

УДК 543.42

## АНОМАЛИИ ЭКСИТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В ГИДРОСТАТИЧЕСКИ СЖАТОМ КРИСТАЛЛЕ ДЕЙТЕРОНАФТАЛИНА

К. П. Мелетов

Измерены спектры экситонного поглощения кристалла дейтеронафталина при  $T=4.2$  К и гидростатическом сжатии до 12 кбар для двух поляризаций света — параллельной и перпендикулярной к моноклинной *b*-оси. Обнаружено резкое уменьшение интенсивности полосы поглощения А-экситона вплоть до ее исчезновения при давлении  $\sim 9$  кбар. При дальнейшем увеличении давления полоса вновь появляется в спектре и ее интенсивность растет. Измерено поляризационное отношение для полосы изотонической примеси и обнаружена его немонотонная зависимость от давления. Обсуждены поляризационные свойства экситонных полос поглощения и возможные причины их необычного поведения.

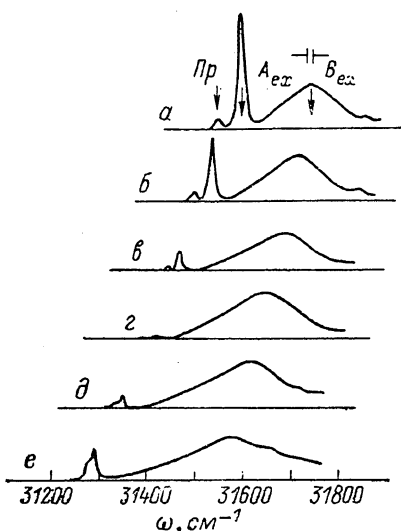
Разработка методики спектральных измерений при гидростатическом сжатии с использованием камер высокого давления типа наковален открывает новые возможности для исследований энергетического спектра молекулярных кристаллов, дающих важную информацию о межмолекулярном взаимодействии, ответственном за трансформацию молекулярного спектра в кристаллический [1, 2]. В результате в последнее время получены новые экспериментальные данные о природе сил резонансного взаимодействия кристаллов антрацена и нафталина [3, 4], указывающие на их близкодействующий характер. Они подтверждают представление о том, что в формировании этих сил важную роль играет обменное взаимодействие, обусловленное перекрытием электронных орбиталей близкорасположенных пар молекул [5]. Межмолекулярное взаимодействие определяет не только сдвиг электронных уровней молекулы в кристалле и образование экситонного спектра, но и поляризационные свойства экситонных полос и их интенсивность. В частности, интенсивность экситонного поглощения может значительно изменяться из-за конфигурационного смешивания различных электронных состояний молекулы, происходящего в кристалле под влиянием кристаллического поля [6]. Последнее обстоятельство особенно существенно для кристаллов бензола и нафталина, у которых слабые электронные переходы в свободной молекуле усиливаются в кристалле благодаря конфигурационному смешиванию [7]. В случае кристалла нафталина это, по-видимому, является причиной значительного различия интенсивностей полос поглощения В- и А-экситонов, поляризационное отношение для которых  $P_{b/a}^0 \approx 10^2$  на два порядка превышает предсказываемую моделью ориентированного газа [МОГ] величину  $P_{b/a}^0 = 0.24$ . Поскольку эффективность конфигурационного смешивания увеличивается при сближении соответствующих электронных уровней, а гидростатическое сжатие кристаллов сопровождается сдвигом и сближением молекулярных термов двух экситонных переходов, представляется заманчивым использовать этот метод для изучения роли конфигурационного смешивания в формировании нижайшего синглетного экситонного перехода.

В настоящей работе выполнено экспериментальное исследование спектров экситонного поглощения кристалла дейтеронафталина с при-

месью нафталина при  $T=4.2$  К и гидростатическом сжатии до 12 кбар для двух направлений поляризации света. Получены спектры оптической плотности и определена зависимость от давления поляризационного отношения  $P_{\beta/\alpha}$  для изотопической примеси, связанного известными соотношениями теории квазирезонанса [7] с поляризационным отношением  $P_{\beta/\alpha}^0$  для экситонного давидовского дублета кристалла. Обнаружено, что экспериментальная зависимость имеет немонотонный характер. Вместе с тем обнаружена необычная зависимость интенсивности полосы А-экситона от давления, спадающая практически до нуля при  $p \approx 9$  кбар с последующим ростом.

## 1. Экспериментальные результаты

Измерения проводились на монокристаллах дейтеронафталина, выращенных сублимацией из химически чистого препарата, предварительно очищенного зонной плавкой. Исходное вещество специально не легировалось, а остаточная концентрация нафталина составляла примерно 0.1 %. Для измерений отбирались кристаллы с развитой плоскостью (ab)



толщиной до 20 мкм с параллельными гранями, качество которых контролировалось по интерференционной окраске в скрещенных поляризаторах. Гидростатическое сжатие осуществлялось с помощью камеры высокого давления с лейкосапфировыми наковальнями по методике, позволяющей проводить низкотемпературные спектральные измерения в поляризованном свете. Калибровка давления проводилась по рубиновой шкале как при комнатной, так и при гелиевой температурах [8, 9].

Рис. 1. Спектры экситонного поглощения гидростатически сжатого дейтеронафталина при  $T=4.2$  К и поляризации  $\parallel$  а.

а — 0, б — 3.1, в — 6.7, г — 8.8, д — 10.6, е — 11.7 кбар.

Спектры поглощения регистрировались по оптической схеме с промежуточной скрещенной щелью, выделявшей из увеличенного изображения кристалла участка размером  $100 \times 100$  мкм. Для измерений использовалась центральная часть кристалла, а контроль в процессе измерений исключал смещение выбранного участка. Спектры оптической плотности вычислялись с помощью управляющей экспериментом микро-ЭВМ, в память которой закладывались данные о спектре излучения используемой ксеноновой лампы.

На рис. 1 приведены спектры поглощения в области нижайшего синглетного экситонного перехода при  $T=4.2$  К для поляризации света  $\parallel$  а и нескольких значений давления. Оптическая плотность измерена в единицах для всех значений давления условных единиц и соотношение интенсивностей линий в спектрах соответствует их реальному значению. Спектр поглощения в этой поляризации при нормальном давлении содержит узкую интенсивную полосу А-экситона ( $\omega=31\,588$  см $^{-1}$ , представление  $B_u$ , фактор — группа  $C_{2h}$ ) и широкую полосу В-экситона ( $\omega=31\,739$  см $^{-1}$ , представление  $A_u$ ), обусловленную ее частичной (3—5 %) деполаризацией. В поляризации  $\parallel$  б интенсивность полосы А-экситона равна нулю, а интенсивность полосы В-экситона примерно в 20—30% раз больше. Поляризационное отношение  $P_{\beta/\alpha}^0$  полос В- и А-экситонов составляет примерно  $10^2$  [10]. С длинноволновой стороны от полосы А-экситона

расположена слабая полоса поглощения примеси нафталина ( $\omega_{00} = 31\,542\text{ см}^{-1}$ ), поляризационное отношение для которой при нормальном давлении составляет  $\sim 4.8$ .

С увеличением давления полосы сдвигаются в красную сторону спектра, при этом расстояние между полосами А- и В-экситонов растет, а между полосами примеси и А-экситона уменьшается. Эта особенность спектра экситонного поглощения кристалла нафталина отмечалась ранее [11], здесь хотелось бы обратить внимание на интенсивность полос. Как видно из рис. 1, интенсивность полосы В-экситона практически постоянна, в то время как интенсивность полос А-экситона и примеси меняется с ростом давления. Первоначально пиковая интенсивность полосы А-экситона падает, и при давлении  $\sim 9$  кбар она едва заметна в спектре. Затем с по-

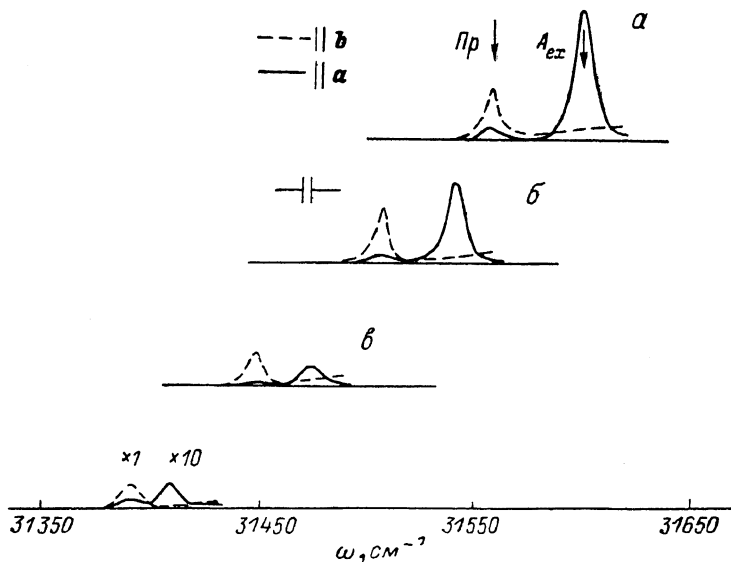


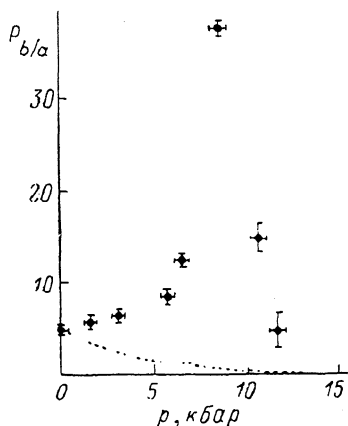
Рис. 2. Начальные участки спектров экситонного поглощения гидростатически сжатого кристалла дейтеронафталина при  $T=4.2\text{ К}$ .

$a - 0, б - 3.1, в - 6.7, г - 8.8$  кбар.

вышением давления она вновь появляется в спектре, и интенсивность ее растет. Аналогичным образом ведет себя и пиковая интенсивность полосы поглощения примеси в спектре с поляризацией  $\parallel a$ . Интегральная интенсивность этих полос повторяет эту зависимость, поскольку полуширина полос с ростом давления меняется незначительно. Следует отметить, что наблюдаемая зависимость от давления полностью обратима и при сбросе давления восстанавливаются все детали первоначального спектра поглощения.

Измерения спектров поглощения проводилось и в поляризации  $\parallel b$ , однако из-за большой толщины кристаллов не удалось «пробить» полосу В-экситона и измерить ее полную интенсивность. По этой причине не были измерены и поляризационное отношение  $P_{b/a}^0$  для экситонного дублета, и его зависимость от давления. Начальные участки этих спектров, включающие в себя полосу примеси и А-экситона, приведены на рис. 2. Как видно из этого рисунка, пиковая интенсивность полос А-экситона и примеси в поляризации  $\parallel a$  уменьшается с ростом давления; таким же образом ведет себя их интегральная интенсивность. При давлении 8.8 кбар интенсивность полос примерно на два порядка меньше, чем их начальное значение при нормальном давлении. В спектре поглощения для поляризации  $\parallel b$  полоса А-экситона отсутствует, а интенсивность примесной полосы уменьшается с ростом давления гораздо медленнее. На рис. 3 приведена зависимость от давления поляризационного отношения  $P_{b/a}$  для примесной полосы. Экспериментальные точки определены по отно-

шению интегральных интенсивностей полос в двух поляризациях в серии из четырех измерений. Начальное значение поляризационного отношения при нормальном давлении равно  $4.8 \pm 0.8$ ; с повышением давления оно сначала медленно, а затем быстро растет, достигая максимального измеренного значения  $37.2 \pm 0.5$  при  $p=8.8$  кбар, после чего также быстро спадает до величины  $4.4 \pm 1.6$  при  $p=11.7$  кбар. Как видно из рис. 3, ошибка измерений растет с увеличением давления, что связано с увеличивающимся перекрытием полос примеси и А-экситона в поляризации  $\parallel a$ .



Это не позволяет продвинуться в область более высоких давлений, где полоса примеси практически сливается с полосой А-экситона [12]. Пунктирной линией на рис. 3 приведена зависимость поляризационного отношения  $P_{b/a}$  для примесной полосы от давления, вычисленная по формулам теории квазирезонанса в предположении, что поляризационное отношение давидовского дублета экситонных полос является постоянным.

Рис. 3. Экспериментальная зависимость поляризационного отношения  $P_{b/a}$  от давления для примесной полосы.

Таким образом, приведенные экспериментальные результаты однозначно указывают на значительные изменения поляризационных свойств экситонного поглощения кристалла при его сжатии. Возможные причины этого будут обсуждаться в следующей части работы.

## 2. Обсуждение результатов

Как известно, в гидростатически сжатых кристаллах дейтеронафталина наблюдается квазирезонанс уровня изотопической примеси и экситонных уровней кристалла [11, 12]. Характерное «отталкивание» примесного уровня от экситонного спектра и делокализации примесного возбуждения хорошо описываются теорией квазирезонанса [13]. Поляризационные свойства примесного поглощения в условиях квазирезонанса определяются формулой

$$P_{\mu_1/\mu_2} = \left[ \frac{\epsilon_i - \epsilon_{\mu_2}(0)}{\epsilon_i - \epsilon_{\mu_1}(0)} \right]^2 P_{\mu_1/\mu_2}^0 \quad (1)$$

Здесь  $\epsilon_i$  — положение примесного уровня;  $\epsilon_{\mu_1}(0)$  и  $\epsilon_{\mu_2}(0)$  — положение компонент давидовского экситонного дублета, отвечающих двум ветвям экситонного спектра кристалла;  $P_{\mu_1/\mu_2}^0$  — поляризационное отношение экситонного дублета;  $P_{\mu_1/\mu_2}$  — поляризационное отношение примесной полосы. Если принять во внимание, что в кристалле нафталина оптический переход на нижнюю экситонную ветвь  $\epsilon_{\mu_1}(k)$  разрешен в поляризации  $\perp b$ , а на верхнюю ветвь  $\epsilon_{\mu_2}(k)$  — в поляризации  $\parallel b$ , и учесть, что давидовское расщепление экситонного дублета  $D = \epsilon_{\mu_1}(0) - \epsilon_{\mu_2}(0)$ , то формула (1) принимает вид

$$P_{b/a} = [E/(E + D)]^2 P_{b/a}^0 \quad (2)$$

где  $E = \epsilon_i - \epsilon_{\mu_1}(0)$  — энергия связи экситона на примесном уровне.

Как известно, с ростом давления  $E$  монотонно уменьшается, а  $D$  увеличивается [12]. Если считать, что поляризационное отношение  $P_{b/a}^0$  для экситонного дублета не зависит от давления, то из формулы (2) следует, что поляризационное отношение для примеси должно монотонно уменьшаться. Численный расчет величин  $E$  и  $D$  в гидростатически сжатом кристалле дейтеронафталина в условиях квазирезонанса проводился ра-

нее [11, 12]. При помощи этих данных, а также экспериментальных результатов [4] о зависимости  $D$  от давления был выполнен расчет зависимости поляризационного отношения примесной полосы от давления (рис. 3, пунктирная линия). Если принять во внимание необычное поведение полосы А-экситона и учесть, что экспериментальные данные по «отталкиванию» полос и делокализация примесного возбуждения хорошо описываются теорией квазирезонанса, то не остается сомнений, что причиной катастрофического отличия экспериментальных данных от расчетных является изменение поляризационного отношения экситонного дублета  $P_{b/a}^0$  с давлением. Основываясь на полученных результатах, можно определить с помощью (2) поляризационное отношение для экситонного дублета  $P_{b/a}^0$ . При нормальном давлении оно равно  $96 \pm 16$ , затем быстро растет, достигая значения  $P_{b/a}^0 = 1060 \pm 20$  при  $p = 6.7$  кбар и максимального значения  $P_{b/a}^0 = 7400 \pm 100$  при  $p = 8.8$  кбар и далее уменьшается до значения  $P_{b/a}^0 = 3500 \pm 1300$  при  $p = 11.7$  кбар. Изменение поляризационного отношения  $P_{b/a}^0$  обусловлено в первую очередь уменьшением интенсивности полосы поглощения А-экситона, по-видимому, до полного нуля, а затем ее увеличением с повышением давления. Оценки показывают, что вычисленные значения  $P_{b/a}^0$  несколько больше тех, которые можно было бы ожидать исходя только из уменьшения интенсивности полосы А-экситона, что, возможно, свидетельствует и об одновременном увеличении интенсивности полосы В-экситона.

Чтобы понять необычную зависимость  $P_{b/a}^0$  от давления, рассмотрим подробнее возникновение резко поляризованных полос из электронного уровня молекулы. Нижайший оптический переход в свободной молекуле нафталина, принадлежащей к точечной группе симметрии  $D_{2h}$ , разрешен на уровень симметрии  $B_{3u}$  с энергией 3.97 эВ и поляризован вдоль длинной оси молекулы. Переход на следующий электронный уровень симметрии  $B_{2u}$  с энергией 4.45 эВ также разрешен и поляризован вдоль короткой оси молекулы [14]. Кристалл содержит две молекулы в элементарной ячейке в трансляционно-неэквивалентных позициях и имеет пространственную группу симметрии  $C_{2h}^5$ . Позиционная симметрия молекул определяется группой  $C_i$ , а операции симметрии фактор-группы кристалла  $C_{2h}$  переставляют местами трансляционно-неэквивалентные молекулы. Молекулы ориентированы длинными осями приблизительно параллельно оси  $c$  кристалла, а короткие оси составляют угол  $\sim 29^\circ$  с моноклинной осью  $b$  [15].

Из электронного уровня молекулы  $B_{3u}$  в кристалле возникают две ветви экситонного спектра, на которые разрешены переходы в точках  $k=0$ . Оптический переход на нижнюю экситонную ветвь разрешен в поляризации  $\perp b$ , а соответствующее состояние обладает симметрией  $B_u$ . Переход на верхнюю экситонную ветвь в состояние с симметрией  $A_u$  разрешен в поляризации  $\parallel b$  [16]. Поляризационное отношение  $P_{b/a}^0$ , равное отношению интенсивностей В- и А-экситонов, определяется в модели ориентированного газа [МОГ] ориентацией дипольного момента молекулярного перехода  $B_{3u}$  относительно кристаллографических направлений  $b$  и  $a$  и должно составлять 1 : 4.2. Реальное значение  $P_{b/a}^0$  значительно отличается от предсказаний МОГ и равно примерно 100 : 1. Это расхождение было объяснено Мак-Клюром [10] как результат смешивания молекулярного электронного состояния  $B_{3u}$  со следующим состоянием  $B_{2u}$ , происходящего в кристалле после их трансформации в экситонные состояния одной симметрии. Такое смешивание состояний под влиянием кристаллического поля было впервые рассмотрено для молекулярных кристаллов Крейгом [6]. Хотя расстояние между электронными уровнями  $B_{3u}$  и  $B_{2u}$  достаточно велико и составляет  $\sim 2000 \text{ см}^{-1}$ , а соответствующие коэффициенты при волновых функциях экситонного состояния  $B_{2u}$ , входящих в возмущенную волновую функцию нижайшего экситонного состояния, невелики и составляют  $\sim 10^{-2}$ , влияние смешивания существенно из-за большой силы осциллятора перехода  $B_{2u}$ , превышающей примерно на два порядка соответствующую величину для перехода  $B_{3u}$ . Изменение поляризационных

свойств экситонного поглощения обусловлено тем, что молекулярные электронные переходы  $B_{2u}$  и  $B_{3u}$  имеют разную симметрию и ориентацию дипольных моментов. Мак-Клюр показал [10], что возмущенные волновые функции нижайшего экситонного состояния устроены таким образом, что матричные элементы перехода  $\parallel \mathbf{b}$  складываются, а  $\perp \mathbf{b}$  вычитаются, что приводит к ослаблению полосы А-экситона и катастрофическому изменению поляризационного отношения  $P_{b/a}^0$ .

Эффективность смешивания определяется значением коэффициентов при волновых функциях  $B_{2u}$  в возмущенной волновой функции нижайшего экситонного состояния. Величина этих коэффициентов, обратно пропорциональная разности энергий молекулярных термов экситонных состояний  $B_{3u}$  и  $B_{2u}$ , может изменяться при гидростатическом сжатии кристаллов. Действительно, сжатие кристаллов сопровождается сдвигом экситонных полос, причем нерасщепленный молекулярный терм сдвигается как степенная функция относительного изменения объема [4]

$$D_p = D_0 [V_0/V_p]^{3.6 \pm 0.4}. \quad (3)$$

Если учесть, что величина  $D_0$ , определяющая сдвиг электронного уровня молекулы при переходе пар—кристалл ( $D_p$  — то же самое при давлении  $p$ ), составляет  $462 \text{ см}^{-1}$  для экситонного состояния  $B_{3u}$  и  $2300 \text{ см}^{-1}$  для экситонного состояния  $B_{2u}$ , то очевидно, что сжатие будет сопровождаться уменьшением разности энергий молекулярных термов и увеличением соответствующих коэффициентов. Этот процесс может сопровождаться уменьшением интенсивности полосы А-экситона вплоть до нуля с последующим увеличением. Интенсивность полосы В-экситона при этом будет монотонно возрастать, и в предельном случае больших давлений поляризационное отношение нижайшего экситонного состояния будет стремиться к его значению для верхнего экситонного состояния, равному примерно 7 : 1.

Следует отметить, что изменение поляризационного отношения экситонного дублета  $P_{b/a}^0$  при сжатии кристаллов может быть вызвано также и изменением ориентации молекул относительно кристаллографических осей. Это тоже может сопровождаться уменьшением интенсивности А-полосы, однако в отличие от рассмотренного выше случая интенсивность В-полосы при этом будет меняться незначительно. Ответ на вопрос, какой из этих механизмов реализуется при гидростатическом сжатии кристалла дейтеронафталина, может дать прямое измерение интенсивностей обеих полос.

#### Список литературы

- [1] Джайарамен А. // ПНИ. 1986. № 6. С. 3—25.
- [2] Jayaraman A. // Rev. Modern Physics. 1983. V. 55. N 1. P. 65—108.
- [3] Sonnenschein R. // Chem. Phys. 1981. V. 7. N 8. P. 4315—4319.
- [4] Мелегов К. П., Шанов М. Ф. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 1. С. 106—110.
- [5] Gisby J. A., Walmsley S. H. // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 13. N 3. P. 275—278.
- [6] Craig D. P. // J. Chem. Soc. 1955. P. 2302—2309.
- [7] Бруде В. Л., Рашба Э. И., Шека Е. Ф. Спектроскопия молекулярных экситонов. М.: Энергоиздат, 1981. С. 35—51.
- [8] Piermarini G. J. // J. Appl. Physics. 1975. V. 46. N 6. P. 2774—2790.
- [9] Noack R. A., Holzapfel W. B. High Pressure Science and Technology. Plenum, N. Y., 1979. V. 1. P. 748.
- [10] McClure D. S., Schnepf O. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. N 9. P. 1575—1578.
- [11] Мелегов К. П., Шанов М. Ф. // ЖЭТФ. 1985. Т. 89. № 12. С. 2133—2141.
- [12] Gaidai S. I. // Phys. St. Sol. (b). 1987. V. 142. N 1. P. 211—219.
- [13] Рашба Э. И. // ЖОС. 1957. Т. 2. № 3. С. 568—577; ФТТ. 1962. Т. 4. № 11. С. 3301—3320.
- [14] McClure D. S. // J. Chem. Phys. 1951. V. 22. N 3. P. 1668—1681.
- [15] McClure D. S. Solid State Physics. Academic Press, N. Y., 1959. V. 8. P. 1—47.
- [16] Давыдов А. С. // ЖЭТФ. 1948. Т. 18. № 2. С. 210—218.

Институт физики твердого тела АН СССР  
Черноголовка  
Московская область

Поступило в Редакцию  
26 октября 1988 г.