

УДК 543.42

© 1991

## ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ЭКСИТОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО БЕНЗОЛА

*С. И. Гайдай, К. П. Мелетов*

Измерены спектры поглощения кристаллического бензола при  $T=4.2$  К и давлении до 4 ГПа в области экситонного перехода  $A_{1g} \Rightarrow B_{2u}$ . Обнаружено, что при давлении 2.35 ГПа монотонный красный сдвиг экситонных полос сменяется скачкообразным, что обусловлено фазовым переходом из орторомбической в моноклинную структуру. Показано, что в условиях торможения фазового перехода при давлениях, превышающих 1.4 ГПа, образец является двухфазным: в спектре поглощения имеются экситонные полосы, отвечающие зародышам моноклинной фазы.

В последнее время возник интерес к исследованию кристаллического бензола при высоком давлении. С помощью камер высокого давления с алмазными наковальнями были выполнены исследования кристаллической структуры методом дифракции на порошках до давления 24 ГПа, а также измерены спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения света до давления 30 ГПа [1-3]. Были обнаружены новые фазы высокого давления, определены их фоновые спектры и параметры структуры. В связи с этим представляет интерес исследование оптических спектров поглощения кристаллического бензола под давлением в области фазовых переходов. Как показали исследования молекулярных кристаллов антрацена и нафталина, усиление межмолекулярного взаимодействия при сжатии кристалла приводит к значительным изменениям экситонных спектров поглощения [4, 5]. Следует ожидать, что изменение кристаллической структуры и скачкообразное изменение межмолекулярных расстояний при фазовых переходах будут сопровождаться резким изменением экситонного спектра.

В настоящей работе измерены экситонные спектры поглощения кристаллического бензола при  $T=4.2$  К и давлении до 4 ГПа в области нижайшего синглетного экситонного перехода  $A_{1g} \Rightarrow B_{2u}$ . Обнаружено, что монотонный красный сдвиг и увеличение фактор-группового расщепления экситонных полос с ростом давления сменяются при давлении 2.35 ГПа скачкообразным сдвигом и увеличением расщепления. Это давление соответствует фазовому переходу из орторомбической фазы в моноклинную [2]. В предпереходной области давлений возникают полосы поглощения, соответствующие новой фазе: при торможении фазового перехода в двухфазном образце наблюдаются две серии экситонных полос вплоть до давления 3 ГПа.

### 1. Эксперимент

Измерения при высоком давлении проводились с использованием сапфировых наковален, позволяющих расширить спектральный диапазон до дальнего ультрафиолета, где расположена область экситонного поглощения кристаллического бензола. Давление создавалось в рабочем объеме

камеры высокого давления, представлявшем из себя отверстие диаметром 300 мкм в прокладке из медной фольги толщиной 20—50 мкм. Его величина определялась по сдвигу  $R_1$ -линии люминесценции рубина при комнатной и гелиевой температурах с точностью 0.05 ГПа [6, 7].

Монокристаллы бензола выращивались в рабочем объеме камеры из смеси 20 : 4 : 1 бензол : метанол : этанол. Смесь затвердевала после небольшого сжатия, и после подогрева камеры до температуры плавления из одиночного зародыша в процессе медленного охлаждения вырастал монокристалл, вокруг которого находилась спиртовая смесь, обеспечивающая гидростатические условия сжатия. Выращенные кристаллы высокого совершенства представляли из себя пластины толщиной 10—30 мкм с характерным поперечным размером 250 мкм и шестигранной гранкой.

Измерения спектров поглощения кристалла бензола проводились при температуре жидкого гелия для двух направлений поляризации света по методике, описанной ранее [5]. Спектральное разрешение прибора составляло примерно  $5 \text{ см}^{-1}$ , точность определения интенсивности — примерно 10 % с учетом деполяризации света.

## 2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены спектры поглощения кристаллического бензола при  $T=4.2 \text{ К}$  и различном давлении в области нижайшего синглетного экситонного перехода  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ . В свободной молекуле этот переход запрещен по симметрии, однако в кристалле взаимная поляризация молекул сопровождается изменением симметрии  $\pi$ -электронного облака и в спектре разрешаются запрещенные по симметрии переходы, в частности переход  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ . Следует сказать, что молекулярный переход  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$  в кристалле бензола с орторомбической симметрией и четырьмя молекулами в элементарной ячейке преобразуется в квазинепрерывный экситонный спектр, состоящий из четырех ветвей. В точке  $k=0$  этим ветвям соответствуют четыре экситонных состояния симметрии  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$ ,  $B_{3u}$  и  $A_u$ . Оптические переходы разрешены для первых трех состояний, а переход в состояние  $A_u$  запрещен по симметрии [8].

Верхний спектр на рис. 1 отвечает давлению 0.25 ГПа и практически совпадает со спектром при нормальном давлении. Он начинается с узких линий экситонного поглощения: первая линия соответствует переходу в экситонное состояние симметрии  $B_{1u}$  с частотой  $\omega_A=37\ 803 \text{ см}^{-1}$  и поляризована  $\parallel a$ -оси кристалла, а вторая линия отвечает переходу в экситонное состояние симметрии  $B_{3u}$  с частотой  $\omega_C=37\ 842 \text{ см}^{-1}$  и поляризована  $\parallel c$ -оси кристалла. Переходу в состояние с симметрией  $B_{2u}$  отвечает поляризованная  $\parallel b$ -оси кристалла экситонная линия с частотой  $\omega_B=37\ 848 \text{ см}^{-1}$ . В спектрах на рис. 1 она не видна, поскольку забивается расположенной близко к ней более сильной линией  $C$ -экситона. За линией  $C$ -экситона расположено широкое фоновое крыло, обусловленное экситон-фононными переходами с рождением решеточных фононов. На фиолетовом краю спектра расположена область полного поглощения, отвечающая  $M$ -полосе — вибронному переходу с участием неполносимметричного внутримолекулярного колебания  $E_{2g}$ . Пунктирной и сплошной линиями на рис. 1 изображены спектры поглощения для двух направлений поляризации света. Они отличаются лишь интенсивностью, поскольку развитая плоскость кристалла имеет ориентацию, не совпадающую с плоскостями  $(ab)$ ,  $(ac)$  и  $(bc)$  кристалла.

С ростом давления все линии смещаются в красную сторону спектра, при этом монотонно растет фактор-групповое расщепление экситонных полос и интенсивность поглощения в обеих поляризациях. Средний темп сдвига экситонных полос составляет примерно 61 и 47  $\text{см}^{-1}/\text{ГПа}$  для полос  $A$ - и  $C$ -экситонов соответственно. Основные черты спектра остаются неизменными до давления 1.3 ГПа, при котором на красном краю спектра появляется слабая полоса поглощения на расстоянии примерно 160  $\text{см}^{-1}$

от полюсов  $A$ -экситона. Эта полоса имеет дублетную структуру: в одной поляризации интенсивности компонент примерно равны, в другой красная компонента значительно сильнее. Расщепление этой полосы быстро нарастает с ростом давления и в спектре при  $p=2.05$  ГПа составляет примерно  $70 \text{ см}^{-1}$ , что больше фактор-группового расщепления экситонных  $A$ - и  $C$ -полос. Дальнейший рост давления приводит к радикальному изменению спектра поглощения: при давлении 2.35 ГПа резко усиливаются полосы на красном краю экситонного спектра и вблизи них появляется фоновое крыло, прежние полосы  $A$ - и  $C$ -экситонов исчезают. Изменение спектра напоминает скачкообразный сдвиг  $A$ - и  $C$ -экситонных полос на  $160 \text{ см}^{-1}$  в красную сторону на место возникших ранее слабых полос поглощения, при этом расщепление полос возрастает скачком от 64 до  $85 \text{ см}^{-1}$ . Дальнейший рост давления вновь сопровождается монотонным сдвигом и увеличением фактор-группового расщепления экситонных полос. Следует отметить, что скачкообразное изменение спектра может происходить при давлениях как выше, так и ниже значения 2.3 ГПа: в одной серии измерений оно не наблюдалось вплоть до давления 3.3 ГПа, однако во всех случаях при давлениях выше 1.3 ГПа на красном краю спектра возникают новые полосы

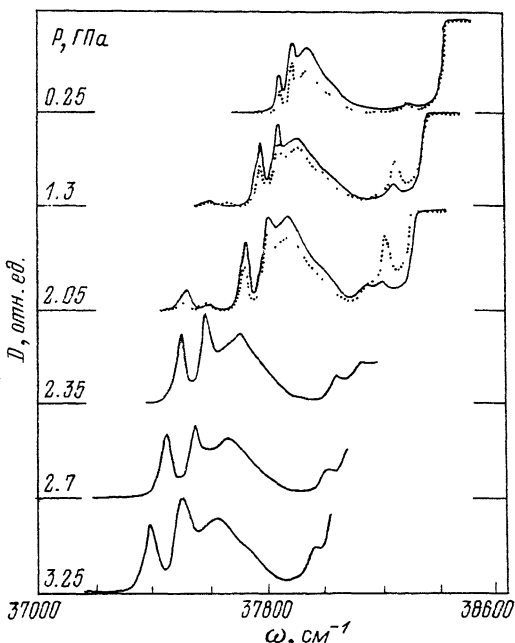


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллического бензола при  $T=4.2 \text{ K}$  и различных давлений в области экситонного перехода  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ . Сплошной и пунктирной линиями обозначены спектры для разных поляризааций.

поглощения. Результаты этих измерений приведены на рис. 2, на котором изображены положение  $A$ - и  $C$ -экситонных полос при различных давлениях (точки 1 и 2 соответственно), их положение после скачкообразного изменения спектра поглощения (точки 3 и 4 соответственно), а также положение новых полос, возникающих на красном краю спектра поглощения (точки 5). Из этого рисунка видно, что новые полосы поглощения возникают в спектре при давлении 1.3 ГПа, их расщепление быстро нарастает, а положение этих полос близко к положению полос 3 и 4.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты однозначно указывают на то, что при давлении  $1.4 \pm 0.1$  ГПа наблюдается фазовый переход, в результате которого происходит скачкообразный сдвиг экситонных  $A$ - и  $C$ -полос в красную сторону спектра поглощения. Переход легко тормозится и может происходить при более высоких давлениях, однако во всех случаях при давлении 1.3 ГПа на красном краю спектра возникают новые полосы поглощения, соответствующие зародышам новой фазы. Следует отметить, что этот фазовый переход наблюдался ранее при давлении 1.2—1.4 ГПа при измерениях зависимости макроскопического объема кристалла от давления [9] и дифференциально термическом анализе [10]. В недавних исследованиях фаз высокого давления кристаллического бензола методом рентгеновской дифракции было установлено, что он отвечает переходу из орторомбической структуры  $P_{bca} (D_{2h}^{15})$  с четырьмя молекулами в элементарной ячейке в моноклинную структуру с двумя молекулами в элементарной ячейке [1].

Оптические исследования, выполненные нами на монокристаллических образцах, содержат некоторую информацию о структурных аспектах фазового перехода. В частности, визуальные наблюдения в поляризационном микроскопе показывают, что в процессе фазового перехода затемненные в скрещенных поляризаторах кристаллы просветляются. Это указывает на изменение направления оптической оси кристалла, что, несомненно, связано с изменением его симметрии. С другой стороны, фактор-групповое расщепление экситонных полос в новой фазе свидетельствует о том, что в элементарной ячейке содержится более одной молекулы. Наличие двух экситонных линий в спектре поглощения должно означать, что элементарная ячейка содержит две трансляционно-неэквивалентные молекулы. Здесь следует оговориться, что измерения спектров поглощения новой фазы проводились в неполяризованном свете, и мы не можем утверждать, что в спектре нет других, более слабых, экситонных линий.

В заключение хотелось бы обратить внимание на следующее обстоятельство. Суммарный сдвиг экситонных линий в орторомбической фазе заметно меньше, чем скачкообразный сдвиг в результате фазового перехода в моно-

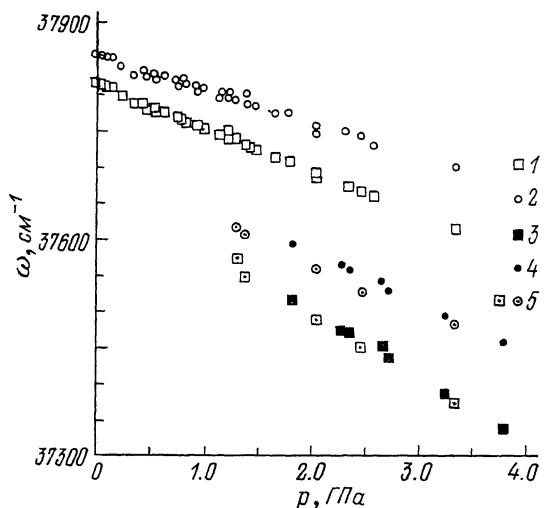


Рис. 2. Зависимость положения экситонных полос поглощения кристаллического бензола от давления.

клинную фазу. В то же время изменение объема кристалла при фазовом переходе (1.5 %) значительно меньше, чем при сжатии от нормального давления до давления, отвечающего фазовому переходу. Это означает, что в отличие от монотонного сдвига линий скачкообразный сдвиг нельзя объяснить уменьшением межмолекулярных расстояний, и он связан, скорее всего, с изменением ориентации молекул при фазовом переходе. Следует сказать, что при анализе спектров кристаллического бензола В. Л. Бродде отмечал, что плоскость молекул бензола составляет  $12^\circ$  с осью  $b$  кристалла в орторомбической структуре  $P_{bca}$ , и в случае, если этот угол равен нулю, анализ упрощается, поскольку структура превращается в моноклинную с двумя молекулами в элементарной ячейке за счет уменьшения вдвое периода по оси  $b$  кристалла [8]. Это, по-видимому, и происходит в результате фазового перехода, поскольку рентгенографические измерения действительно указывают на уменьшение вдвое периода по оси  $b$  в новой моноклинной фазе [2].

Авторы выражают благодарность В. К. Долганову за полезные обсуждения.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Leger J. M. // Sol. State. Commun. 1988. V. 66. N 3. P. 245—247.
- [2] Thierry M. M., Leger J. M. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. N 7. P. 4255—4271.
- [3] Pruzan Ph., Chervin J. C., Thierry M. M., Itie J. P., Besson J. M., Revanel M., Forgerit J. P. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. N 11. P. 6910—6915.
- [4] Sonnenschein P., Syassen K., Otto A. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. N 8. P. 4315—4319.
- [5] Meletov K. P. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 172. N 2. P. 147—150.
- [6] Piermarini G. J., Block S., Barnett J. D., Forman R. A. // J. Appl. Phys. 1975. V. 6. N 6. P. 2774—2790.

- [7] Noack R. A., Holzapfel W. B. // High Pressure Science and Technology (Proc. Sixth AIRAPT Intern. High-Pressure Conf., Boulder, CO, 1977 / Ed. K. D. Timmerhaus and M. S. Barber). N. Y., 1979. V. 1. P. 748—753.
- [8] Броуде В. Л., Климушева Г. В., Прихотько А. Ф., Шека Е. Ф., Луценко Л. П. Спектры поглощения молекулярных кристаллов. Киев, 1972. С. 47.
- [9] Bridgman P. W. // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. P. 794—801.
- [10] Akella J., Kennedy G. C. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. N 2. P. 793—798.

Институт физики твердого тела  
Черноголовка  
Московская область

Поступило в Редакцию  
24 апреля 1991 г.

---