. Phys. 22, 1462 (1954).
 72. J. Sidman, J. Amer. Chem. Soc. 79, 2669, 2675 (1957).
 73. J. Sidman, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2363, 4567 (1956).
 74. J. Sidman, D. S. McClure, J. Chem. Phys. 24, 757 (1956).
 75. J. Sidman, J. Chem. Phys. 25, 112 (1956).
 77. H. Sponer, C. D. Cooper, J. Chem. Phys. 23, 646 (1955); D. S. McClure, neony6ликованные результаты. неопубликованные результаты.

 - 78. D. S. McClure, J. Chem. Phys. 17, 905 (1949).
 79. R. E. Merrifeld, J. Chem. Phys. 23, 402 (1955).
 80. P. Pesteil, M. Barbaron, J. phys. et radium 15, 92 (1952).
 81. J. Sidman, J. Chem. Phys. 25, 229 (1956).

- 82. H. Sponer, Y. Kanda, L. A. Blackwell, J. Chem. Phys 29, 721 (1958).
- (1958).
 83. N. Blake, D.S. McClure, J. Chem. Phys. 29, 722 (1958).
 84. L.E. Lyons, J.W. White, J. Chem. Phys. 29, 447 (1958).
 85. C. C. Klick, J. H. Schulman, Solid State Phys. 5, 97 (1957).
 86. Э.И. Рашба, Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 37 (1957).
 87. J. Ferguson, J. Chem. Phys. 28, 765 (1958).
 88. T. Foerster, K. Kasper, Z. Electrochem. 59, 976 (1955).
 80. L. Forguson, Supervision on Supervision and Sup

- 89. J. Ferguson, будет опубликовано.
 90. F. Lipsett, A. Dekker, Canad. J. Phys. 30, 165 (1951).
 91. H. C. Wolf, Z. Phys. 145, 116 (1956).
 92. T. Foerster, Ann. der Phys. (6) 2, 55 (1948).
 93. D. L. Dexter, J. Chem. Phys. 21, 836 (1953).
 94. H. W. Ochward, and B. C. Paramara, and A. D. Phys. 1989.

- 94. П. П. Феофилов, В. Свешников, J. Phys. USSR 3, 493 (1940).

- 94. П. П. Феофилов, В. Свешников, J. Phys. USSR 3, 493 (1940).
 95. Н. С. Wolt, Z. Phys. 143, 266 (1955).
 96. А. Г. Жилич, Вестн. Ленинградского ун-та, сер. физ. и хим. 12, 31 (1957).
 97. М. Д. Борисов, В. Н. Вишневский, Украинский физ. ж. 1, 371 (1957).
 98 *). Э. В. Шпольский, УФН 68, 51 (1959); там же 71, 215 (1960).
 99 *). А. Ф. Прихотько, М. Т. Шпак, Оптикаи спектроскопия 6, 119 (1959); М. Т. Шпак, Е. Ф. Шека, Оптика и спектроскопия 8, 66 (1958).
 100 *). В. Л. Броуде, А. Ф. Прихотько, Э. И. Рашба, Усп. физ. наук 67, 99 (1958).
 - *) Литература, добавленная переводчиком.

123