

УДК 71.35, 71.55, 78.50, 78.55

© 1992

## КВАЗИРЕЗОНАНС В КРИСТАЛЛЕ БЕНЗОЛА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

*С. И. Гайдай, К. П. Мелетов*

Измерены спектры поглощения кристалла дейтеробензола  $C_6D_6$  с изотопическими примесями  $C_6H_6$ ,  $C_6H_4D_2$ ,  $C_6H_3D_3$  в области нижайшего синглетного экситонного перехода  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$  при  $T=4.2$  К и давлении до 3 ГПа. Определена зависимость энергии связи  $E$  экситона на примеси в широком интервале значений изотопического сдвига  $\Delta$ . Выполнены расчеты по теории квазирезонанса Рашба и проведено сравнение с экспериментальными результатами.

Как известно, в условиях квазирезонанса характеристики примесного поглощения в значительной мере определяются соотношением между полушириной экситонной зоны  $m$  и расстоянием от примесного уровня до нерасщепленного молекулярного термина  $\Delta$  [1]. При  $\Delta \gg m$  интенсивность и поляризация примесного поглощения полностью определяются величиной и направлением дипольного момента перехода в изолированной молекуле — в этом случае квазирезонансное взаимодействие мало и хорошо работает модель ориентированного газа (МОГ). В случае сильного взаимодействия при  $\Delta \leq m$  примесное возбуждение делокализовано и охватывает соседние молекулы кристалла, а количественные характеристики примесного поглощения определяются также протяженностью экситонного спектра и формой плотности состояний.

Традиционно исследования квазирезонанса проводились в кристаллах нафталина и бензола с изотопическими примесями — в этом случае комбинации различных изотопных форм примеси и растворителя позволяют получить различные значения параметра  $\Delta/m$  [2, 3]. При этом для кристалла нафталина реализуется случай  $\Delta \leq m$ , а для кристалла бензола  $\Delta \gg m$ . Несколько лет назад нами был предложен другой метод исследования квазирезонанса, основанный на том, что в кристалле нафталина при гидростатическом сжатии усиливается резонансное взаимодействие и величина параметра  $m$  растет [4]. При этом значение  $\Delta$  остается неизменным и на одном примесном кристалле, увеличивая давление, можно реализовать ситуации с различным значением  $\Delta/m$ . Эффективность этого метода определяется практически неограниченными возможностями задания параметра  $\Delta/m$ , и с его помощью было определено кроссовое значение  $\Delta/m$  для изотопических примесей в кристалле нафталина, расположенных под дном экситонной зоны, а также уточнена форма плотности экситонных состояний в высокочастотной области при исследовании квазирезонанса изотопических примесей, расположенных над потолком экситонной зоны [5, 6].

В настоящей работе мы приводим результаты экспериментального исследования квазирезонанса в кристалле бензола с изотопическими примесями, выполненного методом гидростатического сжатия. Как известно, при сжатии кристалла бензола, как и в случае нафталина, наблюдаются усиление резонансного взаимодействия и увеличение протяженности экситонной зоны [7], что

позволяет использовать для исследования квазирезонанса метод гидростатического сжатия. С этой целью были измерены спектры поглощения кристалла дейтерированного бензола  $C_6D_6$  с примесями бензола  $C_6H_6$  и частично дейтерированных форм  $C_6H_4D_2$  и  $C_6H_3D_3$  в области нижайшего синглетного экситонного перехода  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$  при  $T=4.2$  К и давлении до 3 ГПа. Определена зависимость энергии связи  $E$  экситона на примесной молекуле в широком интервале значений параметра  $\Delta/m$ . Выполнены расчеты по теории квазирезонанса Рашба и проведено сравнение с экспериментальными результатами.

## 1. Методика эксперимента

Измерения при высоком давлении проводились с помощью камеры высокого давления с сапфировыми наковальнями, позволяющими расширить спектральный диапазон до дальнего ультрафиолета, где расположена область экситонного поглощения кристаллического бензола. Давление создавалось в рабочем объеме, представлявшем из себя отверстие диаметром 300 мкм в прокладке из медной фольги толщиной 20—50 мкм. Его величина определялась по сдвигу  $R$ -линии люминесценции рубина при комнатной и гелиевой температурах [8, 9] с точностью 0.05 ГПа. Монокристаллы бензола выращивались в рабочем объеме камеры из смеси 20 : 4 : 1 бензол : метанол : этанол. После небольшого сжатия смесь затвердевала, затем при подогреве камеры до температуры плавления выделялся одиночный зародыш, из которого в процессе медленного охлаждения вырастал монокристалл. Выращенные монокристаллы бензола  $C_6D_6$  содержали

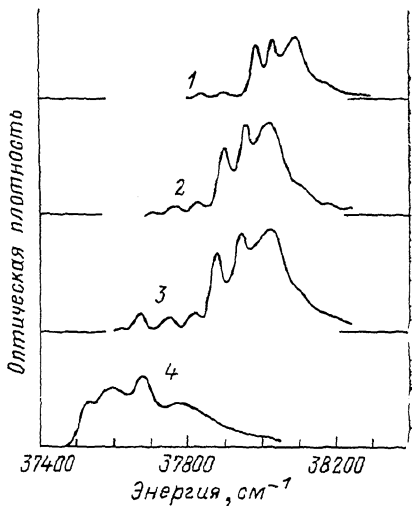


Рис. 1. Спектры поглощения кристалла бензола  $C_6D_6$  с примесями  $C_6H_6$  и  $C_6H_4D_2$  в области нижайшего синглетного экситонного перехода  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$  при  $T=4.2$  К и  $P=0.45$  (1), 1.45 (2), 2.2 (3), 2.8 ГПа (4).

примерно 1 % примесей  $C_6H_6$ ,  $C_6H_4D_2$ ,  $C_6H_3D_3$  и имели форму шестигранных пластин высокого совершенства толщиной 10—30 мкм с характерным поперечным размером 250 мкм. Они располагались в спиртовой смеси 4 : 1 метанол : этанол, которая обеспечивает хорошие гидростатические условия до давления 10 ГПа. Измерения спектров поглощения проводились при температуре жидкого гелия, точность определения положения линий составляла примерно  $3 \text{ см}^{-1}$ , спектральная ширина щели примерно  $5 \text{ см}^{-1}$ .

## 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены спектры поглощения кристалла бензола  $C_6D_6$  с примесями  $C_6H_6$  и  $C_6H_4D_2$  в области нижайшего синглетного экситонного перехода  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$  при  $T=4.2$  К и различных давлениях. Верхний спектр соответствует давлению 0.45 ГПа и близок к спектру при нормальном давлении. На красном краю он содержит слабые линии примесного поглощения, соответствующие полосам бензола  $C_6H_6$  с  $\Omega_0=37853 \text{ см}^{-1}$  и  $C_6H_4D_2$  с  $\Omega_0=37913 \text{ см}^{-1}$ . Непосред-

ственно за ними расположены интенсивные линии экситонного поглощения: первая линия отвечает  $A$ -экситону с частотой  $\Omega_A = 38\,017\text{ см}^{-1}$ , вторая линия —  $C$ -экситону с частотой  $\Omega_C = 38\,053\text{ см}^{-1}$ : эти линии образуют давидовский дублет. Расположенное с фиолетовой стороны широкое фононное крыло образовано экситон-фононными переходами с участием решеточных фононов.

С увеличением давления наблюдается монотонный красный сдвиг всех линий спектра, при этом давидовское расщепление экситонных полос растет, а расстояние от примесных полос до линии  $A$ -экситона, определяющее глубину ловушки под дном экситонной зоны, уменьшается. При давлении 1.4 ГПа на красном краю спектра перед примесными полосами возникает слабая полоса, отвечающая зародышам моноклинной фазы в орторомбическом кристалле бензола; ее интенсивность растет с ростом давления [10]. При давлении 2.8 ГПа происходит фазовый переход из орторомбической фазы в моноклинную, сопровождающийся скачкообразным сдвигом экситонных полос в красную сторону спектра на место ранее возникшей полосы. Этот переход наблюдался ранее различными методами при давлении  $1.4 \pm 0.1\text{ ГПа}$  [10, 11], однако, как было показано нами недавно, он может тормозиться и в объеме кристалла происходит при более высоких давлениях [7]. Примесные полосы при фазовом переходе также смещаются скачкообразно, однако из-за ухудшения качества образца после фазового перехода полосы спектра значительно уширяются. Это затрудняет количественные измерения, поэтому мы ограничились только данными для орторомбической фазы бензола.

Средний темп сдвига полос составляет примерно  $46.5 \pm 2.5\text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$  для примесных полос,  $61.5 \pm 2$  и  $47.5 \pm 1.5\text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$  для экситонных  $A$ - и  $C$ -полос соответственно. Давидовское расщепление увеличивается от начального значения  $36\text{ см}^{-1}$  со средней скоростью  $14\text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ .

Измерения спектров поглощения проводились на нескольких кристаллах, часть из них содержала в качестве примеси бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{C}_6\text{H}_3\text{D}_3$ . Общая картина спектров и их поведение с ростом давления полностью идентичны. Изменения спектров обратимы, и при сбросе давления первоначальная картина спектра восстанавливается.

Из экспериментальных спектров можно определить параметры, характеризующие квазирезонансное взаимодействие и подлежащие сравнению с расчетными величинами. Такими параметрами являются энергия связи экситона на примеси  $E$  и полуширина экситонной зоны  $m$ . Величина  $E$  определяет глубину примесной ловушки под дном экситонной зоны и равна расстоянию между примесной полосой и полосой  $A$ -экситона, соответствующей дну экситонной зоны. Что касается величины  $m$ , то ее нельзя определить непосредственно из экспериментальных спектров, поскольку полоса  $C$ -экситона, составляющая вместе с полосой  $A$ -экситона давидовский дублет, не отвечает потолку экситонной зоны и расположена внутри ее. Как известно, в орторомбическом кристалле бензола с четырьмя молекулами в элементарной ячейке молекулярный переход  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$  расщепляется на четыре экситонные ветви [12]. В центре зоны Бриллюэна этим ветвям отвечают экситонные состояния симметрии  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$ ,  $B_{3u}$  и  $A_u$ . Правила отбора по симметрии разрешают оптические переходы в первые три состояния, переход в четвертое состояние запрещен. Полоса  $A$ -экситона определяет положение дна экситонной зоны и соответствует переходу в состояние  $B_{1u}$ , полоса  $C$ -экситона соответствует переходу в состояние  $B_{3u}$ . Слабая полоса  $B$ -экситона, не проявляющаяся в спектре из-за близкого расположения к полосе  $C$ -экситона, соответствует переходу в состояние  $B_{2u}$ . Запрещенный по симметрии переход в состояние  $A_u$  отвечает потолку экситонной зоны. Таким образом, полная ширина экситонной зоны не может быть непосредственно определена из спектра экситонного поглощения. Положение запрещенной полосы, отвечающей переходу в состояние  $A_u$ , и соответственно полная ширина экситонной зоны могут быть вычислены из теории молекулярных экситонов по

положению других компонентов давидовского мультиплета. Такой расчет проводился, в частности, в [12], и из него следует, что полная ширина экситонной зоны составляет примерно  $64 \text{ см}^{-1}$ . Исходя из этого, значение  $m$ , соответствующее нормальному давлению, равно 32. С увеличением давидовского расщепления  $A$  и  $C$  экситонных полос с ростом давления увеличивается и общая протяженность экситонной зоны. Мы будем считать, что увеличение ширины экситонной зоны происходит пропорционально увеличению давидовского расщепления полос, при этом плотность экситонных состояний изменяется когерентно. Такое предположение основано на том, что резонансное взаимодействие, определяющее параметры экситонного спектра, является исключительно короткодействующим и доминирующей вклад в матричные элементы резонансного взаимодействия вносит пара ближайших трансляционно-неэквивалентных молекул [13, 14]. В этом случае экспериментальные результаты по положе-

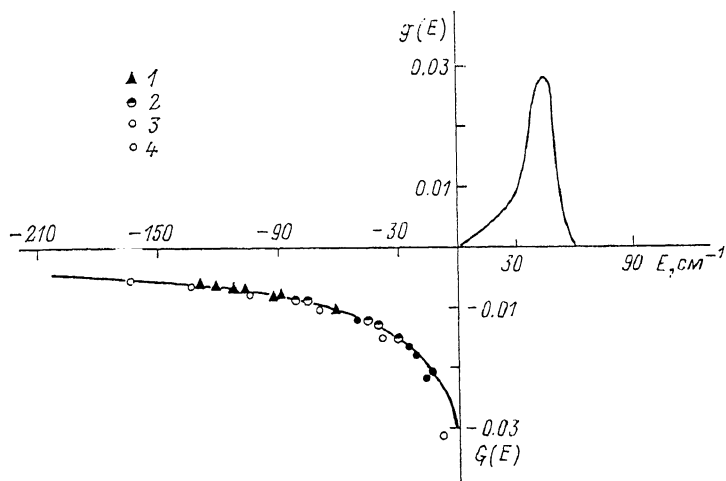


Рис. 2. Функция Грина чистого кристалла (слева), вычисленная по формуле (2) с использованием плотности экситонных состояний  $g(E)$  [17] (справа).

1—3 — экспериментальные значения для примесей  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_2\text{D}_4$  соответственно, 4 — данные [3].

нию полос при высоком давлении можно привести к эквивалентным значениям при нормальном давлении: для этого значения  $E$  и  $m$  необходимо разделить на коэффициент  $K = m_p/m_0$ , определяющий пропорциональность изменения плотности экситонных состояний при сжатии кристалла. Его величина определяется непосредственно из экспериментального значения давидовского расщепления  $S$  экситонных полос:  $K = m_p/m_0 = S_p/S_0$ .

Количественный анализ экспериментальных результатов будет основываться на теории поглощения света локальными экситонами, развитой Рашба для случая изотопической примеси, когда отдельные примесные центры являются изолированными и не взаимодействуют друг с другом [1]. Основой этой теории является теория вырожденных возмущений, развитая применительно к теории твердого тела первоначально Лифшицем [15], а затем Костером и Слэтером [16]. В теории Рашба анализируются интегральная интенсивность и поляризация примесных полос, их положение и амплитуда локализации экситона на примеси. Мы будем интересоваться в данной работе только положением примесных полос.

Если изотопический сдвиг  $\Delta$  достаточно велик, то возникает дискретный уровень, отвечающий положению локального экситона. Положение дискретного уровня  $E$  локального экситона определяется изолированным полюсом функции Грина чистого кристалла

$$\Delta \times G(E) = 1. \quad (1)$$

Здесь

$$G(E) = \int \frac{g(\nu)}{E - \nu} d\nu \quad (2)$$

— гриновская функция чистого кристалла,  $g(\nu)$  — плотность экситонных состояний, а интегрирование ведется по  $\nu$  во всей области  $\rho(\nu) \neq 0$ . Корень  $E$  уравнения (1), дающий положение примесного уровня, находится вне экситонного спектра, где  $\rho(\nu) = 0$ .

Таким образом, для расчета положения примесных полос необходимо знать плотность экситонных состояний  $g(\nu)$  и изотопический сдвиг  $\Delta$ . Плотность экситонных состояний  $g(\nu)$  была определена Колсоном с соавторами [17] по спектрам зона-зонной люминесценции чистого кристалла бензола. Величина изотопического сдвига для примесей  $C_6H_6$ ,  $C_6H_4D_2$  и  $C_6H_3D_3$  хорошо известна и составляет соответственно 191, 131 и 98  $cm^{-1}$  [3].

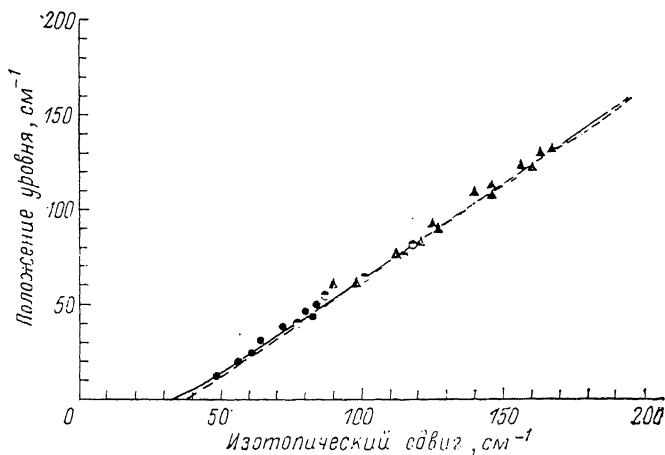


Рис. 3. Зависимость положения примесного уровня  $E$  от изотопического сдвига  $\Delta$ .

Сплошная линия — расчет по теории Рашба, штрихи — модель ориентированного газа. 1—3 — экспериментальные значения для примесей  $C_6H_6$ ,  $C_6H_4D_2$  и  $C_6H_3D_3$  соответственно.

Результаты численного расчета приведены на рис. 2, 3. В левой части рис. 2 приведена вычисленная по формуле (2) гриновская функция  $G(E)$ , а в правой части рисунка изображена использованная при расчете плотность экситонных состояний  $g(E)$  кристалла бензола [17]. Точки 1—3 — значения  $G(E) = 1/\Delta$  для примесей  $C_6H_6$ ,  $C_6H_4D_2$  и  $C_6H_3D_3$ , полученные при подстановке в уравнение (1) экспериментальных значений  $\Delta$ , приведенных к нормальному давлению; точки 4 — экспериментальные данные для различных изотопических примесей, полученных ранее при нормальном давлении [3]. Как видно из этого рисунка, имеется хорошее согласие расчетной функции  $G(E)$  со всеми экспериментальными значениями, за исключением одной точки, полученной для примеси  $C_6H_1D_5$  при нормальном давлении. Следует отметить, что погрешность при определении положения примесной полосы в этом случае велика, поскольку она практически сливается с полосой  $A$ -экситона.

На рис. 3 для этих же примесей приведена экспериментальная зависимость положения уровня  $E$  от изотопического сдвига  $\Delta$  (1—3). Сплошная линия на рисунке отвечает расчетному положению уровня при учете квазирезонансного взаимодействия, а штриховая — в модели ориентированного газа. Как видно из этого рисунка, небольшое различие между этими кривыми имеется лишь в области малых значений изотопического сдвига  $\Delta$ . Это означает, что квази-

резонансное взаимодействие в кристалле бензола является слабым и характерное для него «отталкивание» примесного уровня от экситонного спектра мало и имеет место лишь в непосредственной близости от его границы. Большинство экспериментальных точек расположено в области, где «отталкивания» уровня практически нет, и достаточно хорошо укладывается на обе кривые. Несколько точек в области малых значений  $\Delta$  расположено ближе к сплошной кривой, однако разброс экспериментальных точек достаточно велик и в целом превосходит различие между сплошной и штриховой линиями.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты и результаты численного расчета указывают на слабое «отталкивание» примесного уровня. Действительно, если в кристалле нафталина при значении параметра  $\Delta/m=1.5$  экспериментальное значение  $E/m$  в полтора раза больше ожидаемого в модели ориентированного газа, то в кристалле бензола их отличие не превышает 15 %. Следует отметить также, что в случае кристалла нафталина эта точка является начальной и все остальные значения  $\Delta/m$  лежат в области меньших значений, в то время как для кристалла бензола — в области больших значений. Как отмечалось ранее, слабое «отталкивание» примесного уровня в кристалле бензола связано с малой протяженностью экситонного спектра и  $\delta$ -образной формой плотности экситонных состояний [18]. В то же время определенная по экспериментальным данным с помощью уравнения (1) функция Грина чистого кристалла  $G(E)$  с хорошей точностью совпадает с рассчитанной по формуле (2) с использованием экспериментальной плотности экситонных состояний [17]. Следует отметить, что совпадение приведенных к нормальному давлению экспериментальных данных настоящей работы с данными других авторов, полученных при нормальном давлении, и с результатами расчета, проведенного в приближении конгруэнтного изменения плотности экситонных состояний, свидетельствует о том, что доминирующий вклад в матричные элементы резонансного взаимодействия вносит пара ближайших трансляционно-неэквивалентных молекул. Это хорошо согласуется с полученными нами ранее данными об исключительно короткодействующей природе резонансного взаимодействия в кристалле бензола и нафталина [13, 14].

#### Список литературы

- [1] Рашба Э. И. // ЖОС. 1957. Т. 2. № 6. С. 568—577; ФТТ. 1962. Т. 4. № 11.
- [2] Рашба Э. И., Рабинькина Н. В., Шека Е. Ф. // ФТТ. 1970. Т. 12. № 12. С. 3569.
- [3] Долганов В. К., Шека Е. Ф. // ЖЭТФ. 1971. Т. 60. № 6. С. 2230—2242.
- [4] Мелетов К. П., Шанов М. Ф. // ЖЭТФ. 1985. Т. 89. № 12. С. 2133—2141.
- [5] Gaidai S. I., Meletov K. P., Shchanov M. F. // Phys. Stat. Solidi (b). 1987. V. 141. N 2.
- [6] Гайдай С. И., Мелетов К. П. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 4. С. 979—985.
- [7] Гайдай С. И., Мелетов К. П. // ФТТ. 1990. Т. 33. № 10. С. 0000—0000.
- [8] Piermarini G. J., Block S., Barnett J. D., Forman R. A. // J. Appl. Physics. 1975. V. 6. N 6. P. 2774—2790.
- [9] Noack R. A., Holzapfel W. B. // High pressure Science and Technology. V. 1. Plenum Press, New York, 1979. P. 748—753.
- [10] Thiery M. M., Leger J. M. // J. Chem. Phys. 1988. V. 69. N 7. P. 4255—4271.
- [11] Akella J., Kennedy G. C. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. N 0. P. 793—798.
- [12] Бродуе В. Л. // УФН. 1961. Т. 74. № 4. С. 577—608.
- [13] Meletov K. P. // Chem. Phys. 1991. V. 153.
- [14] Гайдай С. И., Мелетов К. П. // ЖЭТФ (в печати).
- [15] Лифшиц И. М. // ЖЭТФ. 1947. Т. 17. № 11. С. 1017—1025.
- [16] Kostor G. F., Slater J. C. // Phys. Rev. 1954. V. 95. N 5. P. 1167—1176.
- [17] Colson S. D., Hanson D. M., Kopelman R., Robinson G. W. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. N 3. P. 2215—2231.
- [18] Бродуе В. Л., Рашба Э. И., Шека Е. Ф. Спектроскопия молекулярных экситонов. М., 1981. С. 60.