

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БЕНЗОЛА

В. Л. Броуде

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	577
2. Кристаллическая структура и физические свойства бензола	578
3. Спектр поглощения паров бензола	581
4. Спектры поглощения растворов бензола	585
5. Кристаллизация бензола и выращивание образцов	586
6. Спектр поглощения кристалла бензола	587
7. «Давыдовское расщепление»	595
8. Спектры поглощения кристаллов дейтеробензолов и их смесей	598
9. Детальная структура спектров поглощения кристаллов бензола	601
а) Дополнительные серии поляризованных полос	601
б) Тонкая структура компонент чисто электронного перехода	602
в) Тонкая структура перехода $A_{1g} \rightarrow (B_{2u}, E_{2g})$	603
г) Форма и симметрия молекулы в кристалле	604
д) «Эффект Рашби» для примесного поглощения	606
10. Заключение	607
Цитированная литература	607

1. ВВЕДЕНИЕ

Вопрос об интерпретации энергетических уровней молекулы бензола не раз являлся пробным камнем для теории. Молекула бензола, по-видимому, может считаться простейшей из циклических многоатомных молекул и так же, как и молекула и атом водорода в других разделах спектроскопии и теоретической физики, является предметом тщательного изучения.

Первые экспериментальные работы по исследованию электронных спектров бензола относятся к 1915 г.¹, а уже в тридцатых годах² появилась интерпретация и квантовомеханический расчет энергетических уровней этой молекулы. Блестящий анализ спектра поглощения паров бензола впервые был дан Шпонер³. Большая работа по разбору молекулярного поглощения бензола и его дейтерозамещенных молекул была опубликована Ингольдом с сотрудниками в 1936 и 1948 гг.⁴.

Благодаря сравнительно ясному представлению о структуре спектра свободной молекулы, большой интерес вызвало исследование спектра поглощения кристалла бензола при низкой температуре. Внимание к низкотемпературным спектрам молекулярных кристаллов было вызвано циклом работ И. В. Обреимова и А. Ф. Прихотько с сотрудниками^{5-14,47}, в которых было показано, что молекулярные термы в спектрах кристаллов испытывают специфические изменения, которые могут быть установлены

при сравнении спектра поглощения паров с узколинейчатым спектром кристалла в поляризованном свете при температуре жидкого водорода или гелия.

Некоторые особенности спектра кристалла бензола, по-видимому, дали наиболее характерный пример экситонного расщепления уровней молекулы в кристалле, впервые подробно рассмотренного и интерпретированного в работах А. С. Давыдова¹⁵, а затем получившего широкое распространение и признание.

Таким образом, спектральные исследования бензола в различных агрегатных состояниях дали богатый материал как для теоретических расчетов многоатомных и многоэлектронных молекул, так и для теории твердого тела и взаимодействия света с кристаллами.

В настоящем обзоре сделана попытка суммировать данные, главным образом экспериментальные, касающиеся низкотемпературных электронных спектров поглощения бензола в области нижайшего электронного перехода, и тем самым дать единое рассмотрение накопившегося за последние годы материала по этому вопросу.

2. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕНЗОЛА

Принято считать, что свободная молекула бензола представляет собой правильный шестиугольник из углеродных атомов с расположенными по периферии водородными атомами. Точечная группа симметрии молекулы $D_{6h} = \frac{6}{mmm}$.

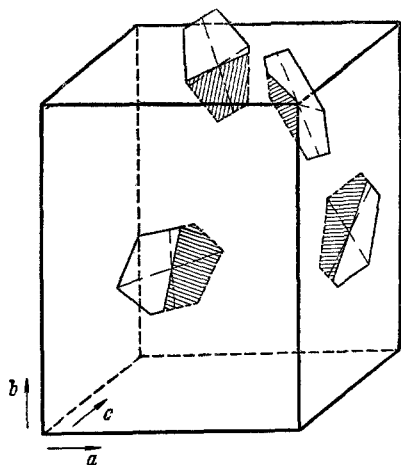


Рис. 1.

Согласно Коксу¹⁶ кристалл бензола принадлежит к ромбической системе, его федоровская группа $V_h^{16} = D_{2h}^{16} = P_{bca}$. В элементарной ячейке находится четыре молекулы. В этой работе Кокса наклон молекулы к осям ячейки был определен лишь приближенно: им было установлено, что плоскость молекулы почти параллельна оси b и образует угол около 40° с осью c . В 1954 г. Кокс и Смит провели уточнение структуры кристалла при -3°C ¹⁷. Было найдено, что перпендикуляр к плоскости кольца молекулы образует угол в $48^\circ 4'$ с осью c , $77^\circ 4'$ с осью b решетки и $44^\circ 49'$

с осью a . Расположение молекул в элементарной ячейке приведено на рис. 1. Молекулы, находящиеся в центрах граней, являются зеркальными отображениями в плоскостях скольжения b , c и a молекул, расположенных в вершинах элементарной ячейки.

По спектрам ядерного магнитного резонансного поглощения было установлено, что в области температур от 90 до 120°K молекулы в кристаллической решетке бензола реориентируются вокруг перпендикуляров к своей плоскости. В связи с тем, что эта реориентация не вносит никакого изменения в структуру, очевидно, что она представляет собой последовательные повороты молекул на угол в 60° , переводящие их в эквивалентные положения в решетке кристалла¹⁸.

Правила плотной упаковки молекул в кристалле и местная симметрия кристалла приводят к тому, что молекула бензола из всех своих элементов симметрии сохраняет только центр инверсии¹⁹. Согласно данным

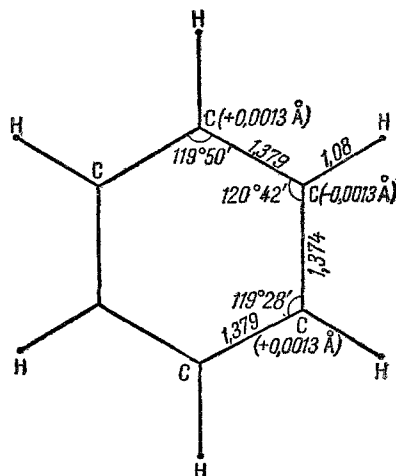
Кокса¹⁷ длины С—С-связей молекулы бензола в кристалле действительно не все одинаковы, и симметрия равна $C_i=\bar{I}^*$ (рис. 2).

Бензол кристаллизуется при 5,43° С. Дальнейшее охлаждение сопровождается термическим сокращением размеров кристаллов. В табл. I приведены параметры решетки бензола для разных температур. Были оценены средние коэффициенты термического расширения кристалла в направлениях главных

Таблица I

Кристаллографическая ось	Температура в °С			
	—3 ¹⁷	—20 ²⁰	—22 ¹⁶	—195 ²⁰
<i>a</i>	7,460	7,43	7,44	7,277
<i>b</i>	9,666	9,63	9,65	9,452
<i>c</i>	7,034	6,99	6,81	6,728

осей термической деформации²⁰. Измерены также величины диамагнитной восприимчивости и главных показателей преломления²¹. Оси деформации, главные направления диамагнитной восприимчивости и направления главных показателей преломления в кристаллах ромбической системы совпадают с кристаллографическими осями *a*, *b* и *c*. В табл. II приведены значения этих величин.

Рис. 2. Размеры молекул бензола в кристалле¹⁷.

Знаками + и — отмечены отклонения от плоскости.

Таблица II

Физические свойства	Кристаллографические оси		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1. Длина ребра (в Å) ¹⁷	7,460	9,666	7,034
2. Показатель преломления ²¹	1,544	1,646	1,550
3. Диамагнитная восприимчивость ($\times 10^6$) ²¹	65,2	37,9	61,3
4. Коэффициент теплового расширения ($\times 10^6$) ²⁰	118	106	214
5. Энергия электронного перехода (в эв)	4,686	—	4,690

Таблица III

	Плотность	$T_{пл}^{\circ}C$	$T_{кип}^{\circ}C$	n_D^{20}
Препарат Либермана . .	0,87906 (16°/4°)	5,43	80,1	1,5012
Табличные данные . . .	0,879 (20°/4°)	5,4—5,5	80,1	1,5017

*) Вследствие вращательных качаний молекулы вокруг оси шестого порядка длины связей, полученные в результате Фурье-анализа рентгенограмм, следует увеличить на 0,015 Å. Средняя длина связей, таким образом, равна $1,377 + 0,015 = 1,392$ Å при точности измерений 0,010 Å¹⁷.

Ряд спектральных исследований^{23,32,45} был проведен с препаратом высокой степени чистоты (99,9%), изготовленным в лаборатории каталитического синтеза (ИОХ АН СССР). Основные константы вещества и соответствующие табличные данные приведены в табл. III.

Из примесей в этом препарате бензола был спектрально обнаружен фенол, по-видимому, образующийся в нем, так же как и β -нафтол в нафталине²², при окислении (либо фотоокислении) в процессе хранения. В исследованных образцах бензола концентрация фенола может быть оценена в 0,03—0,1%. Поглощение фенола при 77° К лежит в области 35500—38000 см^{-1} ²³. На рис. 3 приведен спектр поглощения примеси фенола в кристаллическом бензоле при 20° К.

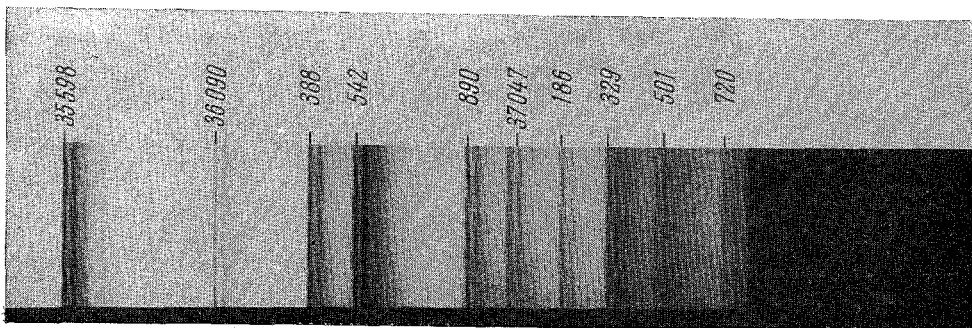


Рис. 3. Спектр поглощения примеси фенола в кристалле бензола.

$T = 20^\circ \text{К}$. Толщина кристалла 0,54 мм. Спектрограф ИСП-28.

В спектре комбинационного рассеяния жидкого бензола обнаружен слабый спутник 984 см^{-1} . Герлах²⁴ интерпретировал этот спутник как аналог основного полносимметрического колебания молекулы бензола 992 см^{-1} , но в изотопической молекуле $\text{C}_6^{12}\text{C}^{13}\text{H}_6$. Концентрация таких молекул в обычном бензоле около 6%. Как показали прямые исследования²⁵, интенсивность полосы 984 см^{-1} также составляет около 6% интенсивности полосы 992 см^{-1} , что может служить подтверждением этой интерпретации.

Были проведены также спектральные исследования образцов дейтерированного бензола²⁸ с высокой степенью дейтерации. Дейтерирование осуществлялось путем водородного обмена с жидким дейтероаммиаком или бромистым дейтерием²⁶. Произведено оно было в лаборатории изотопных реакций (ИФХ им. Карпова). Были исследованы образцы со степенью дейтерации от 56 до 96%.

Для оценки процентного содержания изотопных форм дейтеробензолов в различных образцах были получены спектры паров, подробные данные о которых будут приведены ниже. Сопоставление этих спектров с данными Ингольда⁴ позволило отождествить наблюдаемые полосы спектров с электронными переходами в различных дейтеромолекулах. Зная общую степень дейтерации препарата и относительную интенсивность полос отдельных компонент смеси, можно грубо установить состав. Следует отметить, что обычный, недеийтерированный бензол в препаратах высокой степени дейтерации содержится в незначительных количествах.

В спектре комбинационного рассеяния жидкого дейтеробензола C_6D_6 обнаружена полоса, подобная имеющейся в обычном бензоле и обязанная колебанию в изотопической молекуле $\text{C}_6^{12}\text{C}^{13}\text{D}_6$ ²⁷.

3. СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ПАРОВ БЕНЗОЛА

Напомним некоторые энергетические особенности молекулы бензола, которые должны следовать из ее симметрии^{3, 28, 30}.

Молекула бензола принадлежит к точечной группе симметрии D_{6h} . Рассмотрение этой молекулы методом теории групп приводит к результатам, указанным в табл. IV. Четыре уровня, полученные в результате решения одноэлектронной задачи для системы из шести π -электронов— A_{2u} , B_{2g} , E_{2u} , E_{1g} —и приведенные в последнем столбце табл. IV, расположены таким образом²⁹, что симметрия возбужденных уровней молекулы бензола (возбуждение π -электронов) должна отвечать прямому

Таблица IV

D_{6h}	E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3C'_2$	$3C''_2$	i	σ_h	$2S_6$	$2S_3$	$3\sigma'_v$	$3\sigma''_v$	m	T	R	n	ИК	КР	Σ
$x^2+y^2, z^2, xy,$ A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	0	0	2		Разр.	0
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0	0	0			0
R_z, A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	2	0	1	1			0
z, A_{2u}	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	2	1	0	1	Разр.		1
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	0	0	0	0			0
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	2	0	0	2			0
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	2	0	0	2			1
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	2	0	0	2			0
x^2-y^2, xy, E_{2g}	2	2	-1	-1	0	0	2	2	-1	-1	0	0	4	0	0	4	Разр.		0
E_{2u}	2	2	-1	-1	0	0	-2	-2	1	1	0	0	2	0	0	2	Разр.		1
$xz, yz, R_x,$ R_y, E_{1g}	2	-2	-1	1	0	0	2	-2	-1	1	0	0	2	0	1	1	Разр.		1
x, y, E_{1u}	2	-2	-1	1	0	0	-2	2	1	-1	0	0	4	1	0	3	Разр.		0
Γ_m	36	0	0	0	-4	0	0	12	0	0	0	4	36	3	3	30	7	12	6
T	3	-1	0	2	-1	-1	-3	1	0	-2	1	1							
$\Gamma_{вл}$	6	0	0	0	-2	0	0	-6	0	0	0	2	частот	20			4	7	4

произведению представлений E_{1g} и E_{2u} (высший из заполненных одноэлектронных уровней и нижайший из свободных). Разложив это произведение по неприводимым представлениям группы D_{6h} , мы получим следующие симметрии возбужденных состояний: B_{1u} , B_{2u} и E_{1u} . Основное (нормальное) состояние молекулы, как и большинства других молекул, принадлежит к симметрии A_{1g} . Бесколебательный электронный переход $A_{1g} \rightarrow \Gamma_i$ разрешен лишь тогда, когда прямое произведение $A_{1g} \cdot \Gamma_{P_j} \cdot \Gamma_i$ содержит A_{1g} , что обозначается так: $A_{1g} \cdot \Gamma_{P_j} \cdot \Gamma_i \propto A_{1g}$. Отсюда следует, что $\Gamma_{P_j} \cdot \Gamma_i \propto A_{1g}$. Испытывая сочетания всех возможных возбужденных уровней с вектором электрического момента Γ_{P_j} , мы получаем, что в молекуле бензола разрешен единственный бесколебательный электронный переход $A_{1g} \rightarrow E_{1u}$, поляризованный в плоскости молекулы (см. табл. IV). Оба других перехода: $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$ и $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ — запрещены.

Весьма существенно, однако, для проблемы бензола, кстати так же, как и для ряда других молекул, что в спектре могут наблюдаться полосы, принадлежащие этим запрещенным переходам, так как, хотя и не чисто электронные, но электронно-колебательные, переходы в этих случаях имеют матричные элементы, отличные от нуля.

Действительно, электронно-колебательный переход разрешен тогда, когда $\Gamma_{P_j} \cdot A_{1g} \cdot \Gamma_i \cdot \Gamma_k \propto A_{1g}$. Для $\Gamma_i = B_{1u}$ мы получаем: $\Gamma_{P_j} = \Gamma_{P_{x,y}} = E_{1u}$,

$\Gamma_{Pj} \cdot A_{1g} \cdot \Gamma_i \cdot \Gamma_k = E_{1u} \cdot A_{1g} \cdot B_{1u} \cdot \Gamma_k \propto A_{1g}$, что может быть, только если $\Gamma_k = E_{1u} \cdot B_{1u} = E_{2g}$. Для $\Gamma_{Pj} = \Gamma_{Pz} = A_{2u}$ точно так же имеем: $\Gamma_{Pj} \cdot A_{1g} \cdot \Gamma_i \cdot \Gamma_k = A_{2u} \cdot A_{1g} \cdot B_{1u} \cdot \Gamma_k \propto A_{1g}$, что может быть, только если $\Gamma_k = A_{2u} \cdot B_{1u} = B_{2g}$. Таким образом, не видя в спектре чисто электронной 0—0-полосы перехода $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$, мы сможем наблюдать 0—1-переходы (и комбинирующие с ними прогрессии полносимметрических колебаний), обязанные сочетанию чисто электронного перехода с колебаниями симметрии E_{2g} и поляризованные в плоскости молекулы, а также сочетания с колебанием симметрии B_{2g} , поляризованные по оси z молекулы, перпендикулярной к ее плоскости.

Для $\Gamma_i = B_{2u}$ мы соответственно получаем: $\Gamma_k = A_{2u} \cdot B_{2u} = B_{1g}$ при поляризации перехода по оси z и $\Gamma_k = E_{1u} \cdot B_{2u} = E_{2g}$ при поляризации перехода в плоскости молекулы. Так как в молекуле бензола отсутствуют колебания симметрии B_{1g} (см. табл. IV), то в спектре мы увидим 0—1-переход (и комбинации с ним), обязанный своим появлением сочетанию 0—0-перехода только с колебанием симметрии E_{2g} . Это поглощение поляризовано в плоскости молекулы.

Молекулярный спектр бензола в ближнем ультрафиолете хорошо известен, так как поглощение света его парами и растворами в области 2600—2200 Å неоднократно исследовалось^{4, 30, 31}. Это поглощение приписывают электронно-колебательным полосам перехода $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ на следующих основаниях:

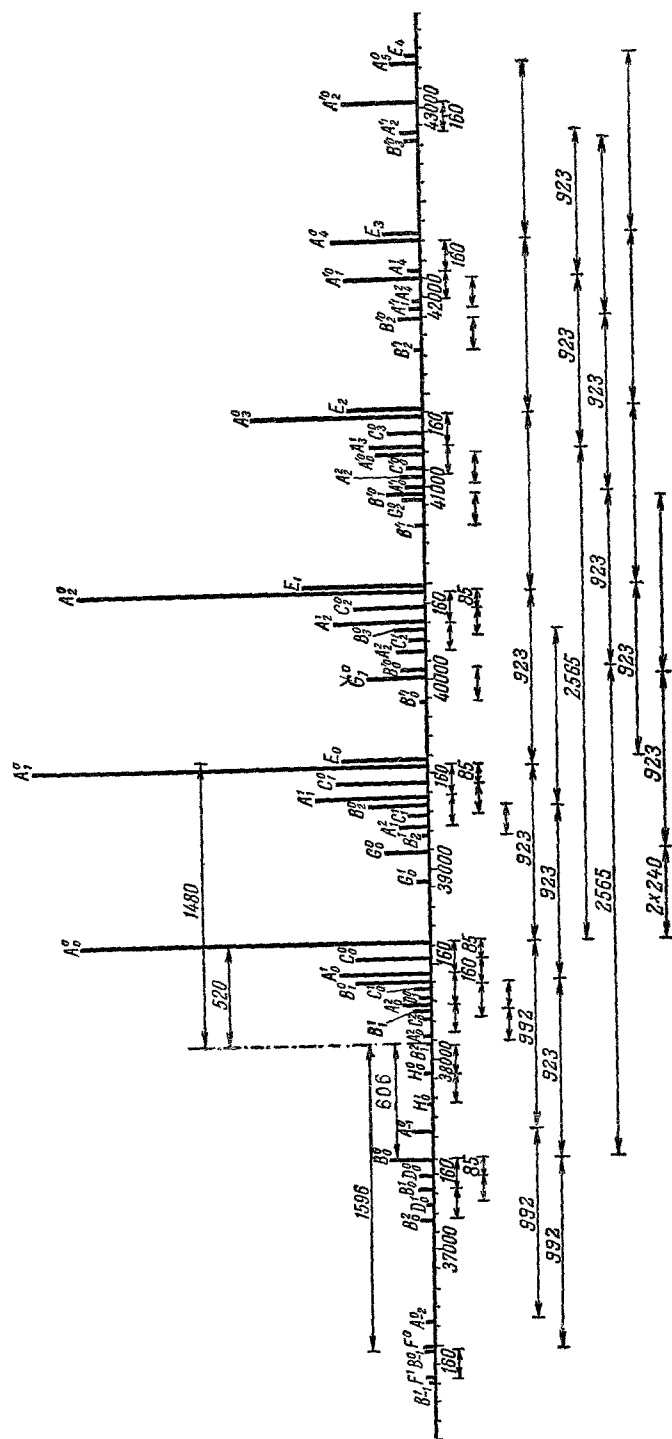
1. Теоретические вычисления положений возбужденных уровней, сделанные по различным приближенным методам, показывают, что нижайшим возбужденным уровнем молекулы бензола является уровень B_{2u} ²⁹.

2. Систематика полос спектров паров^{3, 31} укладывается в предположение, что бесколебательный электронный переход запрещен, а разрешающее переход колебание имеет симметрию E_{2g} . Этот вывод в самых общих чертах показывает, что выбор следует делать между двумя возбужденными состояниями B_{1u} и B_{2u} .

3. Исследование спектров кристаллического бензола в поляризованном свете при низких температурах, как будет видно из дальнейшего, наиболее убедительно показало, что наблюдаемое экситонное расщепление чисто электронного перехода в спектре кристалла соответствует симметрии возбужденного уровня B_{2u} и противоречит двум другим возможностям^{23, 32, 33}.

На рис. 4(см³) воспроизведена схема полос поглощения паров бензола в области 2600—2200 Å³, из которой ясен принцип построения спектра.

Положение запрещенного чисто электронного перехода соответствует частоте 38089 см⁻¹. Колебание E_{2g} , имеющее в возбужденном состоянии величину 520 см⁻¹, разрешает переход и дает первую интенсивную полосу спектра 38607—612 см⁻¹. В спектре легко выделяется полносимметрическое дыхательное колебание молекулы, имеющее величину 923 см⁻¹ в возбужденном состоянии и образующее прогрессию полос из многих членов. В длинноволновой части спектра паров наблюдаются полосы поглощения, вызванные переходами с возбужденных колебательных уровней основного состояния. Среди них наиболее интенсивна полоса 37482 см⁻¹, интерпретируемая как переход с колебательного уровня 606 см⁻¹, соответствующего колебанию E_{2g} в основном состоянии. Полосы этой части спектра связаны в серии тем же дыхательным колебанием молекулы, но величина его в основном состоянии больше и равна 992 см⁻¹. Часть полос этих серий, соответствующих возбуждению нескольких квантов колебаний в возбужденном состоянии, расположена в более коротковолновой области, и весь спектр, таким образом, представляет собой несколько вставленных



друг в друга серий, основная периодичность которых 923 и 992 см^{-1} . Подтверждением правильности такого выделения колебаний молекулы бензола является обнаружение в спектре комбинационного рассеяния интенсивной деполяризованной полосы 606 см^{-1} , а также интенсивной, но поляризованной полосы 992 см^{-1} ³⁴. Кроме того, спектр флуоресценции паров бензола начинается с полосы 37482 см^{-1} ³, в точности совпадающей с полосой поглощения $37482 = \nu_{00} - \nu_{E_{2g}} = 38089 - 606 \text{ см}^{-1}$. Это также подтверждает правильность приведенной интерпретации спектра, так как при запрещенном 0—0-переходе естественно, что флуоресценция должна начинаться с полосы, соответствующей переходу с бесколебательного уровня возбужденного состояния на колебательный уровень симметрии E_{2g} основного состояния (переход 0—1), т. е. должна совпадать с этой полосой поглощения.

При повышении плотности паров в спектре можно наблюдать и более длинноволновые полосы поглощения, вызванные многоквантовыми сочетаниями с частотой 992 см^{-1} и совпадающие с соответствующими полосами спектра флуоресценции.

Более сильные системы полос поглощения в спектре паров бензола были наблюдаемы в области вакуумного ультрафиолета. Первая система (2050—1850 Å) состоит из широких полос, собранных в группы по три полосы поглощения. Общая сила осциллятора этой системы около 0,1. Ниже 1850 Å начинается вторая система, представляющая собой сильное непрерывное поглощение, на фоне которого были найдены ридберговские серии линий поглощения. Сила осциллятора в этом переходе достигает 0,88 ³⁵⁻³⁷.

Спектры поглощения паров дейтерозамещенных бензола построены аналогично. В спектре гексадейтеробензола 0—0-переход запрещен. Разрешено сочетание с неполносимметрическим колебанием. Соответствующая полоса лежит у 38788 см^{-1} . В исследованных ³⁸ препаратах степень дейтерации была меньше 100%, в связи с чем в спектрах этих образцов наблюдались полосы как полностью дейтерированного бензола, так и частично дейтерированных молекул, в которых имелось от одного до пяти атомов дейтерия.

Таблица V

	$A_{1g}(\rightarrow B_{2u} \cdot E_{2g})$	0—0 _{теор}	E_{2g}	A_{1g}
C_6H_6	38610 (ср)	38089	521	923
$\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$	38641	38124	517	920
$\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_2$	38669	38155	511; 516,5	909
$\text{C}_6\text{H}_3\text{D}_3$	38699	38186	513	893 (?)
$\text{C}_6\text{H}_2\text{D}_4$	38729	38222	505; 510	895
C_6HD_5	38760	38260	~500	890
C_6D_6	38788	38289	499	879

На рис. 5 приведены начальные участки спектров поглощения паров бензола с разной степенью дейтерации. В табл. V даны частоты полос электронно-колебательных переходов в спектрах различных дейтерозамещенных бензола, приведены положения запрещенных 0—0-переходов и величины полносимметрических и неполносимметрических колебаний ³⁸.

Согласно анализу, ни в одном из этих дейтеробензолов, несмотря на нарушение правильной (D_{6h}) симметрии, переход заметно не проявляется. В области 0—0-перехода нет никаких полос. В районе 0—1-полосы (0—0 + E_{2g}) в спектре частично дейтерированных соединений имеются полосы,

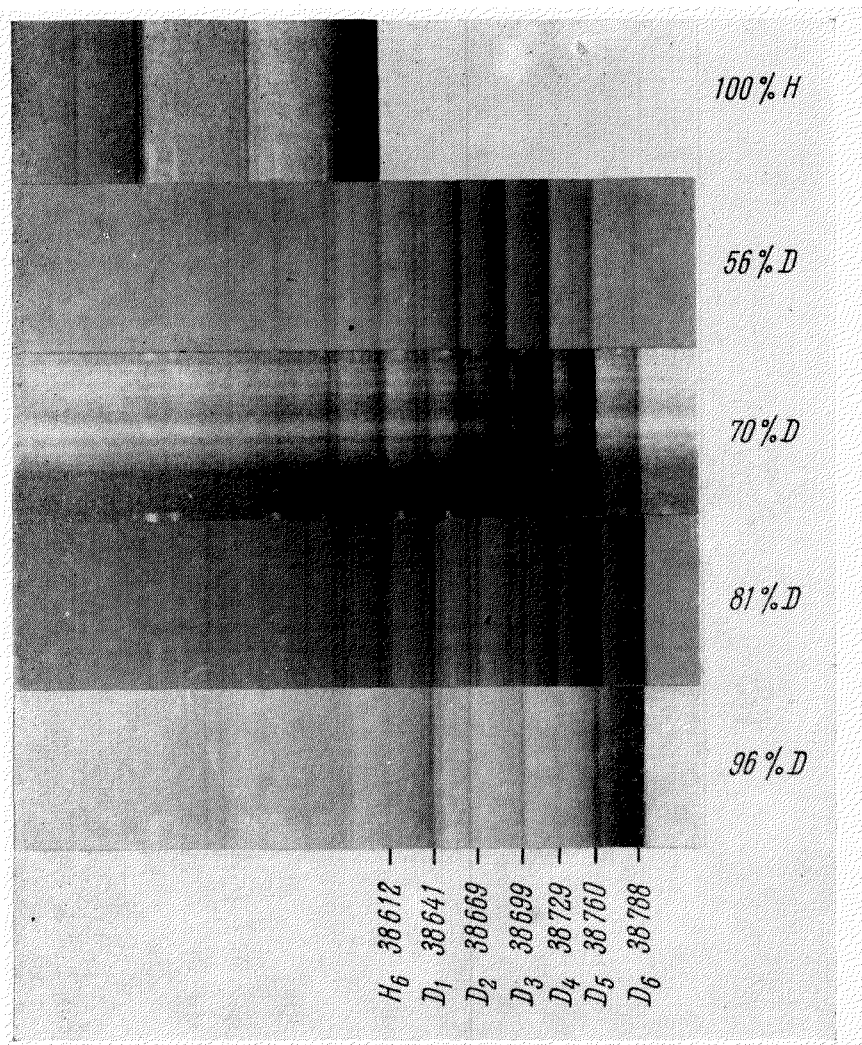


Рис. 5. Спектры поглощения паров бензола с разной степенью дейтерации. Спектрограф КС-55. Длина трубки 1 см. Температура отгортка 15° С.

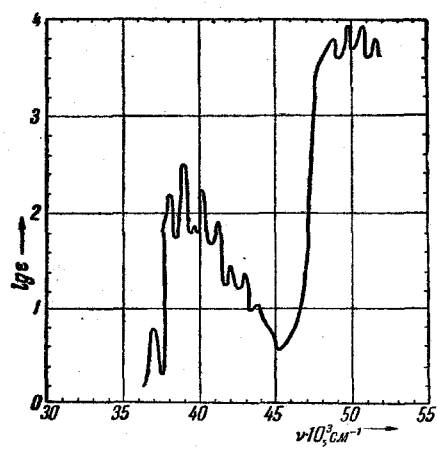


Рис. 6.

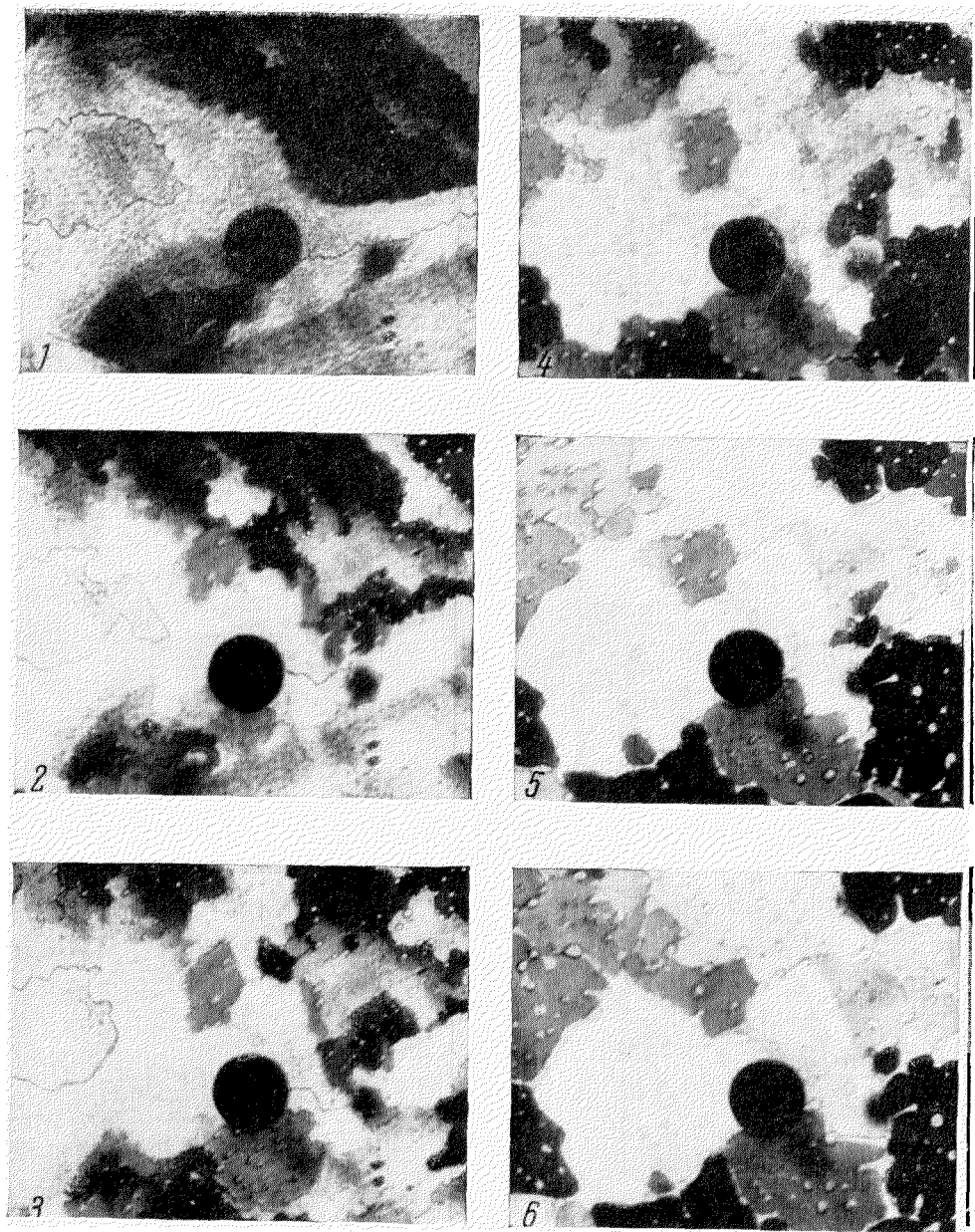


Рис. 7

которые занимают промежуточные положения между полосами обычного и полностью дейтерированного бензола (от 38612 до 38788 см^{-1}), причем интервалы между ними почти одинаковы и колеблются от 27 до 31 см^{-1} (38788—38612=176 $\approx$ 6·29). Таким образом, наблюдается сдвиг в коротковолновую сторону из расчета 29 см^{-1} на каждый атом дейтерия. При этом для частично дейтерированных изомеров (например, симметричного и несимметричного тридейтеробензолов $\text{C}_6\text{H}_3\text{D}_3$) положение полос настолько близко, что установить их различие в спектрах паров не удастся. Общий анализ спектров показывает, что в случае смеси различным образом дейтерированных молекул в спектре паров наблюдается полная суперпозиция полос отдельных компонент смеси.

4. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ БЕНЗОЛА

Спектры растворов бензола в различных растворителях, так же как и спектры паров, позволяют исследовать поглощение света отдельными молекулами. В растворах, однако, существенно взаимодействие молекул бензола с молекулами растворителя, что приводит хотя и к малым, но заметным изменениям в спектре.

При комнатной температуре спектр раствора бензола в гексане³⁹ состоит из восьми сильных полос в районе 2700—2200 Å (рис. 6), расположенных с интервалом в 920 см^{-1} и легко сопоставимых с интенсивными группами полос спектра паров, для которых контуры полос растворов являются огибающими. Сдвиг начала этой серии полос (38310 см^{-1}) по отношению к серии A^0 спектра паров составляет около 300 см^{-1} . На длинноволновом краю спектра имеется слабая полоса поглощения, отстоящая на 1120 см^{-1} от первой интенсивной полосы, а с интервалом в 920 см^{-1} от нее начинается вторая серия полос. На фотометрической кривой полосы этой серии выглядят как изгибы на спадах полос главной серии. Естественно, что эту вторую серию полос следует сопоставлять с серией спектра паров, начинающейся с полосы 37482 см^{-1} и отвечающей переходу с колебательного уровня 606 см^{-1} основного состояния (серия B^0).

Спектр раствора бензола в гексане был исследован³⁹ вплоть до 1900 Å (см. рис. 6). При 2100 Å обнаружен еще один, более интенсивный переход, соответствующий переходу 2050—1850 Å в спектре паров.

В спектрах замороженных растворов бензола обнаружена⁴⁰ несколько иная картина. Полосы основной серии сохраняются и лишь сужаются и сдвигаются на несколько см^{-1} в коротковолновую сторону ($T=77^\circ\text{K}$, растворители диоксан или этиловый спирт). В то же время полностью исчезают все полосы второй серии, вместо которых появляется новая серия слабых полос. Первая из них расположена в области 0—0-перехода (интервал около 500 см^{-1} от начала первой серии). Исчезновение второй серии полос в спектрах растворов при понижении температуры закономерно в связи с резким уменьшением при этом больцмановского множителя для колебания 606 см^{-1} , комбинации с которым обязана своим существованием эта серия.

Появление новой серии полос в спектре раствора при 77° K, по-видимому, связано с разрешением 0—0-перехода в молекуле бензола, вызванного полем молекул растворителя. Подтверждением этого является зависимость интенсивности полос новой серии от вида растворителя. На относительной интенсивности полос этой серии по сравнению с полосами основной серии сказываются как полярность растворителя (сравнены растворы в спирте и диоксане⁴⁰), так и структура его при 77° K (стеклообразный раствор в спирте и мелкокристаллическая структура раствора в гексане, диоксане и др.⁴⁰). Отмечено появление в спектре бензола новой серии полос

при добавлении нескольких процентов четыреххлористого углерода в стеклообразную смесь углеводородов при 77°K ⁴¹.

Особый случай растворов бензола представляют собой кристаллические смеси бензола и его дейтерозамещенных. Спектральные характеристики этих твердых растворов бензола будут изложены ниже (раздел 8).

5. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БЕНЗОЛА И ВЫРАЩИВАНИЕ ОБРАЗЦОВ

При охлаждении тонкого слоя жидкого бензола, находящегося в кювете и наблюдаемого с помощью поляризационного микропроектора ⁴², образуются микрорекристаллы в виде тонких пластинок, развитые плоскости которых могут совпадать с различными гранями кристалла. Кристаллы бензола двусны, поэтому двупреломление света, распространяющегося перпендикулярно к каждой из его граней, различно. Это определяет своеобразную интерференционную окраску образцов кристаллов, у которых развиты разные грани.

В кварцевой кювете с зазором в два микрона при медленном охлаждении жидкости среди прочих кристаллов вырастают плоские иглы коричневого интерференционного цвета в параллельных поляризаторах и серого — в скрещенных (разность хода около 200 $\text{m}\mu$).

При наблюдении за ростом кристаллов ²³ было отмечено разрастание одних монокристаллов за счет других, иной интерференционной окраски. Оно протекает в узком интервале температур вблизи точки плавления и заканчивается плавлением образца. Разные стадии этого процесса видны на фотографиях рис. 7.

Начало рекристаллизации чаще всего совпадает с появлением мелких капелек жидкости на границах отдельных кристаллов. Одновременно можно заметить, как кристаллы начинают разрастаться за счет друг друга. С повышением температуры размеры и число капелек увеличиваются, а скорость разрушения одного кристалла другим возрастает. Затем капли сливаются в большие участки жидкости, и процесс заканчивается полным плавлением образца. Если в этот момент охладить кювету, то взамен конгломерата различных мелких кристаллов вырастает один или несколько крупных монокристаллов. Это обстоятельство было широко использовано ²³ для выращивания нужных образцов кристаллов бензола.

Явление разрастания одних кристаллов за счет других известно в металлах, где оно называется миграцией границ зерен. Оно наблюдалось также и в органических соединениях, например октахлорпропане ⁴³, а также было замечено при кристаллизации ромбических кристаллов брома и кубических — циклогексана ⁴⁰. Аналогичная перекристаллизация наблюдается вблизи точки плавления дейтеропроизводных бензола.

Для процесса разрастания кристаллов характерно еще и то, что его в любой момент можно приостановить резким охлаждением. Используя эти особенности кристаллизации, удастся вырастить три наиболее часто встречающихся, судя по их интерференционной окраске, вида кристаллов. Охлаждая выращенные кристаллы до нужной температуры (жидкий азот, водород или гелий), можно получать необходимые образцы для спектрального исследования.

Следует отметить, что при глубоком охлаждении конгломерата мелких кристаллов можно заметить возникающие в кристалле неоднородные напряжения, просветляющие темный фон кристалла, помещенного между скрещенными поляризаторами. С другой стороны, в более крупных кристаллах, разросшихся во время миграции границ зерен, даже при очень низких температурах было отмечено хорошее затемнение в скрещенных поляризаторах. Это может служить указанием на то, что причиной разрастания

одних кристаллов за счет других являются возникающие по границам кристаллов механические (температурные) напряжения. Снятие этих напряжений вблизи температуры плавления, когда повышена подвижность молекул в узлах решетки, и приводит к перекристаллизации отдельных зерен конгломерата. Об этом свидетельствует также и некоторая диффузность полос спектров поглощения мелкокристаллических образцов, которая, как известно⁴⁴, вызывается внутренними напряжениями в кристалле. Не случайно также, что перекристаллизация была обнаружена в кристаллах высоких симметрий (кубической и орторомбической). Для этих сингоний кристаллов характерно отсутствие ярко выраженной плоскости спайности, и при их кристаллизации могут разрастаться различные плоскости решетки. Лишь длительное выдерживание кристалла вблизи точки плавления благодаря перекристаллизации позволяет вырастить образец с развитой плоскостью спайности.

Были проведены кристаллооптические измерения образцов бензола на пятиосном столике Федорова при температуре $-5 \div -10^\circ \text{C}$. Обнаружено, что с точностью в $3-5^\circ$ для большинства вырастающих кристаллов бензола характерно развитие плоскостей, содержащих ось наименьшего показателя преломления N_p . Другая ось эллипса показателей преломления, лежащего в плоскости различных образцов, составляет угол от $2-3$ до 45° с осью среднего показателя преломления N_m . При этом чем меньше двупреломление образца, тем ближе плоскость кристалла к сечению $N_p N_m$. Это обстоятельство позволяет изготавливать для спектральных исследований достаточно тонкие плоские кристаллы бензола с различной ориентацией осей показателя преломления в них.

Ранее был проведен анализ спектров кристалла бензола⁴⁵ и на основании косвенных соображений предположено, что наиболее вероятное расположение осей эллипсоида показателей преломления: $N_p \parallel c$, $N_g \parallel b$, $N_m \parallel a$, где a , b и c — оси элементарной ячейки. Позднее было отмечено в работе Ги и Лемансо²¹, в которой непосредственно были измерены показатели преломления кристалла бензола. По лауэграмме кристалла было установлено, что ось b является острой биссектрисой угла между оптическими осями. Результаты этого измерения следующие. Показатели преломления для D -линии натрия приведены в табл. II, кристалл оптически положительный и угол между оптическими осями $2V=25^\circ 20'$; ориентация эллипсоида $N_p \parallel a$, $N_g \parallel b$, $N_m \parallel c$. Благодаря малой разнице между N_p и N_m кристалл близок к одноосному, поэтому угол между оптическими осями крайне мал.

Кристаллизация гексадейтеробензола и других дейтерозамещенных бензола, а также смесей различным образом дейтерированных молекул полностью подобна кристаллизации обычного бензола. В случае кристаллизации смесей дейтерозамещенных бензола отсутствуют какие-либо следы сегрегации, образуются совершенные монокристаллы, и, по-видимому, можно считать, что эти соединения образуют непрерывный ряд твердых растворов.

6. СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛА БЕНЗОЛА

Оптические свойства анизотропных кристаллов характеризуются трехосным эллипсоидом показателей преломления, или оптической индикатрисой. Свет, падающий перпендикулярно к плоскости любого сечения индикатрисы, разлагается в кристалле на две волны, направления колебаний которых взаимно перпендикулярны. Каждой из них можно сопоставить свой спектр, являющийся частью спектра поглощения всего кристалла, его компонентой. Спектры, соответствующие поглощению по трем

главным осям индикатрисы, называются главными компонентами спектра кристалла. Совокупность трех главных компонент будет характеризовать спектральные свойства кристалла точно так же, как совокупность трех главных показателей преломления характеризует его оптические свойства. В ромбических кристаллах, к которым принадлежит кристалл бензола, оси решетки совпадают с осями индикатрисы. Плоскости решетки, естественно, совпадают с главными сечениями индикатрисы. Поэтому главные компоненты спектра кристалла бензола получаются для колебаний падающего поляризованного света, происходящих параллельно осям решетки кристалла.

Спектр кристаллического бензола сравнительно давно известен для неполяризованного света⁴⁶. Однако для классификации полос поглощения существенна их поляризация. Поэтому были получены^{23, 32, 45} спектры поглощения различным образом развитых плоских кристаллов бензола в поляризованном свете и, аналогично тому, как это было сделано ранее для нафталина⁴⁷, сравнены со спектром поглощения паров. При этом были обнаружены серии полос, имеющие аналоги в спектре газа, а также другие серии, полосы которых сопоставить с соответствующими полосами спектра газа не удалось.

Спектр кристалла бензола в поляризованном свете, падающем перпендикулярно к плоскости, близкой к сечению $N_p N_m$, показан на рис. 8. Для сравнения на рис. 8 приведена также фотография спектра паров бензола. Для совмещения спектра кристалла и спектра паров последний сдвинут на 287 см^{-1} в длинноволновую сторону до совпадения интенсивных полос основной серии в обоих спектрах.

Так же как и в спектре паров, в спектре поглощения кристалла наблюдается основная интенсивная серия полос A^0 (см. также рис. 4). Первая полоса этой серии обязана сочетанию неполносимметрического колебания E_{2g} с $0-0$ -переходом. Периодичность серии, равная $\sim 920\text{ см}^{-1}$, вызвана полносимметрическим «дыхательным» колебанием молекулы. Сохранение этой серии в спектре кристалла показывает, что она связана с возбуждением индивидуальных молекул и может поэтому быть названа «молекулярной» серией M . При температуре 77° К полосы этой серии широки, в них видна лишь намечающаяся структура, в связи с чем произвести сопоставление с линиями поглощения паров не представляется возможным. Следует отметить лишь, что если огибающая группы полос в спектре паров резко оттенена в длинноволновую сторону (см. схему на рис. 4), то широкие полосы спектра кристалла практически симметричны *).

При температуре 20° К структура полос M становится совершенно отчетливой, и широкие полосы спектра распадаются на ряд узких. На рис. 9 приведены совмещенные фотографии первой группы полос M -серии (группа M_1) в спектрах паров и кристаллов при 77 и 20° К . Как видно, из всех серий спектра паров в спектре кристалла сохраняется лишь серия A^0 , но кроме этих полос видна в спектре кристалла группа спутников с коротковолновой стороны от полос M .

Характерной особенностью полос M -серии является их слабая поляризация, заключающаяся лишь в слегка отличной интенсивности полос в разных компонентах спектра кристалла. Положение центров полос этой серии точно одинаково для всех компонент. Это же относится и к спутникам полос серии M .

При 20° К основная полоса каждой группы этой серии расщепляется на две составляющие: $M_1 = 38351/360\text{ см}^{-1}$, $M_2 = 39275/285\text{ см}^{-1}$, $M_3 = 40205\text{ см}^{-1}$, $M_4 = 41130\text{ см}^{-1}$ (в двух последних дублет слился). Интервал

*) Совмещение на рис. 8 произведено по максимумам полос.

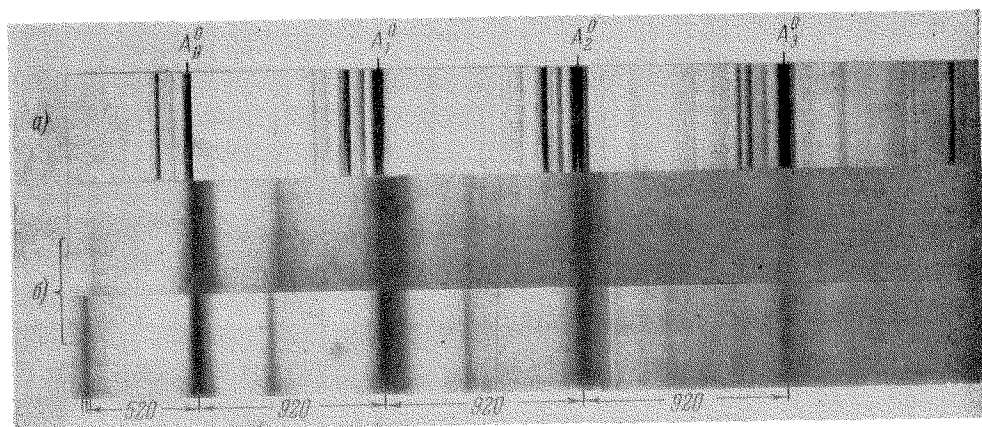


Рис. 8. а) Спектр паров (длина трубки 40 см; температура отростка 18°C ; спектрограф Q-12). б) Спектр кристалла (температура 77°K ; толщина 1 мм; разность хода в кристалле 10 м; спектрограф Q-12).

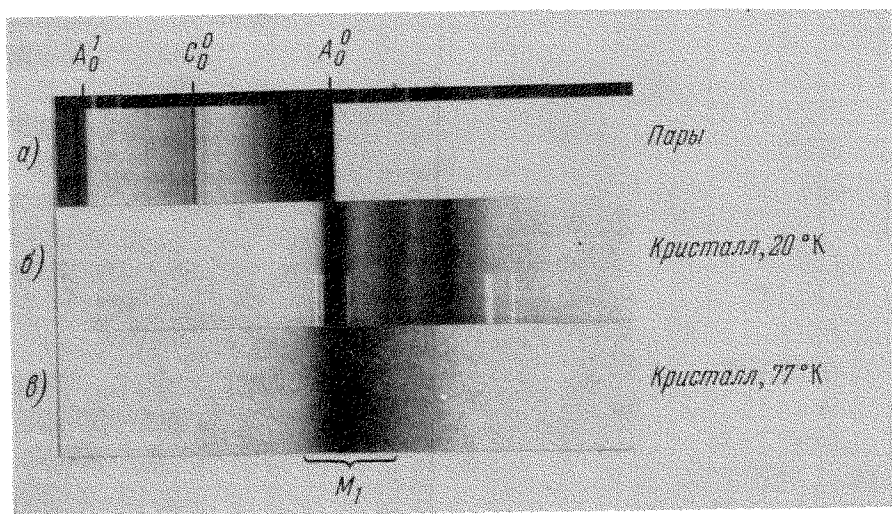


Рис. 9. а) Спектр паров. б) Спектр кристалла (20°K). в) Спектр кристалла (77°K).

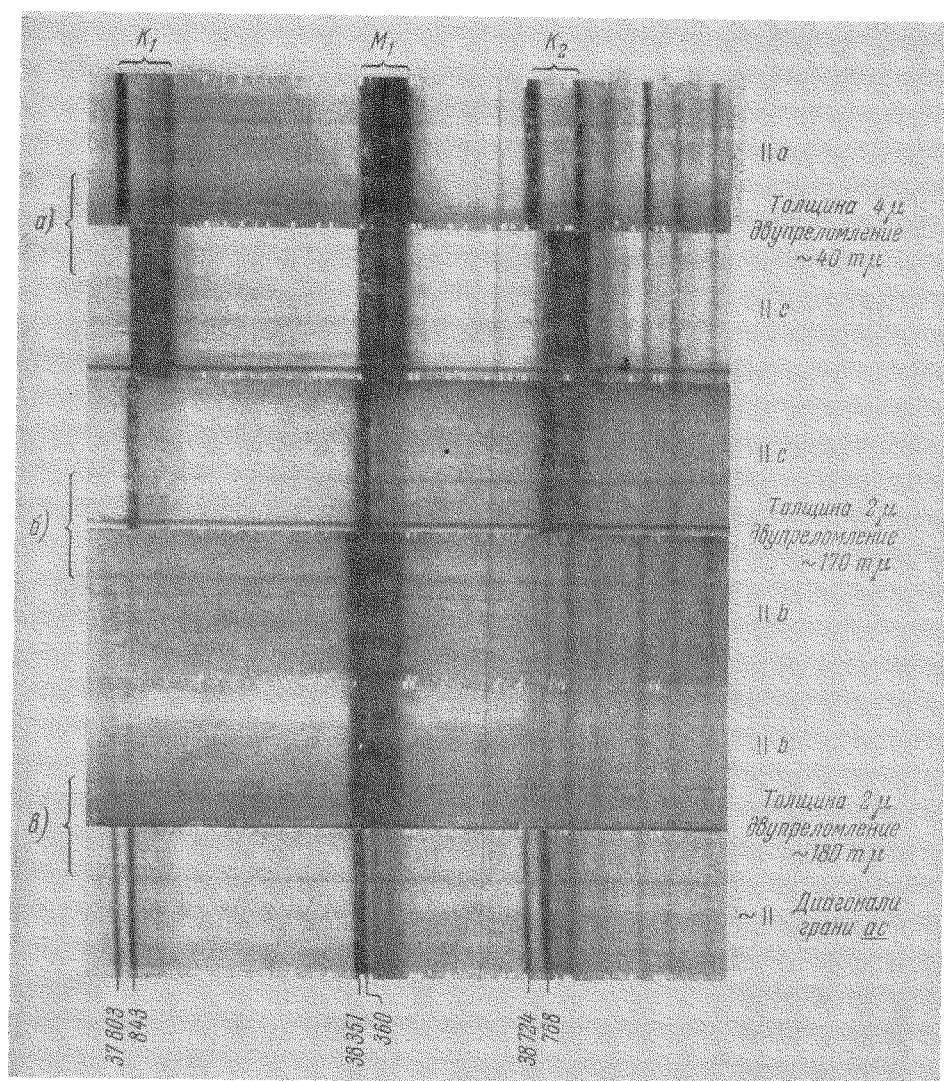


Рис. 10.

Таблица VI

Обозначение	Частота, см ⁻¹	Интенсивность*)	Поляризация			Интерпретация	Погрешность интерпретации	Примечания	Аналог в спектре паров
			по компонентам спектра	по осям кристалла	расстояние от 0—0-перехода, см ⁻¹				
—	37200	10 ^{-3**})	?	?	—635	00 — 606 (E_{2g})	~30	Широкая полоса, интенсивность которой растет с повышением температуры	$B_0^0 = 37482$
K_1	803 839 846 847	4 6(II) 7(II) 6	$\left. \begin{array}{l} \text{II} > \text{I} \\ \text{II} \\ \text{II} \\ \text{I} \end{array} \right\} \text{I} = \text{II}$	$\left. \begin{array}{l} a \\ \\ c \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} -32 \\ 4 \\ 11 \\ 12 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} A_{1g} \rightarrow A_{2u} \\ A_{1g} \rightarrow B_{1u} \end{array} \right\} 00$	—	Теоретическое положение 0—0-перехода 37835	нет (38089) _{теор}
	874 912 ~929	1 2 2(II)	$\left. \begin{array}{l} \text{I} = \text{II} \\ \text{I} = \text{II} \\ \text{II} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} — \\ — \\ ? \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 39 \\ 77 \\ 94 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 00 + 39 \\ 00 + 77 \\ 00 + 94 \end{array} \right\}$	—	Колебания решетки (?)	нет
—	38229	2	$\text{I} > \text{II}$	—	394	?	—		нет
M_1	351 360	10 10	$\left. \begin{array}{l} \text{I} > \text{II} \\ \text{I} > \text{II} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} — \\ — \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 516 \\ 525 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 00 + 516 \\ 00 + 525 \end{array} \right\}$	—	Расщепление перехода $A_{1g} \rightarrow (B_{2u} \cdot E_{2g})$	$A_0^0 = 38612$
	380 398 416 429 445 447 485	3 4 3 5 2(II) 4 1	$\left. \begin{array}{l} \text{I} > \text{II} \\ \text{I} > \text{II} \\ \text{I} > \text{II} \\ \text{I} > \text{II} \\ \text{II} \\ \text{I} \\ \text{I} > \text{II} \end{array} \right\} \text{I} > \text{II}$	$\left. \begin{array}{l} — \\ — \\ — \\ — \\ — \\ — \\ — \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 545 \\ 563 \\ 581 \\ 594 \\ 610 \\ 612 \\ 650 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 00 + 520 + 25 \\ 00 + 520 + 43 \\ 00 + 520 + 61 \\ 00 + 520 + 74 \\ 00 + 520 + 91 \\ 00 + 520 + 91 \\ 00 + 520 + 130 \end{array} \right\}$	—	Колебания решетки (?)	нет

*) Интенсивность оценена визуально по негативу в десятибалльной системе для I компоненты спектра (рис. 14). В случаях, отмеченных скобками, — для компоненты II.

**) Интенсивность указана для спектра кристалла при 77° К.

Обозначение	Частота, см ⁻¹	Интенсивность	Поляризация			Интерпретация	Погрешность интерпретации	Примечания	Аналог в спектре паров
			по компонентам спектра	по осям кристалла	расстояние от 0-0-перехода, см ⁻¹				
—	603	I (II)	II	?	768	?	—		нет
K_I^I	646 655	4 2 (II)	I II	? ?	811 820	00+811 00+820	—	Расщепление терма 00+815 (?)	нет
K_2	724 743 764 772 773	4 5 6 (II) 9 (II) 6	II > I I > II II II } I = II I }	a — c	889 908 929 937 938	00+925	—	Теоретическое положение перехода 0—0+ A_{1g} 38760	нет
K_{II}^I	822 824	6 5 (II)	I II	? ?	987 989	00+987 00+989	—	Расщепление терма 00+988 (?)	нет
	~839 ~853	2 1	II > I II > I	? ?	1004 1018	00+988+16 00+988+30	—	Колебания решетки (?)	нет
K_{III}^I	875	2 (II)	II	?	1040	?	—		нет
	886 888	5 3 (II)	I } II } I > II	? ?	1051 1053	00+1051 00+1053	—	Расщепление терма 00+1052 (?)	
	895	1	I	?	1060	?	—		
	901 909	3 (II) 4	II I	? ?	1066 1074	00+1066 00+1074	—	Расщепление терма 00+1070 (?)	
	935	2 (II)	II	?	1100	?	—		

Обозначение	Частота, см ⁻¹	Интенсивность	Поляризация			Интерпретация	Погрешность интерпретации	Примечания	Аналог в спектре паров	
			по компонентам спектра	по осям кристалла	расстояние от 0—0-перехода, см ⁻¹					
K ₁ ^{IV}	978 981	6 5 (II)	I II	? ?	1143 1146	00 + 1143 00 + 1146	—	Расщепление терма 00 + 1145 (?)	нет	
—	39016	1	I = II	?	1181	?	—		нет	
K ₁ ^V	039 050	3 (II) 3	II I	? ?	1204 1215	00 + 1204 00 + 1215	—	Расщепление терма 00 + 1210 (?)	нет	
K ₁ ^{VI}	124	3	I > II	?	1289	00 + 1289 (?)	—		нет	
—	159	2	I = II	?	1324	?	—		нет	
K ₁ ^{VII}	205 216	3 3	I ≫ II II ≫ I	? ?	1370 1381	00 + 1370 00 + 1381	—	Расщепление терма 00 + 1375 (?)	нет	
M ₂	275 285	10 10	I > II I > II	— —	1440 1450	00 + 520 + 920 00 + 520 + 930	0	Расщепление перехода A _{1g} → (B _{2u} E _{2g} · A _{1g})	A ₁ ⁰ = 39534	
	298 318 343 356 372	3 9 4 5 4	I > II I > II I > II I > II I > II	— — — — —	1463 1483 1508 1521 1537	00 + 520 + 925 + 18 00 + 520 + 925 + 38 00 + 520 + 925 + 63 00 + 520 + 925 + 76 00 + 520 + 925 + 92	—	Колебания решетки (?)	нет	
	—	391 398	3 3	I > II I > II	— —	1556 1563	00 + 516 + 2 · 520 00 + 525 + 2 · 520	0 —2	Расщепление перехода A _{1g} → B _{2u} · E _{2g} · A _{2u} · A _{2u} (?)	K ₀ ⁰ = 39638

Обозначение	Частота, см ⁻¹	Интенсивность	Поляризация			Интерпретация	Погрешность интерпретации	Примечания	Аналог в спектре паров
			по компонентам спектра	по осям кристалла	расстояние от 0—0-перехода, см ⁻¹				
—	444 446	3 2 (II)	$\begin{matrix} I \\ II \end{matrix} \} I > II$	—	1609 1611	$00 + 1609$ $00 + 1611$	—	Расщепление терма $00 + 1610 (?)$	нет
K^I	529 544 559	2 4 1	$\begin{matrix} I = II \\ I \gg II \\ II > I \end{matrix}$	? ? ?	1694 1709 1724	?	—		нет
	571 583	5 3	$\begin{matrix} I > II \\ I = II \end{matrix}$	? ?	1736 1748	$00 + 925 + 811$ $00 + 925 + 820$	0 3	Расщепление терма $00 + 925 + 815 (?)$	
—	~643	1	$I > II$	—	1808	?	—		нет
K_3	665 672 687 696	8 (II) 7 6 7	$\begin{matrix} II > I \\ I \\ II \\ I = II \end{matrix} \}$	a c	1830 1837 1852 1861	$00 + 2 \cdot 925$	—	Теоретическое положение $00 + 2 \cdot A_{1g}$ 39685	нет
K^II_2	751 756	6 4 (II)	$\begin{matrix} I \\ II \end{matrix}$	? ?	1916 1921	$00 + 925 + 987$ $00 + 925 + 989$	4 7	Расщепление терма $00 + 925 + 988 (?)$	нет
	766 778	1 1	$\begin{matrix} I = II \\ II > I \end{matrix}$	? ?	1931 1943	$00 + 925 + 988 + 18$ $00 + 925 + 988 + 30$	—	Колебания решетки (?)	нет

Продолжение табл. VI

Обозначение	Частота, см ⁻¹	Интенсивность	Поляризация			Интерпретация	Погрешность интерпретации	Примечания	Аналог в спектре паров
			по компонентам спектра	по осям кристаллода	расстояние от 0-0-перехода, см ⁻¹				
K_{Π}^{Π}	801	1	$\Pi > I$	?	1966	?	—		
	812 815	4 3	$I \} I > \Pi$ Π	—	1977 1980	$00 + 925 + 1051$ $00 + 925 + 1053$	1 2	Расщепление терма $00 + 925 + 1052$ (?)	нет
	826 834 843 860	3 2 4 2 (II)	$I = \Pi$ I $I > \Pi$ $\Pi > I$	? ? — ?	1991 1999 2008 2025	$00 + 925 + 1070$?	~4	Расщепление терма $00 + 925 + 1070$ (?)	
	887	3	$I > \Pi$	—	2052	$00 + 925 + 1145$ (?)	—18		
	901 904	4 (II) 5	Π I	? ?	2066 2069	$00 + 516 + 2 \cdot 775$ $00 + 525 + 2 \cdot 775$	0 —6	Расщепление перехода $A_{1g} \rightarrow B_{2u} \cdot E_{2g} \cdot B_{2g} \cdot B_{2g}$ (?)	$W_0^0 = 40160$
	964 ~974	4 (II) 4	Π I	? ?	2129 2139	$00 + 925 + 1204$ $00 + 925 + 1215$	0 —1	Расщепление терма $00 + 925 + 1210$ (?)	нет
K_{Π}^{VI}	~40050	5	$I > \Pi$	—	2215	$00 + 925 + 1289$ (?)	1		нет
K_{Π}^{VI}	130 139	5 4 (II)	$I \gg \Pi$ $\Pi \gg I$	? ?	2295 2304	$00 + 925 + 1370$ $00 + 925 + 1381$	0 —2	Расщепление терма $00 + 925 + 1375$ (?)	нет
	204	9	$I > \Pi$	—	2369	$00 + 520 + 2 \cdot 925$	—1	Переход $A_{1g} \rightarrow B_{2u} \cdot E_{2g} \cdot A_{1g} \cdot A_{1g}$	$A_2^0 = 40456$
M_8	245 267 295	8 8 8	$I > \Pi$ $I > \Pi$ $I > \Pi$	— — —	2410 2432 2460	$00 + 520 + 2 \cdot 925 + 41$ $00 + 520 + 2 \cdot 925 + 63$ $00 + 520 + 2 \cdot 925 + 91$	—	Колебания решетки (?)	нет

Обозначение	Частота, см ⁻¹	Интенсивность	Поляризация			Интерпретация	Погрешность интерпретации	Примечания	Аналог в спектре паров	
			по компонентам спектра	по осям кристалла	расстояние от 0—0-перехода, см ⁻¹					
—	317	7	I > II	—	2482	00 + 3520 + 925 (?)	—3	Переход $A_{1g} \rightarrow B_{2u} \cdot E_{2g} \cdot E_{2g} \cdot A_{2g} \cdot A_{1g}$	$K_1^0 = 40559$	
—	367	3	I > II	—	2532	00 + 925 + 1610 (?)	—3		нет	
K_3^I	468	3	I ≫ II	?	2633	?	—		?	
	495 504	4 4	I > II I > II	— —	2660 2669	00 + 2·925 + 811 00 + 2·925 + 820	—1 —1	Расщепление терма 00 + 2·925 + 815 (?)	нет	
K_4	600 615	4 6 (II)	I > II II > I	a c	2765 2780	00 + 3·925	—	00 + 3· A_{1g}	нет	
K_3^{II}	683	4	I > II	—	2848	00 + 2·925 + 988 (?)	10		нет	
K_3^{III}	~740	1	I > II	—	2905	00 + 2·925 + 1052 (?)	3		нет	
	~762	1	I > II	—	2927	00 + 2·925 + 1070 (?)	11			
	~770	1	I > II	—	2935					
K_3^{IV}	~800	1	I > II	—	2965	00 + 2·925 + 1145 (?)	30		нет	
	~837	2 (II)	II > I	?	3002	00 + 520 + 925 + 2·775 (?)	7	Переход $A_{1g} \rightarrow B_{2u} \cdot E_{2g} \cdot B_{2g} \cdot B_{2g} \cdot A_{1g}$	$W_1^0 = ?$	
K_3^V	~905	1	I = II	?	3070	00 + 2·925 + 1210 (?)	10		нет	
M_4	~41130	1	I > II	—	3295	00 + 520 + 3·925 (?)	0	Переход $A_{1g} \rightarrow B_{2u} \cdot E_{2g} \cdot A_{1g} \cdot A_{1g} \cdot A_{1g}$	$A_3^0 = 41378$	
K_5	~550	1	I = II	a/c	3715	00 + 4·925	15	00 + 4 A_{1g}	нет	

между группами полос может быть вычислен уже гораздо более точно, чем по спектру при 77° K , и оказывается равным 924 см^{-1} . Сдвиг всей серии относительно спектра паров с понижением температуры уменьшается и при 20° K составляет уже 254 см^{-1} вместо 287 при 77° K . Создается впечатление, что дублетное строение полос M -серии связано с двукратным вырождением исходного молекулярного термина, отвечающего этой полосе, симметрия которого $E_{1u} = B_{2u} \cdot E_{2g}$. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен в разделе 9.

Серией M и несколькими слабыми полосами (табл. VI) исчерпываются совпадающие полосы в спектрах кристалла и паров. Для всех остальных полос спектра кристалла нельзя найти прямого соответствия в спектре паров бензола. В связи с этим следует отметить, что не раз отмечавшееся сходство этих спектров в значительной мере иллюзорно. В спектре паров наблюдается целая группа серий, происхождение которых связано с переходами с колебательных подуровней основного состояния (серии B , D и др.). Заполнение этих уровней экспоненциально падает с температурой, и соответствующие переходы практически не реализуются при низких температурах.

На рис. 10 приведены совмещенные фотографии начальных участков ряда компонент спектров различных кристаллов бензола при 20° K . Образцы кристаллов отличаются друг от друга ориентацией эллипсоида показателей преломления относительно развитой в них плоскости.

Помимо серии полос M в спектре имеются сравнительно сильные полосы, образующие серию K . Эта серия содержит резко поляризованные полосы поглощения, которые либо присутствуют только в некоторых компонентах спектра, либо их относительная интенсивность в отдельных компонентах резко повышена. Первая группа этой серии (K_1) расположена в области теоретического положения чисто электронного перехода, и ее полосы поэтому могут быть интерпретированы как компоненты $0-0$ перехода, разрешившегося в поле кристалла, так как симметрия кристалла ниже симметрии молекулы и соответствующий запрет снимается. Подробная систематика полос поглощения спектра кристалла может быть почерпнута из рис. 14 и табл. VI.

7. «ДАВЫДОВСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ»

Теоретическое определение возможной поляризации полос, являющихся компонентами чисто электронного перехода в кристалле бензола, было проведено Давыдовым³³ на основании созданной им теории экситонного поглощения молекулярных кристаллов¹⁵. Исходя из того, что четыре молекулы бензола, содержащиеся в элементарной ячейке кристалла, расположены таким образом, что их плоскости приблизительно параллельны оси b^*), им получены следующие результаты. Если принять, что симметрия возбужденных уровней молекулы бензола может быть B_{1u} , B_{2u} или E_{1u} (см. раздел 3), то в кристалле: 1) запрещенный молекулярный переход на уровень B_{1u} делается разрешенным и должен проявиться при направлении электрического вектора световой волны вдоль оси b кристалла; 2) запрещенному молекулярному переходу на уровень B_{2u} в кристалле соответствует дублет полос, одна из которых имеет колебания электрического вектора вдоль оси c , другая — вдоль оси a кристалла; 3) разрешенный двукратно вырожденный молекулярный терм, соответствующий переходу на уровень E_{1u} , в кристалле расщепится и должен проявиться в виде триплета с компонентами по всем трем осям кристалла.

*) Согласно более позднему рентгеноструктурному исследованию кристалла бензола¹⁷ было установлено, что плоскости молекул отклонены от оси b на 13° (см. рис. 1).

Более точный расчет поляризации компонент чисто электронного перехода^{48, 49}, учитывающий последние данные о структуре кристалла бензола¹⁷, показывает, что переходу на уровень B_{2u} в кристалле должен соответствовать не дублет, а триплет с компонентами по трем осям кристалла. Однако небольшое отклонение плоскости молекулы от оси b (13°), вызывающее дополнительное (в отличие от результатов Давыдова) поглощение, поляризованное вдоль этой оси, должно, по-видимому, соответствовать небольшой интенсивности полосы и в первом приближении может быть исключено из рассмотрения (см. также раздел 9). Другим результатом уточнения расчета⁴⁸ является то, что и переходу на уровень B_{1u} в кристалле также должен отвечать триплет с компонентами по всем трем кристаллографическим осям.

Несмотря на то, что к настоящему времени имеется довольно большое число работ, посвященных исследованию спектров поглощения кристалла бензола^{46, 32, 23, 45, 50}, в них отсутствует прямое рентгенографическое определение развитых плоскостей исследованных образцов. Если учесть, что, как было выяснено (см. раздел 5), в тонкослойной кювете могут быть развиты различные плоскости кристалла бензола, то неудивительно расхождение в отождествлении поляризации отдельных полос спектра в различных опубликованных работах.

Для интерпретации спектра поглощения кристалла бензола необходимо прежде всего решить два вопроса. Во-первых, какова поляризация компонент чисто электронного перехода в наблюдаемом спектре относительно осей решетки? Во-вторых, какова симметрия возбужденного уровня молекулы бензола, переходу на который обязано исследуемое поглощение?

Мы постараемся провести тщательный разбор экспериментальных результатов по спектральным и оптическим свойствам кристалла бензола, дать ответ на поставленные вопросы и установить наиболее вероятную трактовку этой части проблемы бензола.

Если сопоставить результаты исследований спектра поглощения кристалла, имеющего очень малое двупреломление (разность хода около $10\text{ м}\mu$ в толщине порядка 1μ) и развитую плоскость, близкую к сечению $N_x N_y$ индикатрисы, с данными Ги и Лемансо²¹, следует сделать заключение, что спектр этот соответствует поглощению света, падающему перпендикулярно к плоскости ac кристалла. Тогда полосы 37786 и 37811 см^{-1} при температуре 77° K и соответственно 37803 и 37843 см^{-1} при 20° K (см. рис. 8 и 10) должны отвечать компонентам чисто электронного перехода либо вдоль c - и a -, либо соответственно вдоль a - и c -направлений в кристалле. Этот результат достаточно надежен и подтвержден в ряде работ^{32, 33, 45, 50}.

Более сложен вопрос о сопоставлении поляризации каждой из этих полос с конкретным направлением в кристалле. Экспериментально установить поляризацию этих полос, используя для идентификации направлений в кристалле компенсатор или кварцевую пластинку с известной разностью хода, чрезвычайно трудно, так как для получения четкого спектра необходим тонкий кристалл, двупреломление которого мало и оценить изменения, вносимые компенсатором, затруднительно. В связи с этим были специально исследованы кристаллы толщиной около 5 и более микрон, которые обладают заметной разностью хода. При этом было установлено, что для направления, отвечающего большему показателю преломления, спектр начинается в более коротковолновой области. Отсюда следует (см. раздел 5), что длинноволновая компонента чисто электронного перехода (37803 см^{-1} при 20° K) соответствует поляризации падающего света вдоль a -оси кристалла.

Согласно расчетам Давыдова³³, обнаружение в спектре поглощения кристалла дублета из *a*- и *c*-полос свидетельствует о том, что из двух возможных запрещенных переходов в молекуле бензола на уровни B_{1u} и B_{2u} для интерпретации наблюдаемого поглощения выбор следует сделать в пользу второго (B_{2u}). Вследствие этого из тех же расчетов видно, что при поляризации падающего света вдоль оси *b* кристалла поглощение должно отсутствовать.

На рис. 10 приведены фотографии спектров кристаллов бензола с различными развитыми плоскостями. Из обширной коллекции таких снимков, содержащих спектры практически с любым соотношением интенсивности между компонентами чисто электронного перехода, выбраны и представлены на рис. 10 лишь те, поляризация полос в которых наиболее резка. Как было показано выше, спектр образца *a* соответствует падению света перпендикулярно к плоскости *ac*. В спектрах двух других образцов характерным является значительное, если не полное, ослабление поглощения в одной из компонент спектра в области 0—0-перехода. Согласно предсказаниям Давыдова, это может быть вызвано тем, что у таких образцов кристаллографическая ось *b* лежит в развитой плоскости или близка к ней. Такой вывод и был сделан ранее²³, в соответствии с чем развитая плоскость в образце *b* сопоставлялась плоскости *cb*.

Как уже указывалось выше, в спектре кристалла отсутствуют аналогии всех тех серий полос спектра паров, происхождение которых связано с переходами с возбужденных колебательных уровней основного состояния. Однако при постепенном нагревании кристалла было установлено появление сравнительно широкой полосы около 37200 см^{-1} и рост ее интенсивности с повышением температуры³². Полоса эта смещена приблизительно на 285 см^{-1} относительно первой линии B^0 -серии паров (37482 см^{-1}) и, по-видимому, должна быть с ней сопоставлена. В настоящее время, однако, отсутствуют количественные измерения интенсивности этой полосы при разных температурах и сопоставление этих данных с экспоненциальной зависимостью, вытекающей из Больцмановского множителя для колебания 606 см^{-1} .

Люминесценция кристаллического бензола при низкой температуре^{46, 32, 50, 51} начинается полосой около 37200 см^{-1} . Детальное исследование структуры этой полосы и сопоставление ее с «температурной» полосой поглощения еще не проведено. Поэтому интерпретация спектра люминесценции как переходов из экситонных состояний на колебательные уровни основного состояния⁵⁰ кажется недостаточно убедительной. Вопрос о природе люминесценции кристалла бензола еще ждет своего решения, особенно в связи с установленным общим своеобразием люминесценции подобных кристаллов⁵².

Таким образом, анализ экспериментальных данных и сравнение их с теоретическими предсказаниями позволяют в настоящее время заключить следующее:

1. Симметрия перехода, которому обязано поглощение бензола в области $2600\text{—}2200\text{ Å}$, $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$. Переход запрещен в свободной молекуле и разрешается в виде экситонного дублета резко поляризованных полос в спектре кристалла.

2. Поляризации падающего на кристалл света вдоль *a*- и *c*-осей отвечают полосы чисто электронного перехода 37803 и 37843 см^{-1} соответственно (температура 20° K).

3. Поглощение света при поляризации вдоль оси *b* кристалла в области чисто электронного перехода практически отсутствует.

Тонкие особенности спектров кристаллов будут приведены в разделе 9.

8. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ДЕЙТЕРОБЕНЗОЛОВ И ИХ СМЕСЕЙ

Спектр поглощения кристалла изотопно чистого гексадейтеробензола до сих пор, по-видимому, не был исследован*). Связано это с трудностью проведения реакции полного обмена водорода на дейтерий. Даже в препаратах, содержащих 99% D, концентрация C_6HD_5 может достигать 6%.

Это обстоятельство, однако, может не помешать анализу спектра, так как наличие такой примеси практически не возмущает основную решетку

из-за близости физических и химических свойств изотопных молекул. Подтверждением этого соображения является тот факт, что сдвиг спектра обычного бензола, растворенного в гексадейтеробензоле, составляет лишь $\sim 19\text{ см}^{-1}$ по сравнению с его положением в чистом кристалле обычного бензола.

Спектр поглощения кристалла гексадейтеробензола по своей структуре полностью аналогичен спектру обычного бензола. В области чисто электронного перехода обнаружены резко поляризованные полосы поглощения, имеющие такое же расположение, как и в спектре обычного бензола. Точная величина расщепления не может быть установлена по спектрам препаратов, не являющихся изотопно чистыми, в связи с тем, что, как будет видно из дальнейшего, эта величина существенно зависит от концентрации дейтерия³⁸. Можно указать, однако, что расщепление имеет тот же порядок, что и в спектре кристалла обычного бензола (около $30\text{--}40\text{ см}^{-1}$). Полосы 0—0-перехода расположены вблизи 38040 см^{-1} , что отвечает уменьшению колебания E_{2g} приблизительно до 500 см^{-1} . Величина полносимметрического колебания уменьшается до 880 см^{-1} (в согласии с данными Ингольда⁴ по спектрам паров). Серия M оказывается сдвинутой на 190 см^{-1} в коротковолновую сторону.

Особенный интерес представило спектральное исследование смешанных кристаллов, состоящих из различных дейтерированных производных бензола. Спектр поглощения таких смешанных монокристаллов, так же как и спектр паров смеси (см. рис. 5), в области сочетания с E_{2g} представляет собой суперпозицию спектров отдельных компонент (рис. 11). Интенсив-

ность полос в группе грубо соответствует концентрации данного замещенного бензола. Это проверялось по совпадению общей концентрации дейтерия с данными по степени дейтерации препарата. Начала спектров поглощения отдельных изотопных форм сдвинуты по отношению к соответствующим спектрам паров на $240\text{--}250\text{ см}^{-1}$. Интервалы между полосами такие же, как и в спектре паров (от 28 до 31 см^{-1}).

*) Проведенный анализ данных Змерли⁵⁰ показывает, что образец, принятый им за чистый C_6D_6 , в действительности представлял собой смесь C_6D_6 и C_6HD_5 .

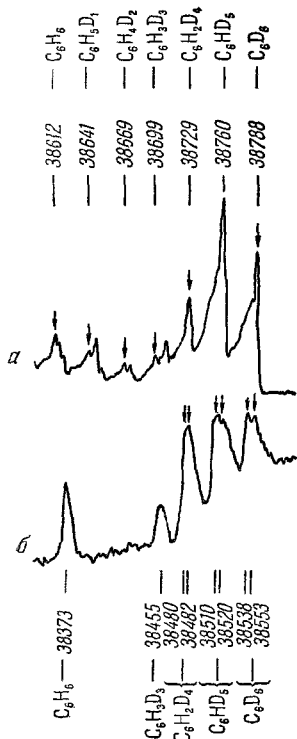


Рис. 11. Микрофотограмма спектра смешанного кристалла, полученного из препарата с 81% D, в который добавлен обычный бензол. Участок спектра, отвечающий сочетанию 0—0-перехода с колебанием E_{2g} . Для сравнения приведен этот же участок спектра газообразной смеси над препаратом с 81% D. а — пары; б — кристалл (20° K).

В спектрах кристаллов дейтеробензолов также наблюдается расщепление дважды вырожденного молекулярного колебания E_{2g} (полосы M -серии). Оно менее ярко выражено, чем в спектре бензола из-за некоторого размытия полос, но в ряде случаев может быть измерено. Величина этого расщепления составляет $10\text{--}15\text{ см}^{-1}$. Чем слабее соответствующая полоса

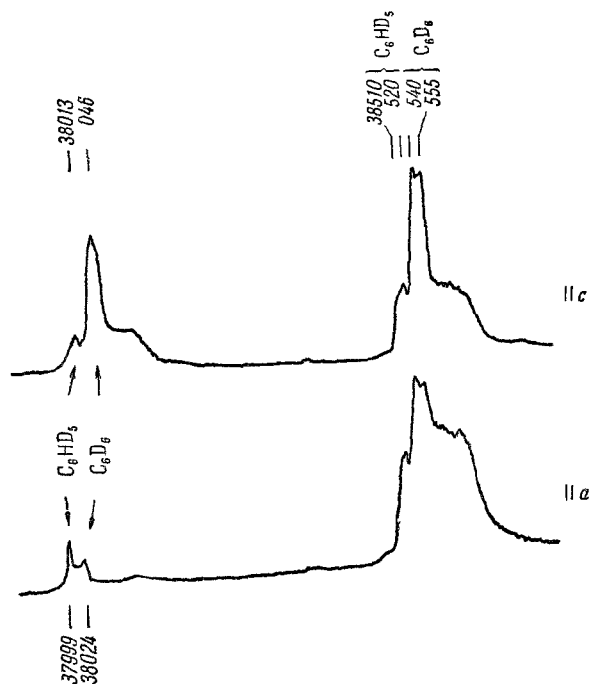


Рис. 12. Микрофотограмма начального спектра кристалла, полученного из препарата с 96% D.

(чем меньше концентрация молекул данного типа), тем меньше расщепление. В ряде препаратов содержалась примесь обычного бензола (концентрация менее 10%). В спектре он проявляется в виде резкой одиночной полосы поглощения (38373 см^{-1}). Таким образом, можно думать, что величина и четкость расщепления этого электронно-колебательного уровня пропорциональна концентрации данной составляющей смеси.

В области $0\text{--}0$ -перехода в спектрах смешанных кристаллов наблюдаются отчетливые группы поляризованных полос, принадлежащих отдельным компонентам смеси. Это было установлено при сопоставлении спектров поглощения кристаллов, полученных из препаратов разной степени дейтерации. Дополнительным критерием правильности выделения дублетов полос $0\text{--}0$ -перехода каждого из дейтерозамещенных бензола явилось совпадение величин молекулярных колебаний с данными из спектров паров.

В спектре образца с 96% D виден дублет a - и c -полос гексадейтеробензола с расщеплением около 22 см^{-1} и дублет таких же полос C_6HD_5 с расщеплением 14 см^{-1} (рис. 12). В спектре образца с 94% D, помимо полос C_6D_6 и C_6HD_5 , обнаружены слабые полосы $C_6H_2D_4$ и следы C_6H_6 . Обе эти полосы неполяризованы и одиночны. В спектре смешанного кристалла, полученного из препарата с 81% D, в области $0\text{--}0$ -перехода наблюдается

группа резко поляризованных дублетов, отвечающих C_6D_6 , C_6HD_5 и $C_6H_2D_4$. Видны также неполяризованные полосы $C_6H_3D_3$ и $C_6H_6^*$).

Для того чтобы проверить, связана ли величина расщепления 0—0-полосы с концентрацией соответствующей компоненты в смеси, были исследованы спектры образцов с исходной концентрацией дейтерия в 81%, в которые был добавлен обычный бензол. Оказалось, что при содержании бензола в образце более чем 10—15%, ранее неполяризованный 0—0-переход испытывает расщепление, которое равно 11 см^{-1} при концентрации бензола 25% (рис. 13)**).

Так же как и в спектре кристалла обычного бензола, расстояние от коротковолновой полосы дублета (c -полосы) до дублета в области сочетания

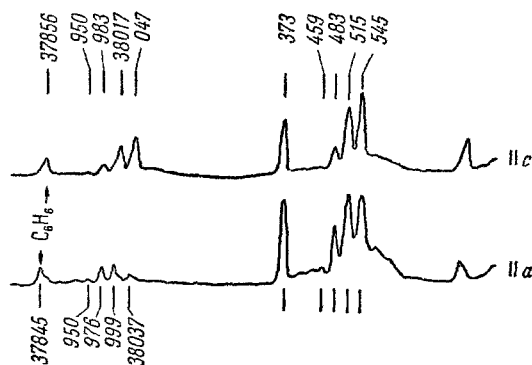


Рис. 13. Микрофотограмма начального участка спектра кристалла, полученного из препарата с 81% D, в который был добавлен обычный бензол (его концентрация около 25%).

с E_{2g} отвечает величине этого колебания в возбужденном электронном состоянии. Найденные из спектров кристаллов величины этих колебаний хорошо согласуются с теми, которые установлены Ингольдом по спектрам паров⁴, и по мере увеличения числа атомов дейтерия в молекуле уменьшаются от 521 см^{-1} для бензола до 499 см^{-1} для гексадейтеробензола. Величина полностью симметрического «дыхательного» колебания молекулы также уменьшается при переходе к дейтерозамещенным от 925 до 880 см^{-1} (см. табл. V).

Таким образом, сравнительное исследование спектров поглощения обычного и дейтерированных соединений бензола показало:

1. Полная или частичная замена атомов водорода на дейтерий не приводит к изменению правил отбора для переходов под влиянием света. В спектре сохраняются поляризация полос поглощения и их относительная интенсивность, характерная для кристалла бензола.

2. Дейтерирование приводит к небольшому сдвигу спектра в коротковолновую сторону, который составляет около 30 см^{-1} на каждый замещенный атом. Одновременно происходит и уменьшение основных молекулярных колебаний (приблизительно на 1% на один замещенный атом).

3. Для случая кристаллической смеси различным образом дейтерированных молекул бензола в области чисто электронного перехода в спектре наблюдается наложение полос отдельных компонент смеси. При этом сохраняется присущее спектрам чистых кристаллов расщепление и поляризация соответствующих полос. Величина расщепления оказывается резко зависящей от концентрации данной компоненты. Оценки концентрации позволили установить, что заметное расщепление ($3\text{—}4\text{ см}^{-1}$) наступает при концентрации примеси в 10—15%. При концентрации около 35%

*) $C_6H_2D_4$ в спектрах некоторых образцов был представлен в виде тесного дублета с расстоянием между полосами в 5 см^{-1} . По-видимому, эти полосы принадлежат двум изомерам этой молекулы, симметричному и несимметричному.

**) При исследовании поглощения ряда смешанных кристаллов дейтеробензолов было отмечено параллельное смещение спектров, происхождение которого пока не выяснено. Для некоторых случаев этот сдвиг достигал 10 см^{-1} . При сдвиге не нарушалось относительное расположение полос поглощения и их поляризация. Поэтому приведенные здесь и ниже данные по абсолютным значениям частот полос унифицированы, исходя из того, что для полосы серии M_1 гексадейтеробензола была принята частота $38\,545\text{ см}^{-1}$.

расщепление достигает 20 см^{-1} . В спектре чистого кристалла экситонное расщепление имеет, как известно, величину 45 см^{-1} . Эти данные свидетельствуют о монотонной (в грубом приближении — линейной) зависимости величины расщепления от концентрации. Такая зависимость и обнаруженный характер полос поглощения служат указанием на образование в исследуемых объектах примесных экситонных состояний *).

9. ДЕТАЛЬНАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ БЕНЗОЛА

В этом разделе мы отметим некоторые особенности спектров кристаллов бензола, понимание которых в настоящее время недостаточно. Дальнейшие исследования этих вопросов должны не только помочь более глубокой интерпретации спектра кристалла бензола, но, по-видимому, и пролить свет на некоторые неизвестные пока черты поглощения кристаллов вообще.

На рис. 14 приведена одна из характерных фотографий спектра поглощения кристалла бензола при 20° К . Развитая плоскость этого образца соответствует некоторому косому сечению элементарной ячейки. В табл. VI приведены частоты полос этого спектра с интерпретацией части из них. Там же указаны данные о поляризации полос поглощения.

а) **Д о п о л н и т е л ь н ы е с е р и и п о л я р и з о в а н н ы х п о л о с.** Помимо уже разобранных выше полос поглощения, образующих серии *M* и *K*, в спектре кристалла бензола имеется еще по крайней мере семь серий поляризованных узких полос, обозначенных на рис. 14 индексами от K^I до K^{VII} . Полосам этим не удастся найти аналогов в спектре паров. Каждый член этих серий представляет собой тесный дублет узких и сравнительно резких полос с расщеплением от 2 до 11 см^{-1} . Отдельные члены каждой серии связаны между собой полносимметрическим колебанием 925 см^{-1} (см. табл. VI). Первые полосы серий расположены на расстояниях в 815, 988, 1052, 1145, 1210, 1289 и 1375 см^{-1} от теоретического положения 0—0-перехода, равного 37835 см^{-1} (см. ниже, б)).

Характерной особенностью полос этих серий является их аномальная поляризация. Было установлено, что на фотографиях спектров поглощения некоторых образцов, развитые плоскости которых отвечают косым срезам решетки кристалла, и, в частности, в том спектре, который приведен на рис. 14, дублеты этих полос нацело поляризованы по компонентам. В связи с тем, что эти спектры относятся к косому срезу элементарной ячейки **), их компоненты не являются главными (см. раздел 6). Отсюда следует, что полосы поглощения этих дополнительных серий поляризованы не по главным направлениям в кристалле. Об этом же свидетельствует и анализ главных компонент спектра (см. рис. 10). На этих фотографиях полосы дублетов дополнительных серий слабо поляризованы и видны одновременно при обеих поляризациях падающего света. Сказанное выше хорошо иллюстрируется спектрами двух образцов на рис. 15.

При использовании законов обычной кристаллооптики поглощение описывается тензором второго ранга, оси которого в орторомбических кристаллах бензола совпадают с кристаллографическими осями. Особен-

*) Исследованное экситонное поглощение примеси изотопных молекул по своим проявлениям принципиально отличается от экситонного поглощения в смешанных (ионных) кристаллах⁵³, которое свидетельствует об образовании смешанных экситонных состояний большого радиуса.

**) Об этом можно судить и по поляризации полос в области чисто электронного перехода. В случае косого среза решетки в спектре нет четкого разделения *a*- и *c*-полос по компонентам — они одновременно наблюдаются на обоих снимках (см. рис. 14 и ср. с рис. 10, образец *a*).

ности поляризации полос дополнительных серий свидетельствуют о том, что соответствующему поглощению кристалла бензола отвечает более сложная фигура, чем трехосный эллипсоид и оно не может быть описано тензором второго ранга.

Такой характер поглощения может быть связан с тем, что в данном случае нельзя пренебрегать конечностью длины волны света, и за данные полосы поглощения ответственны переходы в те точки экситонной зоны, для которых волновой вектор, равный волновому вектору световой волны, отличен от нуля.

Теоретически учет конечности длины волны света при экситонном поглощении (пространственная дисперсия) был произведен Пекаром в ряде его последних работ ⁵⁸. Обнаруженная Гроссом и Каплянским ⁵⁸, а также Горбанем ⁵⁹ поляризация одной из полос поглощения в спектре кубического кристалла закиси меди, исследование некоторых магнето-оптических эффектов на экситонах в кристаллах сернистого кадмия ⁶⁰ — все эти работы свидетельствуют о возможности экспериментального наблюдения следствий пространственной дисперсии в кристаллах.

Благодаря тому, что молекула и кристалл бензола хорошо изучены и их энергетическая структура в значительной мере интерпретирована, исследование деталей спектра этого кристалла с целью выяснения роли пространственной дисперсии представляется весьма плодотворным.

б) Тонкая структура компонент чисто электронного перехода. За теоретическое положение чисто электронного перехода в спектре кристалла можно грубо принять «центр тяжести» наблюдаемого дублета полос. В этом случае его частота оказывается равной 37825 см^{-1} . С другой стороны, положение этого перехода можно определить, используя данные по спектрам кристаллического раствора бензола (см. раздел 8). Было установлено, что сдвиг при переходе от кристалла к раствору составляет 19 см^{-1} ($38374 - 38355 = 19\text{ см}^{-1}$, где 38355 см^{-1} — средняя частота дублета $0-0 + E_{2g}$). Положение $0-0$ -перехода в спектре раствора равно 37855 см^{-1} , поэтому его положение в спектре кристалла должно быть 37835 см^{-1} . Эта частота и была принята за $0-0$ -переход при анализе спектра (см. табл. VI).

При определении величины расщепления в дублетах экситонных полос спектра кристалла было установлено, что эта величина не остается постоянной в спектре и меняется при переходе от одного обертона к другому. В группе K_1 она составляет 40 см^{-1} , в группе K_2 — 44 см^{-1} , в группе K_3 — 24 см^{-1} , в группе K_4 — 15 см^{-1} , а в группах K_5 и K_6 — близка к нулю (температура 20° K). Если принять, что относительная интенсивность поглощения в этих группах такая же, как в полосах серии A^0 спектра паров ³¹, то можно сделать заключение о пропорциональности величины расщепления силы осциллятора данного перехода. Этот вывод согласуется со следствиями теории, развитой Давыдовым ¹⁵.

Тщательное исследование спектров поглощения кристаллов бензола при 20° K на приборе большой дисперсии ⁴⁵ показало, что, в отличие от полосы 37803 см^{-1} , вторая полоса $0-0$ -перехода 37843 см^{-1} является дублетной (37839 и 37846 см^{-1}). При этом, в зависимости от того, какая кристаллографическая плоскость развита в различных образцах, относительная интенсивность полос этого дублета изменяется. Такое же расщепление коротковолновой компоненты дублета обнаружено и для последующих обертонов K -серии спектра кристалла ($37839/846\text{ см}^{-1}$, $38764/772\text{ см}^{-1}$, $39687/696\text{ см}^{-1}$).

Наличие дублета поляризованных полос $37839/846\text{ см}^{-1}$ в спектре кристалла и изменение их относительной интенсивности при смене сечения решетки привело к предположению о связи одной из этих полос с компонентой

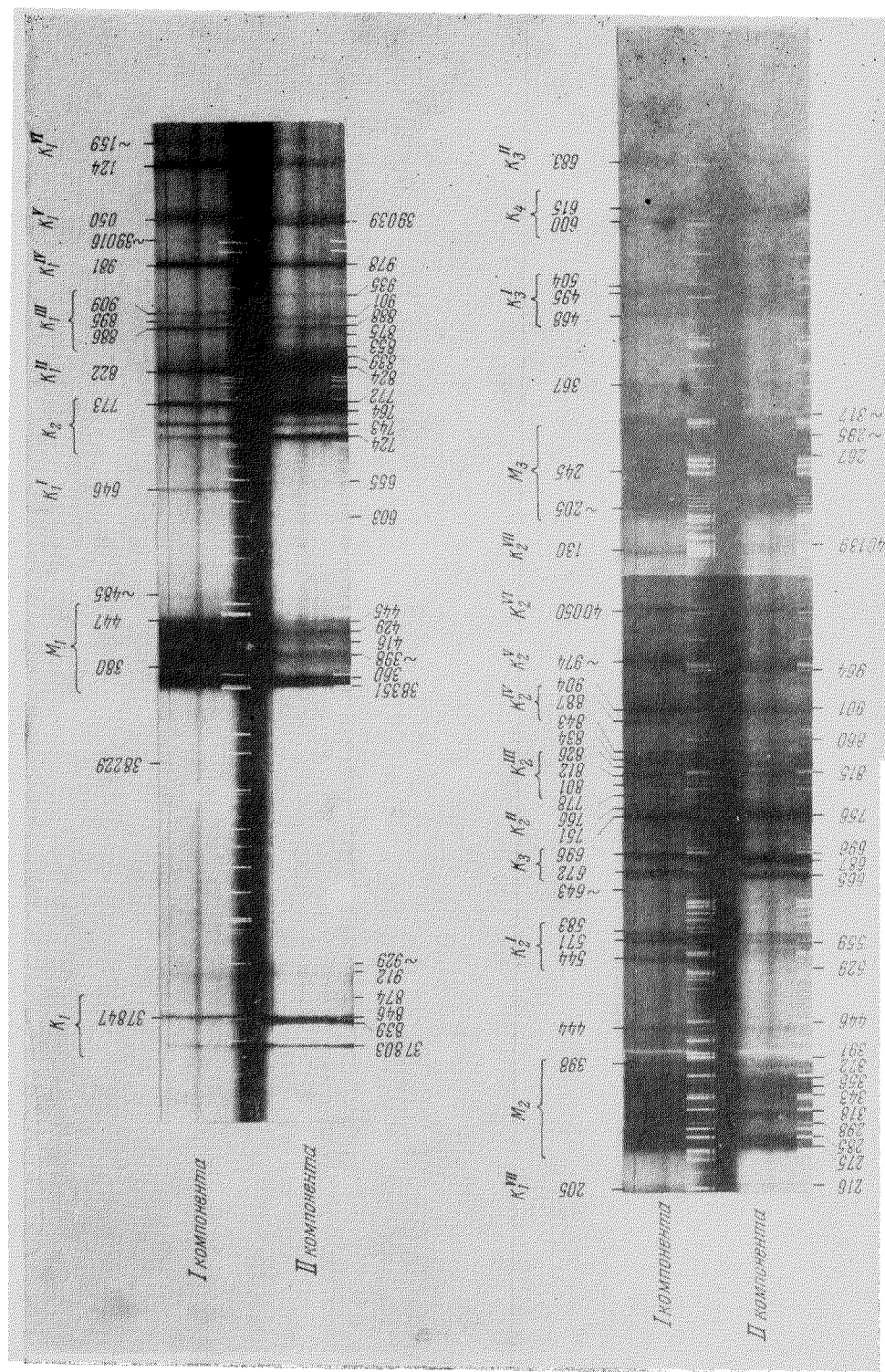


Рис. 14.

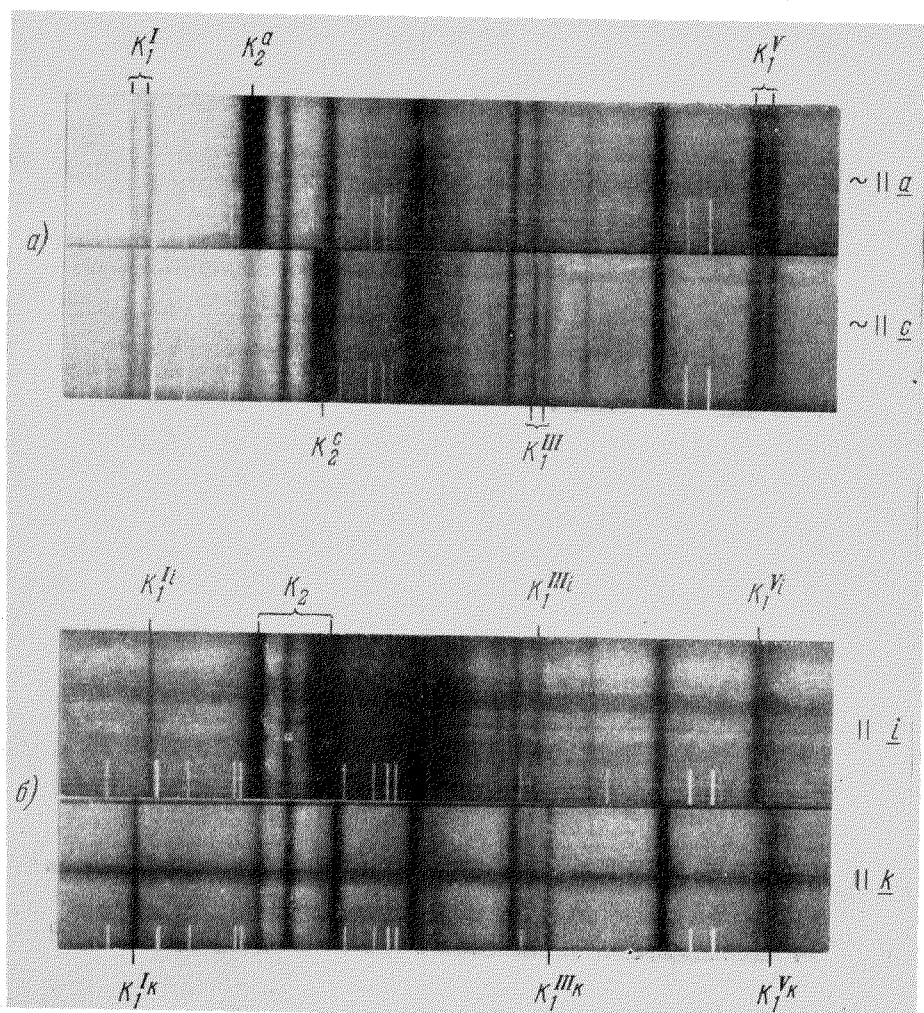


Рис. 15. Участки спектров кристаллов бензола (20° K).
 а) Кристалл, плоскость которого близка к ac ; б) кристалл, плоскость которого отвечает косому срезу решетки (плоскость ik).

0—0-перехода, поляризованной вдоль третьей оси кристалла, оси b (см. ⁴⁵). Появление ее в спектре могло объясняться небольшим отклонением молекулы от оси b , что не учитывалось ранее. Это предположение, однако, пока не удалось связать с установленным общим ослаблением поглощения в области 0—0-перехода при поляризации света вдоль b -оси кристалла (см. рис. 10).

Некоторые дополнительные особенности наблюдаются в отдельных членах серии K . В группе K_2 появляется слабо поляризованная полоса 38743 см^{-1} , аналога которой нет в других членах серии. В группе K_3 видно, что положение a -полосы различно в разных компонентах спектра кристалла с косым срезом решетки (39665 и 39672 см^{-1} на рис. 14). Подобное же различие в положении полос имеется и в группе K_4 .

С коротковолновой стороны от группы K_1 наблюдается несколько более слабых и размытых полос поглощения, которые, по-видимому, следует отнести к колебаниям решетки кристалла. Некоторым аргументом в пользу этого предположения служит обнаружение аналогичной по структуре группы более сильных полос вблизи перехода $0—0+E_{2g}$ и соответствующих обертонов (см. рис. 14 и табл. VI).

Таким образом, если в первом приближении 0—0-переход (а также его обертоны) в спектре кристалла бензола может быть описан с помощью дублета a - и c -полос, то последующие уточнения интерпретации должны включать и изложенные здесь дополнительные особенности поляризации этих полос поглощения.

в) Тонкая структура перехода $A_{1g} \rightarrow (B_{2u} \cdot E_{2g})$. Электронно-колебательный переход в сочетании с неполносимметрическим колебанием E_{2g} имеет симметрию E_{1u} ($B_{2u} \cdot E_{2g} = E_{1u}$) и согласно теоретико-групповому расчету разрешен и в свободной молекуле, и в кристалле. Согласно расчетам Давыдова этому молекулярному терму в кристалле должен отвечать триплет полос, поляризованных по трем осям кристаллической решетки. В действительности этому переходу в спектре отвечает дублет неполяризованных («слабо поляризованных») полос ($M_1 = 38351/360\text{ см}^{-1}$). Создается впечатление, что здесь мы имеем дело с обычным снятием двукратного вырождения (бете-расщепление). Этому, однако, противоречит эксперимент с кристаллическими смесями дейтерозамещенных (раздел 8). Было установлено, что в спектрах поглощения таких смешанных кристаллов также наблюдается расщепление этого терма молекул. При этом величина расщепления оказалась зависящей от концентрации данной составляющей смеси. При небольшом содержании бензола (менее 10%) в смеси дейтеробензолов этот терм не расщеплен и выступает как резкая одиночная полоса (38374 см^{-1}). По-видимому, это противоречит элементарной теории бете-расщепления в фиксированном внешнем кристаллическом поле*), в которой отсутствует зависимость от концентрации, и заставляет предположить, несмотря на слабую поляризацию соответствующих полос, что в образовании дублета $38351/360\text{ см}^{-1}$ существенную роль играют резонансные взаимодействия между одинаковыми молекулами.

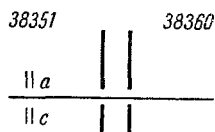
В связи с изложенными здесь особенностями поглощения, отвечающими переходу $A_{1g} \rightarrow E_{1u}$, возникает совершенно общий вопрос о причинах, вызывающих реализацию «давыдовского расщепления». В применении к случаю кристалла бензола это вопрос о том, почему чисто электронный переход в кристалле представлен в виде резко поляризованного дублета, а электронно-колебательный переход $A_{1g} \rightarrow E_{1u}$ — в виде слабо поляризованных полос поглощения?

*) Величина и симметрия поля практически не изменяются при замене молекулы на изотопную.

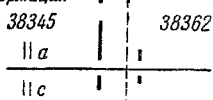
При анализе спектров других молекулярных кристаллов этот вопрос также чрезвычайно актуален. Замечено, что далеко не все молекулярные термы испытывают расщепление и представлены в спектре кристалла резко поляризованными полосами. Эксперимент показывает, что чаще всего такое расщепление реализуется лишь для наиболее длинноволновых полос электронного перехода.

Согласно теоретическим представлениям, на осуществление экситонного расщепления в первую очередь должна влиять сила осциллятора соответствующего молекулярного поглощения. В случае спектра бензола это не может снять затруднения, так как 0—0-переход в нем в несколько раз слабее электронно-колебательного. Остается предположить, что решающую

1. Свободный



2. Слабая деформация



3. Сильная деформация

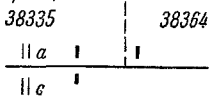


Рис. 16.

роль в этом вопросе должна играть величина экситон-фононного взаимодействия.

Своеобразная особенность в поведении полос этого поглощения была обнаружена также при исследовании влияния термического деформирования кристаллов на спектр ^{44, 54}.

Все исследование спектральных свойств кристаллов бензола было осуществлено на образцах, полученных кристаллизацией жидкости между кварцевыми окошками тонкослойной кюветы. С другой стороны, было показано ⁴⁴, что в соприкасающемся с кварцевой подложкой кристалле при охлаждении могут возникать температурные напряжения, связанные с разными коэффициентами расширения кристалла и кварца. Эти напряжения в кристалле искажают нормальный вид спектра поглощения. В част-

ности, это явление было обнаружено и на очень тонких кристаллах бензола. Если толщина кристалла меньше, чем один микрон, и, особенно, если образец получен прямым замораживанием жидкости без последующей перекристаллизации вблизи плавления, то в этом случае наблюдаются эффекты, связанные с искажением спектра внутренними деформациями образца. Величина этого эффекта растет с уменьшением толщины кристалла. На рис. 16 показана структура спектров свободного и напряженного кристаллов бензола в области группы M_1 (кристалл очень тонкий, поэтому поглощение в области 0—0-перехода не может быть зафиксировано). Полосы спектра заметно размываются. Расщепление между исходными полосами $38\,351/360\text{ см}^{-1}$ резко увеличивается и достигает 29 см^{-1} . Возникает резкая поляризация коротковолновой полосы этого дублета.

Происхождение «наведенной» резкой поляризации полос спектра в напряженных кристаллах пока остается невыясненным не только для случая бензола, но и для других исследованных кристаллов ⁴⁴. Однако не исключено, что в дальнейшем поведение полос поглощения в деформированных образцах позволит глубже исследовать природу термов молекулярных кристаллов.

г) Ф о р м а и с и м м е т р и я м о л е к у л ы в к р и с т а л л е. Анализ спектров поглощения кристалла и паров бензола показал, что 0—0-переход запрещен в свободной молекуле вследствие ее высокой симметрии. Полоса поглощения, отвечающая этому переходу, отсутствует в спектре паров. В спектре поглощения кристалла 0—0-переход разрешается, и в соответствующей области спектра виден дублет резко поляризованных полос. Снятие запрета по симметрии связано с воздействием кристаллического анизотропного поля, имеющего сравнительно низкую

симметрию. Появившиеся в результате разрешения полосы поглощения несколько менее интенсивны, чем полосы, отвечающие сочетанию 0—0-перехода с неполносимметрическим колебанием, которые были разрешены уже в спектре паров бензола. Грубая оценка показывает, что отношение интенсивностей этих двух групп полос (групп M_1 и K_1) равно 3—5. Характер поляризации полос поглощения в группе K — наличие дублета a - и c -полос и отсутствие поглощения (или его малая интенсивность) при поляризации света вдоль оси b кристалла (см. выше) — свидетельствуют о том, что местная симметрия кристалла в области, где расположена молекула, близка к C_{2h} ³³.

Симметрия свободной молекулы бензола D_{6h} , однако в кристалле согласно рентгенографическим исследованиям имеются небольшие отклонения от этой высокой симметрии¹⁷. Различие в величинах межатомных расстояний и углов при вершинах шестиугольного каркаса снижают симметрию молекулы в кристалле до C_{2h} . Некомпланарность углеродных атомов, отмеченная на рис. 2, приводит к исчезновению еще нескольких элементов симметрии. В результате в кристалле симметрия молекулы бензола соответствует точечной группе C_i . Разница в величине межатомных расстояний составляет 0,005 Å, в углах — $1^\circ 14'$, что отвечает соответственно 0,4 и 0,8%. Некомпланарность атомов вызвана их смещением из плоскости на 0,0013 Å.

Для того чтобы снять запрет по симметрии с перехода в молекуле, относящейся к группе D_{6h} , достаточно перейти к симметрии C_{2h} . При этом изменения длин связей и углов на 0,4—0,8% достаточно, как это следует из эксперимента, чтобы прежде запрещенные переходы проявились с заметной интенсивностью. Значительно более слабые искажения, понижающие симметрию до C_i , будут воздействовать на структуру и интенсивность уже разрешенного перехода.

По-видимому, влияние некомпланарности углеродных атомов невелико, поэтому спектр в основном отображает симметрию C_{2h} (b -поглощение отсутствует или очень слабо). Может быть, тонкая структура в полосах поглощения, которая наблюдается в спектрах при 20° К (см. выше), частично связана с отходом молекулы от симметрии C_{2h} к C_i .

Таким образом, по спектру поглощения кристалла (если речь идет о разрешении запрещенного по симметрии перехода) можно судить об искажении симметрии молекулы, вытекающем из изменения длин связей всего на 0,4%. Сказывается это в появлении новых полос поглощения, интенсивность которых лишь в 3—5 раз меньше тех полос, которые были разрешены уже в спектре паров. Такая чувствительность спектра неудивительна, так как разрешение запрещенного перехода с помощью неполносимметрического колебания E_{2g} (пары бензола) также, по сути дела, вызвано взаимными перемещениями атомов при соответствующем колебании, когда межатомные расстояния меняются приблизительно на 0,015 Å¹⁷, нарушая высокую симметрию молекулы. Эта величина в три раза больше тех изменений длин связей, которые вызывают разрешение 0—0-перехода (0,005 Å). По-видимому, именно этим различием вызвано наблюдаемое в спектре отношение, равное 3—5, интенсивности перехода, получившего свое разрешение от колебания E_{2g} , к интенсивности перехода, разрешившегося в результате понижения симметрии молекулы в кристалле по сравнению с симметрией свободной молекулы.

Выше отмечалось, что в молекулах частично дейтерированных бензолов (спектры паров), несмотря на нарушение симметрии D_{6h} , 0—0-переход заметно не проявляется. Этот экспериментальный результат, по-видимому, говорит о том, что искажения каркаса углеродных атомов при дейтерировании невелико и во всяком случае меньше, чем те изменения в структуре

молекулы, которые наблюдаются при агрегации их в кристалл. Об этом же свидетельствует малый сдвиг спектров дейтерозамещенных по отношению к спектру обычного бензола. Этот сдвиг (в среднем 80 см^{-1}) значительно меньше сдвига бензол—толуол и составляет около $1/4$ сдвига пары—кристалл для спектра обычного бензола.

д) «Эффект Раббы» для примесного поглощения. При исследовании особенностей спектров смешанных кристаллов дейтеробензолов было обращено внимание на следующее.

Как указывалось выше, была установлена монотонная зависимость величины расщепления чисто электронного перехода данной составляющей смеси от концентрации. Однако крутизна этой зависимости оказалась

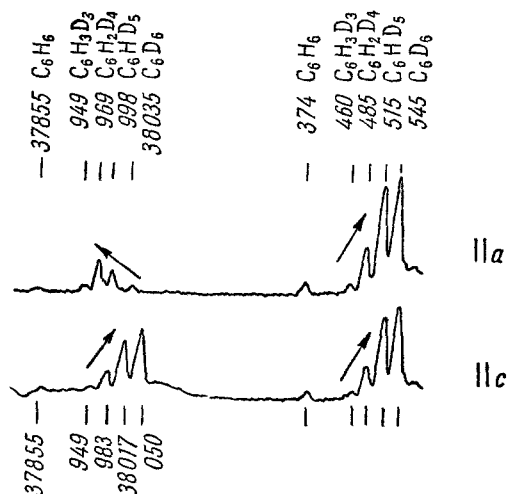


Рис. 17.

неодинакова для молекул разных изотопных форм и тем больше, чем ближе уровень данной формы к уровню кристалла растворителя. Так, например, в ряде образцов, растворителем в которых являлся гексадейтеробензол, концентрация обычного бензола была выше концентрации тридейтеробензола, в то время как расщепление полос тридейтеробензола составляло 5 см^{-1} , а полоса обычного бензола была не расщеплена. Как мы видим, уровень примеси обычного бензола наиболее удален от полос, принадлежащих растворителю. Чем ближе уровень примеси к экситонным полосам кристалла растворителя, тем легче возникает при данной концентрации расщепление примесного уровня.

Другая особенность была отмечена в относительной интенсивности *a*- и *c*-полос для разных составляющих смеси. Было установлено, что для достаточно удаленных от уровней растворителя полос примеси, даже в том случае, когда их концентрация значительна и имеется экситонное расщепление, относительная интенсивность *a*- и *c*-полос близка к величине, диктуемой моделью ориентированного газа, и совпадает с поляризационным отношением в спектре такого же сечения чистого кристалла без примеси. Примером этого могут служить полосы обычного бензола $37845/856\text{ см}^{-1}$ в спектре на рис. 13, отстоящие на 90 см^{-1} от полос гексадейтеробензола, являющегося растворителем. О близости поляризационного отношения соответствующих *a*- и *c*-полос к модели ориентированного газа (около 1 : 1, так как наклон молекулы близок к 45°) можно судить, сравнивая его с таким же отношением для полос в области сочетания с колебанием E_{2g} (см. примечание на стр. 607). С другой стороны, сближение уровней

примеси и растворителя сопровождается их взаимным возмущением, что сказывается в нарушении поляризационного отношения и сильного его отклонения от модели ориентированного газа, причем тем большего, чем ближе расположены эти уровни (рис. 17). В связи с определенным составом исследованных смесей дейтеробензолов, растворителем в которых обычно является гексадейтеробензол, а содержание примесей иногда достигает 50%, нарушения поляризационных отношений особенно заметны для полос, принадлежащих высокодейтерированным формам молекул*). Величина его достигает почти 1 : 10 в особо ярко выраженных случаях вместо 1 : 1, следущего из модели ориентированного газа.

Обе изложенные выше особенности поглощения смесей дейтеробензолов были оценены лишь качественно; они пугаются в строгих количественных промерах. Однако характер этих явлений заставляет предположить, что они связаны с «эффектом Рашби»⁵⁵, описывающим аномальное перераспределение интенсивности полос примесного поглощения, расположенного в непосредственной близости от экситонных зон энергии кристалла растворителя. Как нам представляется, реализация этих особенностей примесного поглощения облегчается близостью природы молекул примеси и основного кристалла, что имеет место в случае раствора изотопных молекул. Теория этого явления⁵⁵ требует дальнейшего развития в применении к растворам значительных концентраций.

10. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы постарались возможно более полно изложить экспериментальные результаты, касающиеся исследования спектров поглощения бензола — излюбленного объекта спектральных работ, и провести наиболее вероятную трактовку наблюдаемых фактов.

При этом было установлено, что общий характер спектра кристалла, расположение и поляризация его наиболее интенсивных полос поглощения могут быть удовлетворительно осмыслены на основании теории, развитой Давыдовым¹⁵. С другой стороны, однако, ряд опытных фактов, касающихся тонкой структуры спектра, изложенных в разделе 9, не могут сейчас до конца быть сопоставлены с теоретическими представлениями. В значительной мере это связано с качественным характером экспериментальных результатов, в которых практически отсутствуют наблюдения точных количественных закономерностей, но вызвано также и недостаточным развитием соответствующих разделов теории.

Сейчас затруднительно указать общие пути решения поставленных экспериментом задач. Однако новые представления об оптике и поглощении света кристаллами, которые учитывают конечность волнового вектора световой волны — область теории, разрабатываемой в настоящее время Пекаром⁵⁶, должны, по-видимому, помочь при интерпретации полученных данных.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. Witte, Z. wiss. Phot. 14, 347 (1915).
2. E. Hückel, Z. Phys. 70, 204 (1931); 76, 628 (1932); A. L. Sklar, J. Chem. Phys. 5, 669 (1937).
3. H. Sponer, G. Nordheim e. a., J. Chem. Phys. 7, 207 (1939).
4. C. K. Ingold e. a., J. Chem. Soc. (London) 971 (1936); 406 (1948).
5. И. В. Обреимов, А. Ф. Прихотько, Phys. Z. Sow. 1, 203 (1932).
6. И. В. Обреимов, А. Ф. Прихотько, Phys. Z. Sow. 9, 34 (1936).

*) Нужно обратить внимание на то, что поляризационное отношение для полос в области сочетания с колебанием E_{2g} (см. рис. 13 и 17) одинаково для всех изотопных форм молекулы.

7. И. В. Обреимов, А. Ф. Прихотько, *Phys. Z. Sow.* 9, 48 (1936).
8. А. Н. Никитина, А. Ф. Прихотько, *ЖЭТФ* 9, 633 (1939).
9. А. Ф. Прихотько, М. Руэман, А. С. Федорченко, *ЖЭТФ* 5, 712 (1935); 5, 940 (1935).
10. А. Ф. Прихотько, *ЖЭТФ* 10, 389 (1940); 10, 384 (1940).
11. А. Ф. Прихотько, *J. Phys.* 8, 257 (1944).
12. А. Ф. Прихотько, *ЖЭТФ* 19, 489 (1949).
13. В. Л. Броуде, В. С. Медведев, Н. Е. Нечаева, А. Ф. Прихотько, О. П. Харитоновна, *Изв. АН СССР, сер. физ.* 14, 488 (1950).
14. А. Ф. Прихотько, *Изв. АН СССР, сер. физ.* 15, 609 (1951).
15. А. С. Давыдов, *Труды ИФ АН УССР, вып. 1*, 1 (1951).
16. E. G. Cox, *Proc. Roy. Soc. A* 135, 491 (1932).
17. E. G. Cox, J. A. S. Smith, *Nature* 173, 75 (1954); E. G. Cox e. a., *Proc. Roy. Soc. A* 247, 1 (1958).
18. Э. Эндрью, *Ядерный магнитный резонанс*. М., ИЛ, 1957, гл. IV.
19. А. И. Китайгородский, *Органическая кристаллохимия*, М., изд. АН СССР, 1955.
20. В. М. Кожин, А. И. Китайгородский, *ЖФХ* 29, 2074 (1955).
21. R. Gau, B. Lemaître, *Cahiers phys.* 38, № 74, 23 (1956).
22. А. Ф. Прихотько, М. Т. Шпак, *Опт. и спектр.* 6, 119 (1959).
23. В. Л. Броуде, А. Ф. Прихотько, *ЖЭТФ* 22, 605 (1952).
24. W. Gerlach, *Sitzungber. Bay. Akad.* 39, № 1, 112 (1932).
25. J. Chedin, C. F. Hsueh, T. J. Wu, *J. Chem. Phys.* 6, 8 (1938); B. S. Rao, *J. Chem. Phys.* 6, 343 (1938).
26. А. И. Шатенштейн, Е. А. Израилевич, *Проблемы кинетики и катализа. IX. Изотопы в катализе*, М., изд. АН СССР, 1957.
27. A. Langseth, R. C. Lord, *J. Chem. Phys.* 6, 203 (1938).
28. J. Rosenthal, G. M. Murphy, *Revs. Mod. Phys.* 8, 317 (1936).
29. M. Goerpert-Mayer, A. L. Sklar, *J. Chem. Phys.* 6, 203 (1938).
30. H. Sponer, E. Teller, *Revs. Mod. Phys.* 13, 76 (1941).
31. W. F. Radle, C. A. Back, *J. Chem. Phys.* 8, 507 (1940).
32. В. Л. Броуде, В. С. Медведев, А. Ф. Прихотько, *ЖЭТФ* 21, 665 (1951).
33. А. С. Давыдов, *ЖЭТФ* 21, 671 (1951).
34. K. S. Pitzer, D. W. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.* 65, 803 (1943).
35. W. S. Price, R. W. Wood, *J. Chem. Phys.* 3, 439 (1935).
36. E. P. Carr, H. Stücklen, *J. Chem. Phys.* 6, 55 (1938).
37. V. J. Hammond, W. C. Price, *Trans. Farad. Soc.* 51, 605 (1955).
38. В. Л. Броуде, М. И. Оноприенко, *Опт. и спектр.* (в печати).
39. А. Н. Хилмер, Е. Раерсх, *Z. phys. Chem.* A161, 46 (1932).
40. В. Л. Броуде, *Диссертация* (Киев, 1953).
41. J. S. Ham, *J. Chem. Phys.* 21, 757 (1953).
42. В. П. Бабенко, В. Л. Броуде, В. С. Медведев, А. Ф. Прихотько, *Приб. и техн. эксп.*, № 1, 115 (1959).
43. W. C. McCrone, *Disc. Farad. Soc.* 5, 158 (1949).
44. В. Л. Броуде, О. С. Пахомова, А. Ф. Прихотько, *Опт. и спектр.* 2, 323 (1957).
45. В. Л. Броуде, В. С. Медведев, А. Ф. Прихотько, *там же* 2, 317 (1957).
46. A. Kronenberger, *Z. Phys.* 63, 494 (1930).
47. А. Ф. Прихотько, *ЖЭТФ* 19, 383 (1949).
48. H. Winston, *J. Chem. Phys.* 19, 156 (1951).
49. D. Fox, O. Schnerr, *J. Chem. Phys.* 23, 767 (1955).
50. A. Zmerli, *J. chim. phys. et phys. chim. biolog.* 56, 387 (1959).
51. A. Reimann, *Ann. d. Phys.* 80, 43 (1926).
52. В. Л. Броуде, А. Ф. Прихотько, Э. И. Рашба, *УФН* 67, 99 (1959).
53. G. Maier, W. Waidelich, *Z. Naturforsch* 13a, 562 (1958).
54. В. Л. Броуде, М. И. Оноприенко, *Опт. и спектр.* 8, 629 (1960).
55. Э. И. Рашба, *Опт. и спектр.* 2, 568 (1957).
56. С. И. Пекар, *ЖЭТФ* 33, 1022 (1957); 34, 1176 (1958); 36, 451 (1959).
57. *Справочник химика*, т. II, М., Госхимиздат, 1951.
58. Е. Ф. Гросс, А. А. Каплянский, *Физ. тв. тела* 2, 379 (1951); *ДАН СССР* 132, 98 (1960).
59. И. С. Горбань, *Изв. АН СССР, сер. физ.* (в печати).
60. J. J. Norpfield, D. G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* 4, 357 (1960).