

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА КОНФИГУРАЦИОННОЕ СМЕШИВАНИЕ В КРИСТАЛЛЕ НАФТАЛИНА

К. П. Мелетов

Измерены спектры поглощения кристалла нафталина для двух поляризаций света при 4.2 К и давления до 5 ГПа и обнаружено значительное изменение интенсивности полос нижайшего экситонного состояния с ростом давления. Зависимость интенсивности от давления для полосы *A*-экситона похожа на параболическую с нулевым значением в минимуме при $P=1.7$ ГПа, а для полосы *B*-экситона она является монотонно растущей. Полученные результаты являются первым прямым экспериментальным доказательством конфигурационного смешивания экситонных состояний в кристалле нафталина. Они подтверждают гипотезу Мак-Клюра о смешивании в кристаллическом поле экситонных состояний B_{2u} и B_{3u} , приводящем к интерференции дипольных моментов и подавлению интенсивности полосы *A*-экситона.

Как известно, в кристалле нафталина полоса *B*-экситона, поляризованная параллельно моноклинной *b*-оси кристалла, на два порядка сильнее полосы *A*-экситона, поляризованной перпендикулярно *b* [1]. В теории молекулярных экситонов интенсивность компонент давидовского дублета определяется ориентацией дипольного момента молекулярного перехода относительно кристаллографических осей и полоса *A*-экситона должна быть в четыре раза сильнее полосы *B*-экситона [2]. Объяснение этому несоответствию дал Мак-Клюр, выдвинувший гипотезу о конфигурационном смешивании в кристаллическом поле экситонных состояний одной симметрии, образующихся из молекулярных электронных состояний B_{2u} и B_{3u} [3]. Молекулярные переходы B_{2u} и B_{3u} с энергиями $\omega_{B_{3u}}=31554$ и $\omega_{B_{2u}}=34\ 410$ см⁻¹ расположены достаточно близко друг к другу, и вышележащий переход на два порядка сильнее [3], поэтому даже слабое смешивание может приводить к значительному изменению интенсивности экситонных полос нижнего состояния. Мак-Клюр показал, что индуцированное кристаллическим полем смешивание этих состояний приводит к увеличению интенсивности полосы *B*-экситона. Что же касается полосы *A*-экситона, то для нее наблюдается погашение интенсивности, обусловленное интерференцией дипольных моментов. Реальность гипотезы Мак-Клюра может быть проверена экспериментально с использованием современной техники высоких давлений — камер с алмазными наковальнями. Действительно, гидростатическое сжатие кристалла нафталина сопровождается усилением резонансного взаимодействия и сдвигом уровней; в частности, молекулярные переходы B_{2u} и B_{3u} сдвигаются неодинаково и расстояние между ними должно уменьшаться [4]. Увеличение межмолекулярного взаимодействия и сближение уровней с ростом давления должны приводить к усилению смешивания и изменению интенсивности экситонных полос.

В настоящей работе измерены поляризованные спектры поглощения гидростатически сжатого кристалла нафталина при 4.2 К и давлениях до 5 ГПа и определена зависимость от давления интенсивности экситонных полос нижайшего экситонного перехода B_{3u} . Впервые получено прямое экспериментальное доказательство наличия индуцированного кристал-

лическим полем смешивания экситонных состояний B_{2u} и B_{3u} . Обнаружено, что интенсивность полосы B -экситона монотонно растет с ростом давления; что касается полосы A -экситона, то зависимость ее интенсивности от давления похожа на параболическую с нулевым значением в минимум при $P=1.7$ ГПа.

1. Методика эксперимента

Измерение спектров поглощения кристалла нафталина проводилось при 4.2 К и давлении до 5 ГПа для двух поляризаций света. Гидростатическое сжатие осуществлялось с помощью камеры высокого давления с алмазными наковальнями. Рабочая площадка наковален имела диаметр примерно 600 мкм, диаметр рабочего отверстия и толщина прокладки из бериллиевой бронзы составляли ~ 250 мкм. Для уменьшения растворения

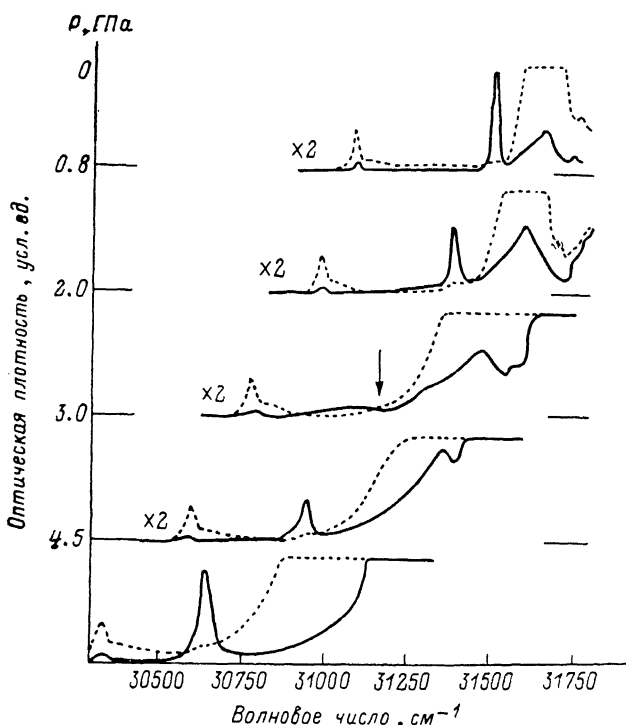


Рис. 1. Спектры поглощения кристалла нафталина в области нижайшего экситонного перехода B_{3u} при 4.2 К и различном давлении.

кристаллов в качестве среды, передающей давление, использовалась смесь 1 : 1 глицерин—этанол, обладающая гидростатическими свойствами примерно до 5 ГПа. Нагружение образцов проводилось при комнатной температуре с последующим медленным охлаждением до 4.2 К и сопровождалось некоторым увеличением давления и уширением спектральных линий. Давление измерялось по сдвигу R_1 -линии люминесценции рубина [6, 6]. Для измерений использовались монокристаллы нафталина в виде пластин толщиной 3—5 мкм с развитой плоскостью (ab), выращенные сублимацией из химически чистого вещества. Образцы однородной толщины помещались в рабочей объем камеры таким образом, что они практически полностью перекрывали проходящий через камеру световой пучок. Измерения спектров оптической плотности проводились на центральной части образца размером 100×100 мкм, выделенной из увеличенного изображения кристалла промежуточной скрещенной щелью. Погрешность измерений с учетом деполяризации света кристаллом и наковальнями не превышала 10 % при максимальном давлении.

На рис. 1 приведены спектры оптической плотности кристалла нафталина в области нижайшего экситонного перехода B_{3u} при 4.2 К и различных давлениях. Сплошная линия соответствует поляризации $\perp \mathbf{b}$, пунктир — поляризации $\parallel \mathbf{b}$.

Верхний спектр отвечает нормальному давлению, и в поляризации $\perp \mathbf{b}$ он содержит узкую полосу A -экситона с частотой $\omega_{1,ex} = 31\,475 \text{ см}^{-1}$ и широкую полосу B -экситона с частотой $\alpha_{B,ex} = 31\,626 \text{ см}^{-1}$, образующие давидовский дублет [7]. На красном краю спектра расположена полоса поглощения примеси β -метилнафталина с частотой $\omega_{00} = 31\,065 \text{ см}^{-1}$. В поляризации $\parallel \mathbf{b}$ полоса A -экситона отсутствует, полоса B -экситона примерно в 30 раз сильнее и вблизи ее максимума наблюдается полное поглощение на толщинах более 1 мкм [3], а полоса примеси β -метилнафталина примерно в пять раз сильнее. Наличие полосы B -экситона в поляризации $\perp \mathbf{b}$ обусловлено ее частичной деполяризацией, составляющей примерно 3 % даже в случае кристаллов высокого совершенства. На фиолетовом краю спектра вблизи полосы B -экситона расположена область сильного по-

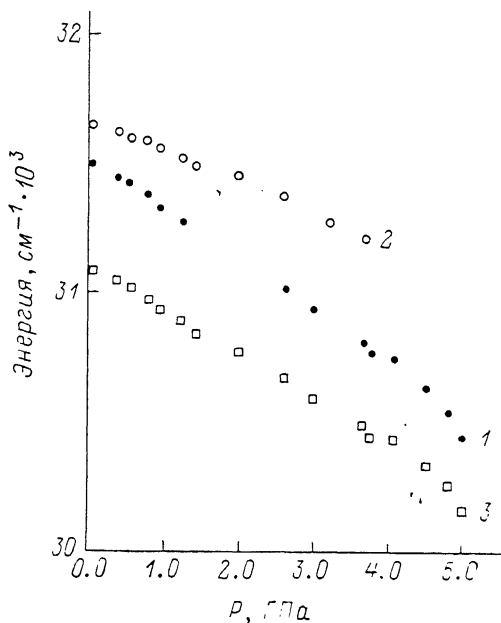


Рис. 2. Зависимость спектрального положения полос A (1)- и B -экситонов (2) и примеси β -метилнафталина (3) от давления.

глощения, соответствующая электронно-колебательному переходу с участием неполносимметричного внутримолекулярного колебания $\nu = 433 \text{ см}^{-1}$.

С увеличением давления все полосы сдвигаются в красную сторону. Темпы сдвига полос различны и составляют примерно 190, 160 и 110 $\text{см}^{-1}/\text{ГПа}$ для A -экситона, примеси и B -экситона соответственно. Форма спектра в поляризации $\perp \mathbf{b}$ остается в основных чертах неизменной до давления $P = 3.7 \text{ ГПа}$, при котором перекрывание полосы B -экситона с вибронной полосой становится столь значительным, что невозможно определить положение ее максимума. Давыдовское расщепление при этом составляет примерно 450 см^{-1} , и его величина возрастает на 80 $\text{см}^{-1}/\text{ГПа}$ от начального значения 151 см^{-1} при нормальном давлении. В поляризации $\parallel \mathbf{b}$ из-за более сильного поглощения перекрывание начинается еще раньше при давлении 1.5 ГПа. На рис. 2 изображена зависимость спектрального положения полос от давления.

Сдвиг полос и увеличение давидовского расщепления при гидростатическом сжатии кристалла нафталина изучались подробно ранее [1]. В этой работе впервые проведены корректные измерения оптической плотности в обеих поляризациях, и особый интерес вызывает наблюдающееся изменение интенсивности экситонных полос с ростом давления. В поляризации $\perp \mathbf{b}$ интенсивность полосы A -экситона уменьшается с ростом давления, и она полностью исчезает из спектра при давлении 2.0 ГПа, а ее предполагаемое положение показано на рис. 1 стрелкой. При дальнейшем увеличении давления полоса вновь появляется в спектре и ее интенсивность растет. На нижнем спектре (рис. 1), соответствующем давлению 4.5 ГПа, ее интегральная интенсивность примерно в четыре раза больше, чем

в спектре при нормальном давлении, изображенном вместе с тремя другими спектрами с увеличением в два раза. В поляризации $\parallel b$ с ростом давления расширяется область полного поглощения вблизи максимума полосы B -экситона, и при давлении 1.5 ГПа она перекрывается с вибронной полосой. Измерения на более тонких кристаллах дают аналогичные результаты до более высоких значений давления. Расширение области полного поглощения при неизменной толщине кристалла может быть вызвано увеличением поглощения или уширения полосы B -экситона. Поскольку уширение полос, вызванное неоднородностью давления, не столь велико, то можно считать установленным, что с ростом давления интенсивность полосы B -экситона растет. Что касается примесной полосы, то ее интегральная интенсивность в обеих поляризациях неизменна при всех давлениях с точностью до погрешности измерений. Следует отметить, что при

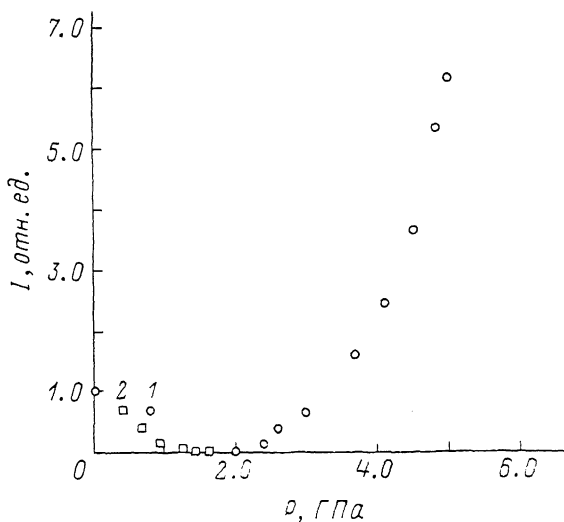


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности полосы A -экситона от давления. Интенсивность при нормальном давлении принята за единицу.

сбросе давления до нормального первоначальный спектр полностью восстанавливается и новый цикл сжатия повторяет результаты предыдущего.

На рис. 3 приведена зависимость интегральной интенсивности полосы A -экситона от давления. При ее вычислении полоса обрезалась таким образом, что красная и фиолетовая границы располагались симметрично относительно ее максимума на расстоянии удвоенной ширины. Точки 1, 2 соответствуют двум образцам разной толщины. С ростом давления интенсивность полосы уменьшается, и в области давлений от 1.4 до 2 ГПа она равна нулю в пределах погрешности измерений. При дальнейшем росте давления ее интенсивность растет и при давлении 5 ГПа примерно в шесть раз превышает начальное значение. Зависимость интенсивности от давления является нелинейной и на первый взгляд похожа на параболическую.

Обсуждение полученных результатов мы будем проводить, основываясь на работе Мак-Клюра [3], в которой он рассмотрел смешивание кристаллическим полем экситонных состояний, образованных из молекулярных электронных состояний B_{3u} и B_{2u} . Невозмущенные волновые функции экситонных состояний (для $k=0$), образованные из состояний B_{3u} и преобразующиеся по представлениям A_u и B_u пространственной группы C_{2h} , обозначаются через Ψ_A^{03} и Ψ_B^{03} , а для состояний B_{2u} — Ψ_A^{02} и Ψ_B^{02} . Оптические переходы для состояний A_u разрешены в поляризации $\parallel b$, а B_u — $\perp b$. Эти волновые функции записываются через молекулярные волновые функции φ

$$\Psi_A^{03} = \frac{1}{\sqrt{2N}} \left[\sum_n \Phi_n^2 - \sum_i \Phi_i^3 \right], \quad \Psi_B^{03} = \frac{1}{\sqrt{2N}} \left[\sum_n \Phi_n^2 + \sum_i \Phi_i^3 \right],$$

$$\Psi_A^{02} = \frac{1}{\sqrt{2N}} \left[\sum_n \Phi_n^2 + \sum_i \Phi_i^2 \right], \quad \Phi_B^{02} = \frac{1}{\sqrt{2N}} \left[\sum_n \Phi_n^2 - \sum_i \Phi_i^2 \right], \quad (1)$$

где

$$\Phi_n^2 = \prod_a^{2N'} \varphi_a^1 \varphi_n^2, \quad \Phi_i^2 = \prod_a^{2N'} \varphi_a^1 \varphi_n^3,$$

индекс «1» отвечает основному электронному состоянию молекулы, а индексы «2» и «3» состояниям B_{2u} и B_{3u} ; трехмерные индексы « n » и « i » обозначают два типа трансляционно-эквивалентных молекул. Произведение берется по всем $2N$ молекулам, находящимся в основном состоянии, за исключением возбужденной молекулы n .

Возмущенные волновые функции первого порядка находятся по теории возмущений

$$\Psi_A^3 = \Psi_A^{03} + \frac{\int \Psi_A^{03} H' \Psi_A^{02}}{E_3^0 - E_2^0} \Psi_A^{02}. \quad (2)$$

Интеграл взаимодействия H_{32}^A в приближении взаимодействия ближайших соседей имеет вид

$$H_{32}^A = \sum_n \sum_i (\Phi_n^3 | H' | \Phi_i^2) - \sum_n \sum_i (\Phi_i^3 | H' | \Phi_n^2) = -X. \quad (3)$$

Аналогичным образом $H_{32}^B = X$. Если обозначить через $Y = -X/(E_3^0 - E_2^0)$, то волновые функции и матричные элементы экситонных переходов первого порядка имеют вид

$$\begin{aligned} \Psi_A^3 &= \Psi_A^{03} + Y \Psi_A^{02}, & M_A^{(3)} &= M_A^{03} + Y M_A^{02}, \\ \Psi_B^3 &= \Psi_B^{03} - Y \Psi_B^{02}, & M_B^{(3)} &= M_B^{03} - Y M_B^{02}, \\ \Psi_A^2 &= \Psi_A^{02} - Y \Psi_A^{03}, & M_A^{(2)} &= M_A^{02} - Y M_A^{03}, \\ \Psi_B^2 &= \Psi_B^{02} + Y \Psi_B^{03}, & M_B^{(2)} &= M_B^{02} + Y M_B^{03}. \end{aligned} \quad (4)$$

Интенсивность экситонных A - и B -полос пропорциональна квадратам матричных элементов

$$I_{A_{\text{ex}}} \sim (M_B^{(3)})^2 = (M_B^{03} - Y M_B^{02})^2, \quad I_{B_{\text{ex}}} \sim (M_A^{(3)})^2 = (M_A^{03} + Y M_A^{02})^2, \quad (5)$$

а поляризационное отношение $P_{B/A}$ равно

$$P_{B/A} = I_{B_{\text{ex}}}/I_{A_{\text{ex}}} = (M_A^{03} + Y M_A^{02})^2 / (M_B^{03} - Y M_B^{02})^2. \quad (6)$$

Если принять во внимание, что дипольные моменты переходов B_{3u} и B_{2u} направлены вдоль длинной и короткой осей молекулы и имеют разную ориентацию относительно кристаллографических направлений, а отношение $M^{02}/M^{03} \simeq 20$, то при значении $Y=0.05$ поляризационное отношение изменяется от значения $P_{B/A}=0.25$ в нулевом порядке до $P_{B/A}=100$ в первом порядке теории возмущений. Гипотеза Мак-Клора объясняет аномальное поляризационное отношение экситонных полос в кристалле нафталина и позволяет объяснить изменение их интенсивности от давления. Действительно, с ростом давления молекулярные термы B_{2u} и B_{3u} сдвигаются в красную сторону спектра, при этом сдвиг описывается формулой $D_p/D_0 \sim (V_0/V_p)^2$, где D_0 — сдвиг молекулярного терма в кристалле по отношению к уровню свободной молекулы; D_p — то же самое при давлении P ; V_0/V_p — относительное изменение объема кристалла при его сжатии до давления P [4]. Если принять во внимание, что сдвиг D_0 составляет 470 см^{-1} для уровня B_{3u} и примерно $1500-2000 \text{ см}^{-1}$ для B_{2u} , то ясно, что с ростом давления расстояние между молекулярными термами B_{3u} и B_{2u} $E_3^0 - E_2^0 = 2000 \text{ см}^{-1}$ [8] будет уменьшаться. Это означает, что величина параметра Y , в знаменателе которого стоит эта разность, будет увеличиваться. Кроме

того, усиление межмолекулярного взаимодействия при сжатии кристалла может приводить к увеличению интеграла взаимодействия H_{32} , что также будет увеличивать Y . Из (6) видно, что с увеличением Y интенсивность полосы B -экситона монотонно растет, а интенсивность полосы A -экситона сначала падает до нуля, а затем растет. Зависимость интенсивности полосы A -экситона от параметра Y описывается параболой, в минимуме которой при $Y = M_B^{03}/M_B^{02} = 0.068$ интенсивность равна нулю [3]. Экспериментальная зависимость интенсивности полосы A -экситона от давления также похожа на параболическую, однако оценки показывают, что рост интенсивности происходит несколько быстрее, чем вторая степень давления. Это означает, в частности, что зависимость параметра Y от давления является сверхлинейной.

Полученные результаты качественно хорошо описываются в рамках модели Мак-Клюра и являются первым экспериментальным подтверждением его гипотезы об индуцированном кристаллическим полем смешивании экситонных состояний B_{3u} и B_{2u} в кристалле нафталина. Следует отметить, что количественный анализ, основанный на количественной зависимости величины Y от давления, пока невозможен из-за отсутствия точных данных о положении молекулярного терма B_{2u} и его сдвиге при сжатии кристалла, а также из-за невысокой точности расчетов интеграла взаимодействия H_{32} .

В заключение автор выражает благодарность Э. И. Рашба за полезные обсуждения.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Прихотько А. Ф., Соскин М. С. // Опт. и спектр. 1961. Т. 10. С. 684—691.
- [2] Давыдов А. С. Теория молекулярных экситонов. М., 1968.
- [3] McClure D. S., Schnepf // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 1575—1585.
- [4] Мелетов К. П., Щанов М. Ф. // ФТТ. 1985. Т. 27. С. 106—111.
- [5] Piermarini G. J., Block S., Barnett J. D., Forman R. A. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. P. 2774—2790.
- [6] Noack R. A., Holzappel W. B. High Pressure Science and Technology. Plenum, N. Y. 1979. V. 1. P. 748—753.
- [7] Давыдов А. С. // ЖЭТФ. 1968. Т. 18. С. 210—218.
- [8] McClure D. S. // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. P. 1668—1675.

Институт физики твердого тела АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
26 января 1990 г.