

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ПРОБЛЕМЫ ПРОИСХОЖДЕНИЯ И СТРУКТУРЫ
КВАЗИЛИНЕЙЧАТЫХ СПЕКТРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ *)****Э. В. Шпольский**

1. В этом докладе я буду говорить об электронных спектрах многоатомных органических соединений. Несмотря на то, что среди молекулярных спектров других видов именно электронные спектры должны бы представлять наибольший интерес, так как в них проявляются все степени свободы молекулы, до самого последнего времени они привлекали к себе мало внимания со стороны физиков, поскольку имеются в виду спектры многоатомных молекул. Причина этого — в сильно размытой структуре электронных спектров многоатомных молекул и в проистекающей из этого ограниченной возможности использования их для познания структуры молекул и исследования молекулярных процессов.

Основной результат работ нашей лаборатории, открывший возможность для разнообразных применений, состоит в том, что удалось найти метод получения электронных спектров достаточно обширного класса органических соединений в виде последовательностей столь узких полос, что они в большинстве случаев с полным правом могут быть названы *линиями*. Получение таких спектров, которые мы называем «квазилинейчатыми», обусловлено применением низких температур: азотных ($77,3^\circ \text{K}$), водородных (20°K) или гелиевых ($4,2^\circ \text{K}$). Однако в том, что лишенные индивидуальности широкие полосы разрешаются в квазилинейчатые спектры, строго специфические для данной молекулы, помимо глубокого охлаждения, столь же необходимую роль играет взаимодействие излучающей или поглощающей молекулы с окружающей средой. Поэтому проблема *возникновения* квазилинейчатых спектров также представляет существенный физический интерес, и этой проблеме, а не применениям квазилинейчатых спектров будет уделено главное внимание в последующем изложении.

Вопрос о природе и происхождении *широких полос* в электронных спектрах многоатомных молекул не может быть рассмотрен здесь в полном объеме. Существенные успехи в понимании происхождения таких спектров были сделаны в последнее время благодаря работам Б. С. Непорента и Б. И. Степанова ^{3, 4, 5}, в которых, между прочим, дана целесообразная спектральная классификация многоатомных молекул в связи с особенностями их спектров. Здесь мы будем иметь в виду случай «простых», по терминологии Б. С. Непорента, многоатомных молекул (которые в действительности могут состоять из очень большого числа атомов). При наиболее благоприятных условиях, в случае так называемых «структурных

*) Доклад, прочитанный на пленарном заседании VIII Совещания по физике низких температур в Киеве 13 октября 1961 г.

спектров», мы все же имеем дело с полосами шириной порядка нескольких сотен, а иногда и более тысячи обратных сантиметров. Особенно важно то, что размытость этих спектров не исчезает ни в газообразном (вплоть до самых низких давлений), ни в кристаллическом состоянии, в последнем случае вплоть до самых низких температур, при условии, что вещество исследуется в виде чистых кристаллов.

Причины размывания спектров при этих простейших условиях качественно нетрудно понять. В газообразном состоянии молекулы могут свободно вращаться и большой момент инерции многоатомных органических молекул ведет к возникновению квазиконтинуума вращательных состояний, в большинстве случаев не разрешаемых даже газовой радиоспектроскопией с ее недостижимой для оптических методов разрешающей способностью. Это и есть причина того, что в растворах, где вращение

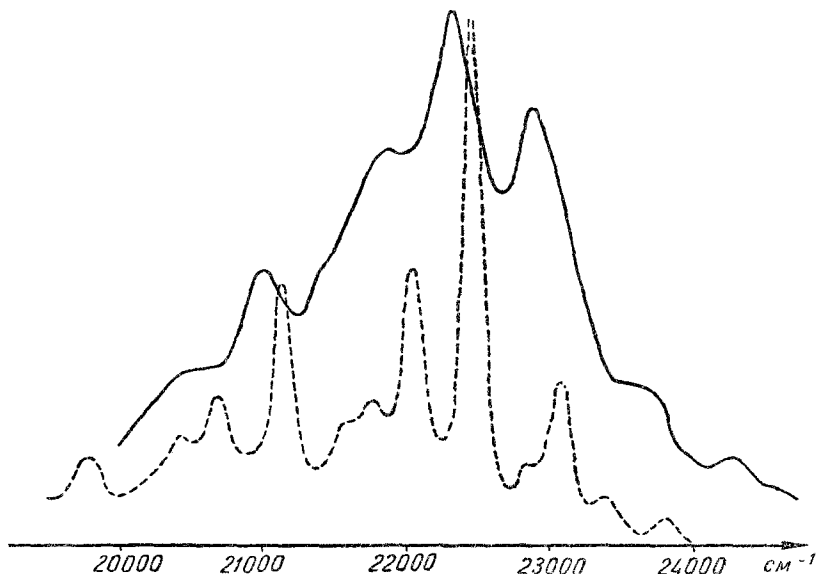


Рис. 1. Спектр флуоресценции коронена: а) в парах, б) в октановом растворе, $T=300^\circ\text{K}$.

молекул заторможено, спектр многоатомных молекул оказывается более дискретным, нежели в газообразном состоянии. Пример такого соотношения между спектрами в парах и растворах в случае высокосимметричной плоской молекулы коронена ($\text{C}_{24}\text{H}_{12}$) приведен на рис. 1*).

По другой причине не решает задачу получения спектров с узкими линиями также и переход к чистым кристаллам. В этом случае сильные электронно-фоонные взаимодействия ведут к такому размыванию уровней, что отдельные линии сливаются в широкие полосы, которые не разрешаются вплоть до самых низких температур. Это показано, например, в работе А. Ф. Прихотько и М. Т. Шпака в случае простых ароматических углеводородов стильбена и толана, которые при исследовании в виде чистых кристаллов сохраняют вплоть до 20°K довольно широкие полосы.

Необходимо упомянуть об аномальных спектрах, часто наблюдаемых в сложных веществах в кристаллическом состоянии. Эти случаи харак-

*) Измерения этих спектров были любезно выполнены В. П. Ключковым, которому я выражаю здесь искреннюю благодарность.

теризуются тем, что в то время как в растворах при малых концентрациях спектры поглощения и люминесценции имеют некоторую структуру и приближенно подчиняются правилу зеркальной симметрии, — в кристаллическом состоянии спектр флуоресценции полностью теряет структуру, лишается сходства со спектром поглощения и сильно смещается в красную сторону. Не останавливаясь на детальном обсуждении этого явления, отметим, что такие спектры приписывают в настоящее время «резонансным димерам», т. е. димерам, возникающим во время возбужденного состояния (Ферстер⁷), а соответствующие переходы связывают с переносом электрона (Лайонс⁸). В качестве примера такого спектра на рис. 2 приведен спектр флуоресценции 3,4-бензпирена⁹ в кристаллическом состоянии. Как видно, этот спектр — сплошной, со слабыми намеками на максимумы с коротковолновой стороны — простирается почти на всю видимую область.

2. Однако, каков бы ни был механизм взаимодействия молекул, приводящего к размыванию кристаллического спектра или даже к появлению аномального сплошного спектра, увеличение расстояния между излучающими молекулами должно повести к сильному уменьшению этого взаимодействия. Если, кроме того, сохранится одно и то же расположение молекул во всей кристаллической решетке или, по крайней мере, ограниченное число избранных расположений (например, два взаимно-перпендикулярных расположения), то может обнаружиться неискаженный или слабо искаженный молекулярный спектр. Подобного рода ситуацию можно осуществить, включая излучающие (поглощающие) молекулы в чужую кристаллическую решетку, которая должна удовлетворять ряду требований. А именно, она должна, во-первых, возможно слабо взаимодействовать с излучающими молекулами, во-вторых, она должна представлять для включаемых молекул жесткую матрицу, куда эти молекулы должны помещаться без деформаций, но и без излишней свободы, чтобы фиксироваться в строго определенных положениях, и, в-третьих, она должна быть прозрачна в той области, где излучают и поглощают внедренные молекулы. Ясно, что найти такие матрицы для каждой интересующей нас молекулы не легко, но если это удастся, то можно ожидать, что внедренные молекулы образуют систему, к которой применима модель «ориентированного газа». Это значит, что в таких условиях внедренная молекула может сохранить электронные и колебательные уровни, соответствующие ее свободному состоянию, что, как известно, в чистых кристаллах, вообще говоря, не имеет места.

Представляется естественным осуществить подобного рода условия ориентированного газа путем изоморфного замещения некоторых молекул кристалла-растворителя молекулами исследуемого вещества.

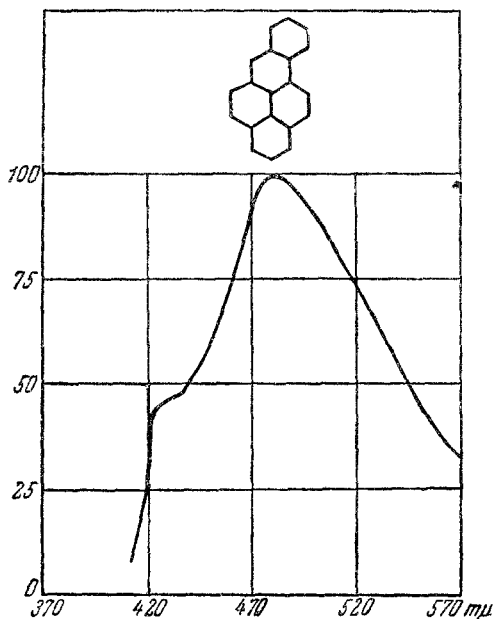


Рис. 2. Спектр флуоресценции кристаллического 3,4-бензпирена (Беркс и Камерон⁹).

При этом, поскольку ставится условие изоморфизма, оба вещества — активатор и матрица — согласно обычному представлению об изоморфизме должны быть между собой близкими по составу, структуре и химическим свойствам.

Экспериментально условия ориентированного газа в смешанных кристаллах ароматических углеводородов, удовлетворяющих требованию изоморфизма, были осуществлены Мак-Клюром и Сидманом для двух-трех пар веществ (см., например, обзор¹⁰), в том числе для нафталина в дуроле (симметричный тетраметилбензол), и Прихотько и Шпаком — для стилибена в дибензиле и толане. Во всех этих случаях было показано, что в подобных условиях растворенные молекулы действительно ведут себя как ориентированный газ и, в частности, дают почти линейчатые спектры. Очевидно, что в тех случаях, когда ставится задача исследования спектра молекул в состояниях, сколь возможно близких к свободным, а не молекулярного механизма поглощения света кристаллом (что представляет самостоятельный большой интерес), этот метод смешанных кристаллов обладает большими преимуществами перед исследованием чистых кристаллов. Однако использование в качестве кристалла-хозяина вещества, принадлежащего к тому же классу соединений, что и исследуемое вещество, влечет за собой весьма существенное ограничение. И так как, кроме того, кристалл-растворитель должен быть прозрачен во всей области, где поглощают и люминесцируют растворенные вещества, это жесткое условие вместе с требованием изоморфизма сводит число подходящих пар веществ к единичным случаям.

В работах Мак-Клора и Сидмана, а также Прихотько и Шпака полностью удовлетворялись все три условия «изоморфизма в узком смысле» по Гримму *). Наши работы показывают, однако, что в случае органических соединений образование примесных кристаллов возможно при соблюдении условий, гораздо более широких, нежели сформулированные Гриммом условия «изоморфизма в широком смысле».

*) Наиболее обстоятельная сводка экспериментальных фактов и теоретических представлений об изоморфизме в связи со строением атомов и молекул, насколько мне известно, принадлежит Гримму и Вольфу¹⁷. Эта сводка, однако, основана главным образом на материале неорганических соединений; она отчетливо раскрывает большую сложность явлений даже в области неорганических веществ, где условия, по-видимому, значительно проще, чем в случае органических веществ. В качестве обобщения авторы напши нужным формулировать отдельно условия изоморфизма в «узком» и «широком» смыслах.

Что касается «изоморфизма в узком смысле», то по Гримму, «Способность образования смешанных кристаллов определяется следующими тремя условиями:

- а) химический тип строения должен быть одинаков;
- б) тип решетки кристалла должен быть одинаков;
- в) атомные или ионные расстояния в кристалле должны быть близкими; требуемая степень близости зависит от температуры и типа связи».

Следует заметить, что под «одинаковым химическим типом» авторы разумеют (Гримм и Вольф, § 77) такие соединения, стехиометрическая формула которых может быть сведена к одинаковой общей форме, например к форме MX для $NaCl$, PbS , MgO и т. п. или к форме $MM'X_4$ для $BaSO_4$, $KMnO_4$ и т. п.

Наряду с этими условиями «изоморфизма в узком смысле», определяющими возможность образования твердых растворов (смешанных кристаллов), Гримм и Вольф (цитированная монография, § 80) нашли целесообразным ввести понятие об «изоморфизме в широком смысле». Условия и значение этого вида изоморфизма авторы формулируют в довольно неопределенном виде: «Мы называем в последующем все вещества одинакового типа химического строения (определение см. выше.—Э. Ш.) и одинакового типа кристаллической решетки изоморфными в широком смысле и добавляем, что степень изоморфизма будет тем больше и проявление химического родства тем многочисленнее и выражены резче, чем ближе друг к другу размеры решетки». (Разрядка всяюду моя.—Э. Ш.)

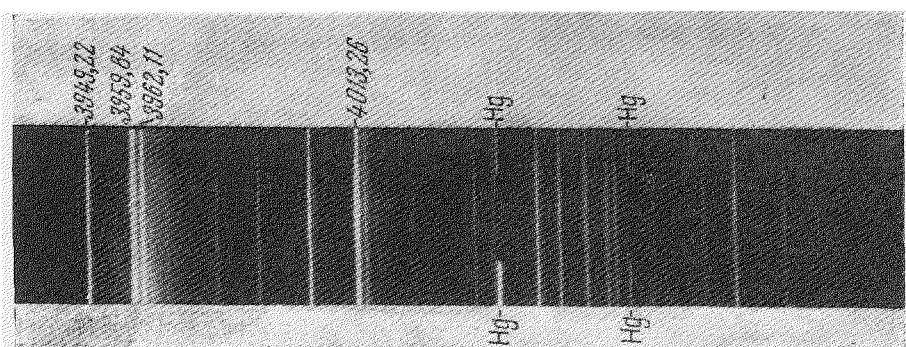


Рис. 3. Часть спектра флуоресценции 3,4,6,7-дибензпирена, $T = 4,2^\circ \text{ K}$.
(Шпольский и Климова¹²).

3. Сущность наших работ состоит в установлении и использовании того нетривиального факта, что условия ориентированного газа можно создать, применяя в качестве матрицы вещество, принадлежащее к совершенно другому классу соединений, нежели исследуемые примесные молекулы (последние мы для краткости часто будем называть активатором). А именно оказалось, что для большого класса органических соединений подходящие матрицы можно найти среди нормальных парафинов, т. е. насыщенных соединений ряда $C_nH_{2n+2}=CH_3CH_2CH_2...CH_2CH_3$, молекулы которых образуют линейные (неразветвленные) цепочки, например *n*-пентан, *n*-гексан и т. д.

Последовательные соединения этого ряда различаются на одну группу CH_2 и представляют большой набор молекул с аналогичными свойствами, но различной длины. Они все легко кристаллизуются. Очень важно то, что эти вещества не только нейтральны химически, но и прозрачны вплоть до далекого ультрафиолета. Как мы увидим, опыт показал, что условия изоморфизма ни в «узком», ни в «широком» смысле по Гримму в данном случае безусловно не удовлетворяются. Но самый факт образования твердых растворов (свидетельством чего служит возникновение молекулярных электронно-колебательных спектров) при соблюдении условий значительно более широких, нежели условия изоморфизма в «широком смысле», — указывает на необходимость существенного пересмотра соответствующих понятий для случая органических соединений.

Мы еще вернемся ниже к более детальному обсуждению механизма образования системы ориентированного газа в данном случае, а пока заметим, что метод замороженных парафиновых растворов отличается такой же простотой, как и эффективностью. И так как кристаллические парафины представляют исследователю матрицы с чрезвычайно широким набором размеров молекул, то возможности использования метода для получения линейчатых спектров соответственно широки. При этом не только так называемые «структурные спектры», но и продемонстрированные выше аномальные спектры, представляющие в чисто кристаллическом состоянии континуум, расщепляются в спектры, состоящие из сотен линий «атомной» ширины. В качестве примера на рис. 3 приведен спектр сложного вещества 3,4,6,7-дибензпирена при гелиевой температуре ¹².

Когда возможность получения описанным методом линейчатых спектров широкого круга веществ была доказана, необходимо было еще убедиться в том, что эти спектры действительно принадлежат молекулам активаторов. Контроль заключался в определении из этих спектров колебательных частот для ряда таких молекул, как бензол, нафталин, антрацен, и некоторые другие, для которых эти колебательные частоты хорошо известны из анализа чисто колебательных спектров (инфракрасных и рамановских). Такая важная работа была выполнена в нашей лаборатории Т. Н. Болотниковой и, кроме того, в лабораториях проф. Пестейля в Марселе (см., например, ¹⁹) и проф. Руссе в Бордо ²⁶. Во всех случаях было обнаружено отличное совпадение частот, определенных обоими путями. Это дало нам не только подтверждение того, что в наших системах мы имеем дело с «замороженным газом», но и право использования получаемых описанным способом спектров для определения колебательных частот нормального состояния в тех случаях, когда они не известны.

В настоящее время таким путем выполнен анализ колебательных частот для ряда сложных органических соединений, принадлежащих к различным классам: полициклические конденсированные ароматические

углеводороды, полиеновые и полифенильные цепочки, некоторые красители²⁵, ароматические альдегиды и кетоны и некоторые другие классы. Большими преимуществами этого метода являются, помимо его простоты, малые количества вещества, требуемого для получения спектра (порядка 1 см^3 , а при соответствующей конструкции кюветы возможно и меньше), высокая степень точности, возможности одновременного определения как малых ($\sim 10 \text{ см}^{-1}$), так и высоких частот. Обзор полученных этим путем результатов не входит в задачу настоящего доклада.

4. Обратимся теперь к обсуждению вопроса о происхождении квазилинейчатых спектров. Прежде всего возникает естественный вопрос: почему именно нормальные парафины обладают такими удивительными свойствами с точки зрения спектроскопии указанного выше достаточно широкого (а возможно, и значительно более широкого) класса многоатомных органических соединений? Несомненно, очень важную роль играет химическая инертность парафинов и их полная оптическая прозрачность вплоть до далекого ультрафиолета. Однако это далеко не все. Что это так, видно из результатов ряда недавно опубликованных работ, в которых изучались спектры различных веществ (в том числе бензола) в матрицах замороженных благородных газов (А, Кг, Хе)¹⁴ при $4,2^\circ \text{К}$. Получаемые в этих условиях спектры оказались значительно более размытыми, нежели спектры в парафиновых матрицах при той же температуре.

Более того, в случае матриц благородных газов спектры бензола обнаруживают сильно различающиеся смещения (до 500 см^{-1}) в различных матрицах. Никакого аналогичного эффекта не наблюдается в случае парафиновых матриц. Все это показывает, что одного только сочетания низких температур с инертностью и прозрачностью нормальных парафинов недостаточно для объяснения замечательной резкости квазилинейчатых спектров нередко весьма сложных органических веществ.

Чтобы разобраться в механизме происхождения этих спектров, необходимо прежде всего решить, находится ли растворенное вещество при низкой температуре в парафиновой матрице в молекулярно-дисперсном состоянии и не выделяется ли оно (особенно в случае плохой растворимости) при понижении температуры в виде каких-либо агрегатов или даже микрорекристалликов? К счастью, отрицательный ответ на этот вопрос сразу дается самим характером спектра люминесценции: почти все исследованные вещества дают спектр флуоресценции в кристаллическом состоянии вплоть до самых низких температур в виде описанного выше континуума, сильно смещенного в длинноволновую сторону в резком отличии от дискретных линейчатых спектров, наблюдаемых в замороженных парафиновых растворах.

Из всего этого следует, что вещество (активатор) находится в парафиновой матрице в виде молекулярно-дисперсного твердого раствора. Но в таком случае необходимо рассмотреть, какие особенности молекулярной структуры нормальных парафинов делают возможным образование твердого раствора ароматического углеводорода, несмотря на отсутствие условий изоморфизма (даже в «широком смысле») между растворителем и растворенным веществом или, как мы говорим, между активатором и матрицей.

В органической кристаллохимии и, в частности, в учении о твердых растворах уже давно было известно множество интересных и важных относящихся сюда фактов. Так как, однако, эти факты мало известны среди физиков и спектроскопистов, мы позволим себе их здесь сопоставить.

Нормальные парафины общей формулы C_nH_{2n+2} представляют собой линейные цепочки атомов углерода. Расстояние между соседними атомами углерода в этих цепочках равно длине алифатической связи C—C в решетке алмаза, т. е. $1,54 \text{ \AA}$. С другой стороны, рентгенографическое исследование парафинов обнаружило, что элементарная ячейка в направлении осей a и b во всех парафинах имеет одинаковую величину, $a=7,45 \text{ \AA}$, $b=4,97 \text{ \AA}$; размеры же ячейки в направлении оси c , в случае основной модификации (так называемый тип А, см. ниже), совпадающие с размерами молекулы, линейно возрастают с числом атомов C в молекуле парафина. На рентгенограммах эти размеры проявляются, как опре-

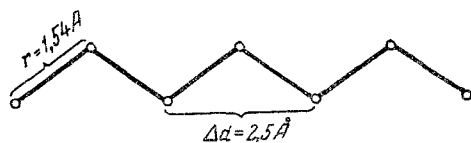


Рис. 4. Зигзагообразная структура цепочки парафина дает начало внутреннему периоду $\Delta d=2,5 \text{ \AA}$.

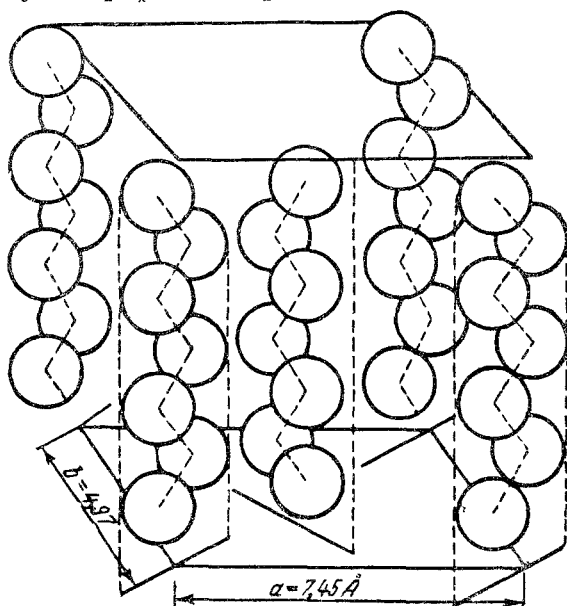


Рис. 5. Расположение парафиновых цепочек в элементарной ячейке.

деленный период l . Однако наряду с этим длинным периодом, величина которого меняется от соединения к соединению, рентгенографический анализ обнаруживает еще в направлении с одинаковый во всех парафинах короткий период $\Delta d=2,5 \text{ \AA}$. Но так как в нормальных парафинах длины связей C—C равны $1,54 \text{ \AA}$, появление короткого периода, равного $2,5 \text{ \AA}$, можно было объяснить только тем, что атомы C в цепочке парафина расположены зигзагообразно, как показано на рис. 4*). Расположение длинных парафиновых цепочек в элементарной ячейке показано на рис. 5.

Обратимся теперь к обсуждению вопроса о состоянии активаторов парафиновой матрицы. Наиболее простые и наглядные соотношения имеют место в том случае, когда активатором является молекула ароматического углеводорода с конденсированным «линейным» расположением бензольных ядер (нафталин, антрацен, нафтацен). Оказывается, что одно из условий «изоморфизма в широком смысле» (по Гримму), а именно близость размеров молекул активатора и матрицы — для этих систем удовлетворяется.

Действительно, в тех случаях, когда получается линейчатый спектр с наиболее узкими линиями, имеется хорошее согласие между размерами длинных осей молекул ароматики, с одной стороны, и того парафина,

*) Любопытно отметить, что появление интерференций, соответствующих периоду $\Delta d=5 \text{ \AA}$, есть следствие того, что каждая длинная молекула парафина вследствие своей внутренней периодичности действует как дифракционная решетка с периодом Δd . Длинный же период, очевидно, соответствует последовательности молекул, расположенных друг за другом параллельно оси c .

который дает наилучшие условия для возникновения линейчатого спектра,— с другой. Это иллюстрируется на двух примерах молекул антрацена и нафтацена и соответственно парафинов гептана и нонана для случая углеродных скелетов на рис. 6, а для линейных размеров молекул с учетом водородных атомов—в следующей таблице¹⁵ (цифры всюду в Å):

Активатор		Парафин	
Нафталин	7,2	Пентан	7,36
Антрацен	10,0	Гептан	10,0
Нафтацен	12,8	Нонан	12,8

Напротив, при несоответствии размеров молекул активатора и матрицы спектр ухудшается — линии становятся шире и в конце концов

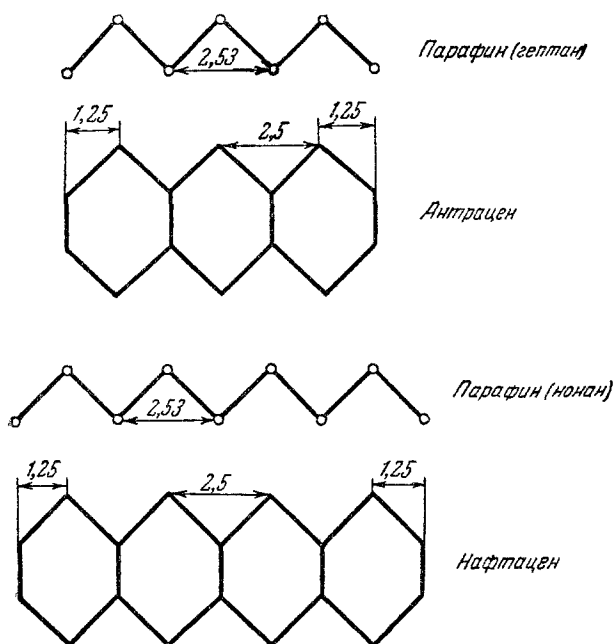


Рис. 6. Соотношение размеров и формы молекул активатора и парафиновой матрицы в условиях, наиболее благоприятствующих возникновению наилучшего разрешения в квазилинейчатых спектрах.

на существенную разницу в кристаллической решетке, в структуре молекул и в их химических свойствах между молекулами ароматики и парафина имеются более глубокие черты соответствия, которые обуславливают то, что можно назвать приближенным «молекулярным изоморфизмом»^{*}). В самом деле, структурный анализ линейной ароматики (нафталин, антрацен) обнаружил (см. Робертсон¹⁵, где даны ссылки на оригинальную литературу), что и в этом случае размеры осей a и b остаются одинаковыми, а ось c увеличивается так же, как и у парафинов, на 2,5 Å с прибавлением каждого нового бензольного кольца ароматики. Это и показано на рис. 6. Таким образом, между молекулами активатора и матрицы в тех случаях, когда имеет место наивысшее разрешение квазилинейчатого

размываются в полосы. Так, например, спектр нафталина в гексане и в гептане ухудшается по сравнению со спектром в пентане из-за большей свободы геометрического расположения молекулы. Если же размеры молекулы матрицы меньше размеров молекулы активатора, то ухудшение спектра, очевидно, связано с деформацией молекулы активатора. Примером может служить спектр антрацена (длина молекулы 10 Å) в пентане (длина молекулы 7,36 Å), полосы которого размыты по сравнению со спектром в гексане, где имеется полное совпадение размеров молекул.

При всей наглядности и важности этих наивыгоднейших геометрических соответствий дело не исчерпывается ими. Оказывается, что, несмотря

^{*}) Бруни (см. ниже) назвал это свойство «синморфизмом».

спектра, существует не только приближенное равенство длин, но и геометрическое подобие зигзагов («синморфизм»).

Что подобные черты аналогии формы могут играть существенную роль в образовании твердых растворов замещения, видно, в о п е р в ы х, из того качественного соображения, что этот «синморфизм» должен играть благоприятную роль в образовании смешанного кристалла, так как он способствует осуществлению основного принципа органической кристаллохимии — принципа «плотнейшей упаковки» (см. Китайгородский¹⁸). В о т о р ы х, о том же свидетель-

ствуют работы Джузеппе Бруни, относящиеся еще к началу нашего столетия (цитирую по¹⁶ и¹⁷, так как монография Бруни²³ мне была недоступна). Бруни, собственно, руководствовался обратными соображениями. Основываясь на том, что для включения в решетку посторонней молекулы необходима аналогия формы молекулы («синморфизм»), Бруни пользовался фактом образования смешанного кристалла, чтобы сделать выводы о структуре одного из совместно кристаллизующихся соединений, когда структура другого была достоверно известна. В высшей степени интересно отметить, что Бруни имел смелость отстаивать правильность получаемых таким путем выводов даже в тех случаях, когда они находились в противоречии с химическими данными. Однако впоследствии многие его заключения были подтверждены рентгеноструктурным анализом. В частности, особенно уверенные и во всех случаях подтверждающиеся заключения о наличии *цис*- или *транс*-формы оказалось возможным делать на основе совместной кристаллизации с нормальными парафинами, молекулы которых имеют зигзаг, соответствующий *транс*-форме. Это иллюстрируется примером¹⁶, приведенным на рис. 7.

5. Рассмотрим теперь некоторые особенности спектров органических соединений в замороженных парафиновых матрицах. Во многих случаях связь излучающей молекулы с решеткой растворителя настолько слаба, что активатор можно рассматривать на самом деле как ориентированный газ, в спектр которого кристаллическая матрица не вносит никаких искажений, кроме, может быть, небольшого смещения чисто электронного перехода. В большинстве случаев, однако, возникает осложнение, состоящее в том, что в спектре появляются группы тесно расположенных линий с разностями частот от 3—5 до нескольких десятков обратных сантиметров. Эти группы, повторяющиеся по всему спектру люминесценции без изменения расстояния в шкале частот, мы пока условно называем «мультиплетами». В простейшем случае, как, например, у коронена, эти группы состоят из пар линий — дублетов, в других случаях число компонент может быть значительно большим. При этом, в тех случаях, когда резкий спектр получается в нескольких растворителях, картина спектра меняется в зависимости от растворителя.

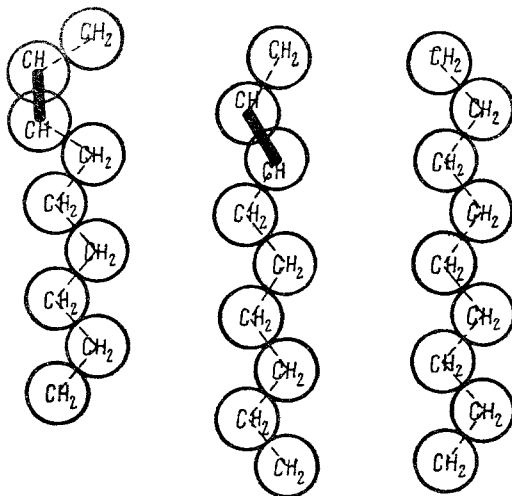


Рис. 7. Слева — *цис*-конфигурация, в центре — *транс*-конфигурация, справа — цепочка нормального парафина.

Так, например, у коронена при 77°K в гексане, гептане и октане всюду сохраняются дублеты, но разность частот компонент меняется от 86 см^{-1} до 40 см^{-1} ; напротив, у 3,4-бензпирена в различных растворителях меняется как число компонент, так и расстояние между ними.

Обратимся к вопросу о происхождении этих мультиплетов. В связи с интерпретацией дублетного спектра коронена Боуэн²⁴ высказал гипотезу, согласно которой смещение компонент мультиплета друг относительно друга обусловлено тем, что молекулы активатора могут фиксироваться в матрице в двух взаимно-перпендикулярных положениях. Эта гипотеза, однако, не может объяснить происхождение мультиплетов, состоящих из большого числа компонент (до $7-8 \text{ мм}$), и некоторых других фактов. Детальный анализ разнообразных возможных объяснений происхождения мультиплетов был дан в другом месте¹. Не повторяя его здесь, заметим, что при любом объяснении надо иметь в виду следующие важные факты, твердо установленные нами на большом числе примеров:

1) Весь первый мультиплет в испускании, каково бы ни было число компонент в нем, всегда является полностью резонансным, т. е. каждой линии первого мультиплета в испускании соответствует точно совпадающая с ней по частоте линия поглощения.

2) Головной мультиплет повторяется далее по всему спектру испускания с точным сохранением разностей частот между компонентами. Это можно интерпретировать так, что каждая линия головного мультиплета является началом резонансной серии колебательных частот и все эти серии в точности повторяют друг друга, будучи смещены относительно друг друга на величины расщепления мультиплета (рис. 8, см. вклейку).

3) При сопоставлении разностей частот (расщеплений) мультиплетов различных активаторов в нескольких растворителях видно, что различные активаторы в одинаковых растворителях обнаруживают одни и те же разности частот, правда с характерным для каждого растворителя распределением интенсивности. Это показывает, что величина расщеплений зависит не столько от активатора, сколько от растворителя.

4) При строгом постоянстве величин $\Delta\nu$ распределение интенсивности в мультиплете может меняться в зависимости от внешних факторов, как, например, скорости замораживания. Элемент случайности вообще имеет место, но только в распределении интенсивности в зависимости от условий замораживания.

Из сопоставления этих фактов, мы полагаем, вытекает следующее:

а) «Мультиплеты» на самом деле не являются таковыми, т. е. не являются группами линий, возникающих вследствие снятия тех или иных вырождений в определенном атоме или молекуле. Напротив, в данном случае «мультиплеты» возникают кажущимся образом вследствие группировки немного смещенных друг относительно друга электронно-колебательных последовательностей, принадлежащих различным протранственно-разделенным молекулам.

б) Источником многообразия последовательностей должны служить локальные различия кристаллического поля, в котором находятся излучающие молекулы, — различия, влияющие на энергию чисто электронного перехода, но оставляющие без изменения колебательные уровни.

Эти положения представляются нам бесспорными. Однако они еще не решают вопроса о том, какие именно изменения внутренней структуры кристаллического растворителя вызывают те вариации локального поля, которые ведут к дискретным различиям энергии чисто электронного перехода.

Это обстоятельство (т. е. дискретность) весьма существенно, и его следует особенно резко подчеркнуть. Как уже сказано, условия заморозки могут влиять на распределение интенсивности между компонентами мультиплета, но отнюдь не на их частоты. При медленном замораживании интенсивность некоторых компонентов может даже упасть до нуля, но тогда сразу выпадает вся резонансная серия, т. е. в каждом мультиплете отсутствует определенная линия; все остальные частоты строго сохраняют свою величину. Это показывает, что локальная изменчивость поля в свою очередь обусловлена дискретностью и мы точно воспроизводимы рядом причин.

Вопрос о причинах этих дискретных вариаций представляет большой интерес как с точки зрения спектроскопии, так и с точки зрения — если можно так выразиться — тонкой структуры твердого тела. Раскрытие этих причин является проблемой, пока еще ожидающей своего полного разрешения. Однако уже сейчас вполне оправдано обсуждение возможных источников локальных вариаций молекулярного поля в кристаллическом растворителе.

Здесь прежде всего следует отметить, что источники эти могут иметь различное происхождение. Так, например, при наличии полиморфизма быстрое замораживание может повести к сосуществованию различных полиморфных форм в заморзшем растворителе и, в зависимости от того, в какую именно форму попадает та или иная молекула активатора, будет находиться сдвиг ее энергии электронного перехода.

Возникает естественный вопрос: что именно известно о полиморфизме нормальных парафинов?

Если мы обратимся к литературе, то по свидетельству Робертсона¹⁵, наиболее авторитетного специалиста в области применения рентгеноструктурного анализа к исследованию строения органических молекул, — нормальные парафины (и, вероятно, вообще длинноцепочечные органические молекулы) являются на самом деле полиморфными, как класс. Полиморфизм, в данном случае подтверждаемый как рентгеноструктурными, так и термическими данными и микроскопическими исследованиями, проявляется своеобразным путем. А именно оказывается, что существует некоторая нормальная форма (класс *A*, по Робертсону), в которой молекулы располагаются своими длинными осями перпендикулярно к плоскости (001) прямоугольной ячейки и период l в случае этой модификации, очевидно, совпадает с длиной молекулы. Наряду с этой нормальной формой существуют, по крайней мере, еще две формы более низкой симметрии (*B* и *C*, по Робертсону), в которых оси молекул наклонены под постоянными небольшими углами к плоскости (001) и в которых периоды соответственно меньше периода в случае формы *A*. Поскольку, однако, число возможных кристаллических форм данного вещества исчерпывается двумя-тремя, эта причина также не может полностью объяснить число компонент мультиплета, когда это число доходит до восьми.

При обсуждении интересующей нас проблемы мы, естественно, должны учесть все физические и структурные свойства нормальных парафинов. В случае нормальных парафинов, как мы видели, важную роль имеет геометрия молекул и условия пространственного заполнения. А эти условия в свою очередь обусловлены тем, что применяемые нами парафины представляют собою длинные цепочки, основной скелет которых состоит из углеродных атомов, связанных ковалентными силами. Мы теперь должны посмотреть, какими еще свойствами, кроме уже отмеченных, обладают подобные молекулы, и поискать среди этих свойств такие, которые могут объяснить различные особенности наших квазилинейчатых спектров, в частности их мультиплетную структуру.

Из числа этих свойств мы рассмотрим прежде всего характерную для длинных цепочечных молекул, атомы которых соединены ординарными связями, способность образовывать так называемые поворотные изомеры. Суть дела, коротко говоря, заключается в следующем. Та форма углеродного скелета нормального парафина в виде плоского зигзага, о которой речь была выше, в кристаллическом состоянии является наиболее устойчивой, но не единственной. Наряду с ней наблюдается ряд других относительно устойчивых форм, в которых одни части молекулы повернуты относительно других. Поэтому потенциальная кривая молекулы относительно угла поворота обнаруживает дискретный ряд минимумов. Очевидно, что подобного рода молекулы обладают одинаковым составом, т. е. они являются изомерами, однако они, вместе с тем, являются различными молекулами как по своей конфигурации, так и потому, что их внутренняя энергия может различаться на величину порядка 1 ккал, т. е. около 0,05 эв. Однако наличие поворотного изомера вместо нормальной молекулы парафина в каком-либо месте внутри решетки означает дефект решетки, и если вблизи этого дефектного места находится молекула активатора, то она и будет подвержена действию локально измененного поля, которое в свою очередь может вызвать смещение электронного уровня.

Против этого может быть выдвинуто следующее возражение. Обычно считается, что поворотные изомеры присутствуют только в газообразном и жидком состояниях, но в кристаллическом состоянии — как это обычно утверждается — должны существовать только (наиболее устойчивые) молекулы плоской формы. Основанием для такого утверждения служит то, что колебательный спектр (инфракрасный или раман-спектр) одного и того же вещества в жидком и в кристаллическом состояниях обнаруживает разное число частот. А именно, в кристаллическом состоянии наблюдается меньшее число собственных частот, нежели в жидком. Это и связывают с тем, что в кристаллическом состоянии существует только нормальная «плоская» форма молекулы, а в жидком — наряду с ней имеются поворотные изомеры. Пример такого различия мы видим в инфракрасных спектрах двух нормальных парафинов, приведенных на рис. 9 *).

Мне представляется, однако, что в наших условиях замораживания все же возможно сохранение поворотных изомеров в твердом состоянии. В самом деле, процесс замораживания у нас обычно производится с катастрофической (с точки зрения условий кристаллизации) быстротой — в течение одной-двух минут. Даже в тех случаях, которые мы характеризуем как медленное замораживание, оно едва ли продолжается более 10 минут. При таких условиях возможно сохранение в кристаллическом состоянии поворотных изомеров вследствие своего рода «закалки». Наконец, если принять во внимание, что чувствительность электронно-колебательных спектров превосходит чувствительность чисто колебательных и. к. и раман-спектров на шесть—восемь порядков величины, то обычно приводимый аргумент об отсутствии поворотных изомеров в кристаллическом состоянии в наших условиях не может считаться убедительным. Напротив, нам представляется неизбежным тот факт, что поскольку поворотные изомеры вообще существуют, а это надо считать доказанным, — метод квазилинейчатых спектров в кристаллических растворах должен обладать наибольшей чувствительностью для их обнаружения.

Однако это еще не все. При рассмотрении условий, в которых находится молекула активатора в замороженной парафиновой матрице, разумно учитывать еще одну важную особенность жидкостей, с наибольшей отчетливостью проявляющуюся в случае нормальных парафинов и дру-

*) Как видно из рис. 9, для ундекана эта разница по крайней мере сомнительна.

гих цепочечных или стержнеобразных молекул, как, например, высшие нормальные спирты, нормальные жирные кислоты и др. Я имею в виду так называемую квазикристаллическую структуру жидкостей. Жидкость, как известно, занимает промежуточное положение между газом и твердым кристаллическим телом. Обычно подчеркивают те свойства жидкости, которые сближают ее с газом, однако в последнее время, особенно Я. И. Френкелем, ясно было показано²⁰, что не менее важно принимать во внимание свойства жидкости, сближающие ее с твердым телом. В частности, уже в конце двадцатых годов американский физик Г. У. Стюарт показал, что дифракционные явления, наблюдаемые при прохождении рентгеновских лучей через жидкость (так называемые гало), обусловлены не присутствием в жидкости микрокристалликов, но упорядоченным пространственным расположением молекул. Обсуждая причины такого упорядоченного расположения молекул в жидкости, Стюарт указывает на то, что важную роль должна играть форма молекулы. Так, если молекула имеет сигарообразную или стержнеобразную форму, вероятность параллельной группировки молекул будет больше, нежели всякой иной и нет ничего удивительного, если продолговатые по форме молекулы оказываются расположенными параллельно. Эта параллельная ориентация стержнеобразных молекул была впоследствии подтверждена рядом других и притом весьма разнообразных явлений (Лангмюр и Адам — образование мономолекулярного слоя жирных кислот на поверхности воды; Трийя — параллельная ориентация цепочечных молекул, адсорбированных на поверхности металла или на границе фаз).

Не следует, однако, представлять себе, что упорядоченное расположение молекул простирается на весь объем жидкости. Напротив, в каждый момент малые упорядоченные группы могут существовать в многочисленных точках внутри жидкости, тогда как области между этими группами не будут такими упорядоченными. Эти упорядоченные группы молекул — преимущественно цепочечной формы — Стюарт называл «сиботактическими группами». В предельном случае особенно длинных цепочек сиботактические группы превращаются в «рои» макроскопических размеров, обуславливающие своеобразные свойства так называемых жидких кристаллов и анизотропных жидкостей.

Сиботактические группы представляют собой своего рода «полуфабрикаты», или «блоки», или «кирпичи», которые играют важную роль в образовании реального кристалла. Известно, что и сформировавшийся

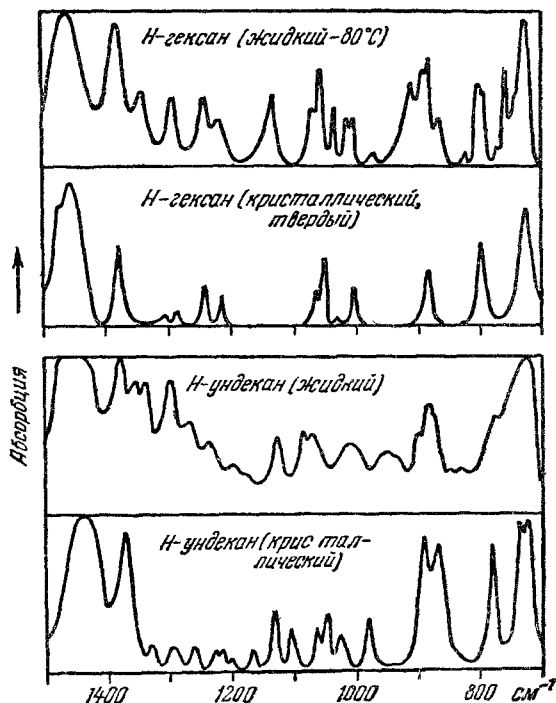


Рис. 9. Инфракрасные спектры нормальных парафинов.

макроскопический «монокристалл» представляет собою скорее совокупность подобного рода «блоков», нежели строго закономерную периодическую последовательность молекул.

Учет существования ближнего порядка и «блоков» существенно дополняет нашу гипотезу о роли аномальных молекул парафинов — поворотных изомеров — в возникновении «мультиплетов». В самом деле, с одной стороны, существование в жидкости упорядоченных групп имеет особенно решающее доказательство как раз в случае цепочечных или стержнеобразных молекул, как, например, нормальные парафины (пентан, гексан, гептан и т. д., до пентадекана). В этом случае рентгеновская дифракционная картина имеет резко выраженный максимум. Если теперь, зная

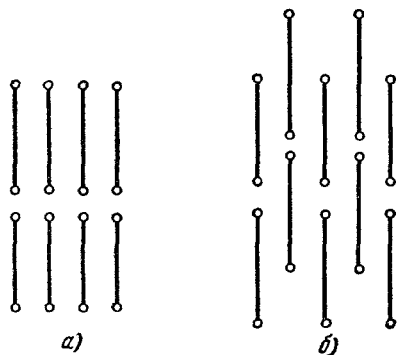


Рис. 10. Два возможных параллельных расположения цепочечных молекул (а и б).

геометрию опыта и пользуясь формулой Брэгга $\lambda = 2d \sin \theta$, определить величину d , т. е. параметр периодичности, или «постоянную» квазикристаллической группы, то для d получается около 5 Å. Но это как раз диаметр цилиндра пространственного заполнения молекулы парафина. Это показывает, что синботактическая группа в случае парафинов состоит из длинных молекул, расположенных более или менее параллельно (обзор и ссылки на оригинальные работы см. в ²¹).

Но при параллельном расположении цепочечных молекул возможны два случая: молекулы могут располагаться наподобие спичек в коробке, т. е. так, что их одноименные концы располагаются в одной плоскости (рис. 10, а), или так, что они сохраняют параллельное расположение, но концы их расположены случайно (рис. 10, б). Оба расположения различаются на рентгенограммах тем, что в первом случае появляются дополнительные дифракционные максимумы, соответствующие длине молекулы или удвоенной длине (в случае жирных кислот). Этому первому случаю как раз и соответствуют рентгенограммы нормальных парафинов в жидком состоянии *).

*) Оба случая осуществляются в жидких кристаллах, состоящих из очень длинных молекул. Состояние, соответствующее первому случаю, называется смектическим, второму — нематическим.

**) Недавно Г. Шпонер с сотрудниками ²² исследовала квазилинейчатый триплет-синглетный спектр молекул бензола в циклогексановой матрице, замороженной при 77 и 4° К. При 4° К этот спектр состоял из дублетов с $\Delta\nu = 59 \text{ см}^{-1}$, точно сохранившихся по всему спектру совершенно так же, как это имеет место и у нас во всех случаях, когда линии группируются в «мультиплеты». Возникновение дублетов авторы объясняют образованием синботактических групп, состоящих из четырех молекул (в соответствии с четырьмя молекулами в решетке циклогексана). Эти группы могут состоять либо только из молекул матрицы (С—С—С—С), либо из смешанных групп (С—В—С—С) или (С—В—С—В—С), причем положение молекул В относительно С, вероятно, не играет роли. Таким образом, в этой интерпретации возникновение дублетов объясняется образованием двух дискретных типов «центров»: молекулярных и димерных в отношении молекул бензола, причем смещение спектров друг относительно друга объясняется влиянием окружения на энергию чисто электронного перехода.

К сожалению, нет никакой надежды подтвердить экспериментально эту картину путем рентгеноструктурных исследований. В самом деле, хотя сиботактические группы в случае нормальных парафинов, наверное, очень малы, все же для обнаружения периодичности при помощи рентгеновских лучей эта периодичность должна простирается на многие миллионы молекул.

Между тем большая чувствительность электронных переходов к условиям внешнего поля и чрезвычайная тонкость линий в наших линейчатых спектрах позволяют обнаруживать изменения на протяжении почти буквально двух-трех молекулярных диаметров. Поэтому единственная возможность проверки подобной гипотезы связана именно с использованием спектроскопических методов.

Но уже сейчас становится понятным следующий важный факт, давно известный нашей и другим лабораториям, применяющим наши методы, но не находивший до сих пор объяснения: если растворитель не дает тонкой структуры, то мультиплет заменяется соответственно широкой полосой. Но если к такому растворителю прибавить, хотя бы в небольшом количестве, нормальный парафин с подходящей длиной молекулы, то сразу проявляется весь тонкоструктурный спектр. Это явление следующим образом было использовано в работе Мюэля и Лакруа^{19a}, посвященной разработке метода количественного анализа на 3,4-бензпирен при помощи квазилинейчатых спектров: 3,4-бензпирен в циклогексановом растворе при замораживании не дает тонкой структуры; добавление к циклогексану не более 10% нормального октана ведет к появлению квазилинейчатого спектра с точным воспроизведением мультиплетной структуры, характерной для замороженных октановых растворов. Наиболее правдоподобное объяснение этого, на первый взгляд странного, факта состоит, как мы полагаем, в способности парафинов, в особенности с такой длинной цепочкой, как у октана, образовывать сиботактические группы, куда и включаются молекулы активатора.

Это наводит на мысль о возможности использования молекул активаторов в качестве намеренно вводимых индикаторов, или зондов, позволяющих ощутимым образом обнаруживать тонкие изменения или дефекты внутренней структуры твердого тела по известной аналогии с тем, как это уже делается при посредстве эффекта Мёссбауэра.

В этом докладе я постарался рассмотреть условия возникновения квазилинейчатых спектров в парафиновых матрицах, привлекая разнообразные физические, физико-химические и кристаллохимические данные. Можно надеяться, что дальнейшее исследование этих спектров не только пополнит наши знания о спектрах и строении ряда важных в практическом отношении и интересных с теоретической точки зрения молекул, но и принесет не малое количество сведений, ценных для исследования структуры твердого тела.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Э. В. Шпольский, УФН 68, 51 (1959); 71, 215 (1960); Soviet Physics-Uspekhi 2, 378 (1959), 3, 372 (1960).
- 2 Э. В. Шпольский и Р. И. Персонов, Заводск лаборатория, № 4 (1962).
- 3 Б. С. Непорент, Труды сессии, посвященной памяти С. И. Вавилова, ГОИ, 1953, стр. 65—77.
- 4 Б. С. Непорент и Б. И. Степанов, УФН 43, 380 (1951).
- 5 Б. И. Степанов, Люминесценция сложных молекул, Минск.
- 6 А. Ф. Прихотько и М. Т. Шпак, Материалы X Совещания по спектроскопии. 1. Молекулярная спектроскопия, Львов, 1957, стр. 21.

7. Th. Förster und Kasper, Z. Elektrochem. 59, 976 (1955).
 8. Lyons, J. Chem. Soc. (London), 5001 (1957).
 9. J. B. Birks, A. J. W. Cameron, Proc. Roy. Soc. (London) A249, 297 (1959).
 10. D. S. MacClure, Solid State Physics (Ed. by F. Seitz and Turnbull) 8, 1 (1959) (см. перевод: УФН 74, 87 (1961)).
 11. А. Ф. Прихотько и М. Т. Шпак, Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии. Том I, Львов 1957, стр. 24, Опт. и спектр. 4, 17 (1958).
 12. Э. В. Шпольский и Л. А. Климова, Труды XII Совещания по спектроскопии (Ленинград, июль 1960 г.).
 13. G. W. Robinson, J. Molec. Spectroscopy 6, 58, (1961).
 14. Т. Н. Болотникова, Опт. и спектр. 7, 44, 212 (1959).
 15. J. M. Robertson, Organic Crystals and Molecules, Cornell Univ. Press, 1953.
 16. N. Mark, Physical Chemistry of High Polymeric Systems, Interscience Publ., Inc., New York, 1940, стр. 174—176.
 17. H. G. Grimm und H. Wolf, Atombau und Chemie. Teil I. Atombau und Kristallchemie (Handb. d. Phys. Von H. Geiger und K. Scheel, Bd. XXIV/2), Springer, 1933.
 18. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия. М., 1955.
 19. A. Ciais et L. Pesteil, Compt. rend. 248, 1308 (1959).
 - 19a. B. Muel et G. Lacroix, Bul. de la Societé chimique de France, 1960, стр. 2139.
 20. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, М., 1945.
 21. J. T. Randall, The Diffraction of X-Rays and Electrons by Amorphous Solids, Liquids and Gases. London, 1934, стр. 151.
 22. H. Sponer, J. Kanda and L. Blackwell, Spectrochimica Acta 16, 1135 (1960).
 23. G. Bruni, Feste Lösungen und Isomorphismus, Leipzig, 1908.
 24. E. J. Bowen and B. Brocklehurst, J. Chem. Soc. London, 4320 (1955).
 25. Д. Н. Шигорин, Н. А. Щеглова, Р. Н. Нурмухаметов, ДАН СССР 120, 242 (1958); Р. Н. Нурмухаметов, Д. Н. Шигорин и Н. С. Докунихин, Изв. АН, сер. физич. 24, 728 (1960).
 26. C. Coupron, R. Loche Y. Meyr et A. Rousset, Compt. rend. 250, 3095 (1960).
-