

КОНСТАНТЫ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА ЭКСИТОН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В НАФТАЛИНЕ

Н.И. Остапенко, В.И. Суляков, М.П. Черноморец,
М.Т. Шпак

По спектрам поглощения деформированных кристаллов нафталина впервые определены константы их экситон-фононного взаимодействия.

Несмотря на определяющую роль экситон-фононного взаимодействия во многих физических процессах [1, 2] и на большое количество теоретических работ по изучению влияния этого взаимодействия на свойства кристаллов, численные значения констант экситон-фононного взаимодействия неизвестны ни для одного молекулярного кристалла. В данной работе с использованием оригинальной методики создания деформаций найдены константы экситон-фононного взаимодействия кристалла нафталина.

Основы метода. Метод основан на исследовании оптических спектров монокристаллов нафталина на анизотропной подложке [3]. Варьируя угол между осями кристалла и подложки, можно создавать различно направленную деформацию. При известных коэффициентах теплового расширения кристаллов можно найти тензор деформации. Построив зависимость положения электронных полос от компонент тензора деформации, можно найти константы экситон-фононного взаимодействия.

Теоретические предпосылки. Основными параметрами, определяющими поведение экситонов Френкеля, являются [1,2]: 1) D_a — изменение статического взаимодействия молекулы, находящейся в положении a , с окружением при переходе молекулы в возбужденное состояние (в недеформированном кристалле с одинаковыми молекулами $D_a = D$); 2) $M_{na,m\beta}$ — резонансное взаимодействие между молекулами в положениях na и $m\beta$ (в недеформированном кристалле $M_{na,m\beta} = M_{na,m\beta}^0$).

При наличии деформации в линейном приближении по тензору деформации u_{ik} можно записать:

$$\delta D_a = D_a - D = \frac{\partial D_a}{\partial u_{ik}} u_{ik} \quad (1)$$

$$\delta M_{na,m\beta} = M_{na,m\beta} - M_{na,m\beta}^0 = \frac{\partial M_{na,m\beta}}{\partial u_{ik}} u_{ik} \quad (2)$$

Величины $\partial D_a / \partial u_{ik}$ и $\partial M_{\alpha a m \beta} / \partial u_{ik}$ представляют собой искомые константы. Вследствие сильной анизотропии межмолекулярного взаимодействия в нафталине [4, 5], величины D_a и $M_{\alpha a, m \beta}$ более чувствительны к изменению расстояния между молекулами в плоскости $a b$, чем к изменению расстояния между плоскостями. Поэтому будем предполагать, что они зависят лишь от компонент тензора деформации u_{xx} , u_{xy} и u_{yy} (оси x и y направлены соответственно вдоль a и b осей кристалла).

Экспериментально исследовались кристаллы нафталина, площадь и толщина которых значительно меньше подложки. В этом случае можно полагать, что при охлаждении от 300 до 4,2 К изменение размеров кристалла жестко следует за изменением размеров подложки. Тогда вектор деформации кристалла нафталина равен

$$u_{\Pi}(\mathbf{r}) = u_{\Pi\Pi}(\mathbf{r}) - u_{\Pi\Pi}(\mathbf{r}), \quad (3)$$

где $u_{\Pi\Pi}$ и $u_{\Pi\Pi}$ — проекции векторов смещения точек подложки и нафталина на границу раздела при охлаждении системы.

Используя [3] и линейную зависимость $u_{\Pi\Pi}$ и $u_{\Pi\Pi}$ от координат, получим следующие выражения для компонент тензора деформации:

$$u_{xx} = \alpha_{\Pi} - \alpha_{\text{H}} + (\beta_{\Pi} - \alpha_{\Pi}) \sin^2 \phi, \quad (4)$$

$$u_{xy} = (\beta_{\Pi} - \alpha_{\Pi}) \frac{\sin 2\phi}{2}, \quad (5)$$

$$u_{yy} = \beta_{\Pi} - \beta_{\text{H}} - (\beta_{\Pi} - \alpha_{\Pi}) \sin^2 \phi, \quad (6)$$

где ϕ — угол между осями монокристаллов подложки и нафталина, α_{Π} , β_{Π} и α_{H} , β_{H} — относительное тепловое расширение вдоль осей x и y соответственно подложки и нафталина при охлаждении от 300 до 4,2 К.

Зависимость положения экситонных A -и B -полос от деформации представлена формулой (8), а молекулярной M -полосы — формулой (10) из работы [6], и определяется тремя параметрами δD_1 , δD_2 и δM . При расчетах учтены изменения при деформации только максимальных по величине матричных элементов $M_{o, \frac{\pm a \pm b}{2}}$, учитывающих взаимодействие

между ближайшими неэквивалентными соседями. Поэтому:

$$\delta M = \frac{1}{2} \left(\delta M_{o, \frac{a+b}{2}} + \delta M_{o, \frac{-a+b}{2}} \right). \quad (7)$$

методика расчета молекулярных полос приведена в [7].

Экспериментальные измерения. В качестве подложки был выбран кристалл индола, имеющий ромбическую симметрию [8]. Монокристаллы нафталина и индола выращивались методом сублимации. Нафталин, толщиной менее микрона, сажался на индол, толщиной несколько мик-

рон. Для определения констант деформационного потенциала измерялись спектры поглощения нафталина в области 00-и *M*-полос. Спектры регистрировались на спектрографе ДФС-13/2. Разброс резонансных частот для разных образцов при малых углах между осями ($0^\circ < \phi < 20^\circ$ и $70^\circ < \phi < 90^\circ$) порядка $3 - 4 \text{ см}^{-1}$. В пользу однородности деформации свидетельствует малая полуширина *A*-полосы ($\approx 1 \text{ см}^{-1}$).

Измерение относительного удлинения проводилось на специально изготовленном криостате в интервале температур $295 \pm 77 \text{ К}$. Получены следующие численные значения:

$$\text{для индола } \alpha_{\text{II}} = -0,015; \beta_{\text{II}} = -0,028, \quad (8)$$

$$\text{для нафталина } \alpha_{\text{H}} = -0,0215; \beta_{\text{H}} = -0,0085. \quad (9)$$

Положение полос в спектре деформированного на индоле нафталина, а значит, и его деформация слабо меняются при изменении температуры от 77 до 4,2К (отличие в частотах $3 - 4 \text{ см}^{-1}$), поэтому соотношения (8) и (9) можно аппроксимировать к $T = 4,2 \text{ К}$.

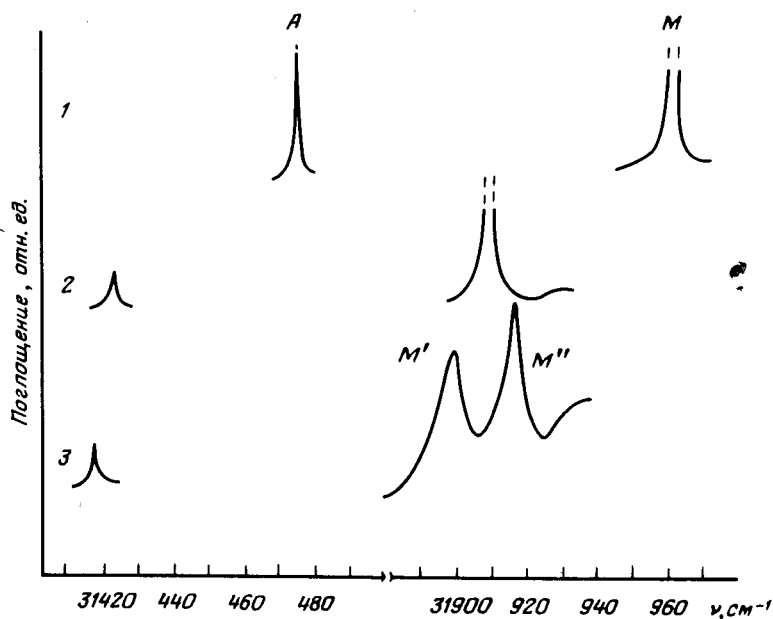


Рис. 1. Сравнение спектров поглощения кристаллов нафталина: свободного (1) и деформированных на подложке из индола — (2) — $\phi = 0^\circ$ и (3) — $\phi = 27^\circ$

На рис. 1 приведены спектры поглощения кристаллов нафталина на подложке из индола для углов $\phi = 0$ и 27° и ненапряженного образца. В деформированном кристалле происходит смещение спектра в длинноволновую сторону на величину $\approx 50 \text{ см}^{-1}$, и изменение давидовского расщепления. При $\phi \neq 0^\circ$ наблюдается расщепление *M*-полосы на *M'* и *M''*, причиной которого является понижение симметрии кристалла [6, 3]. При больших углах ($\phi \sim 45^\circ$) расщепление достигает 24 см^{-1} . Расщепленные полосы имеют тонкую структуру (на рис. 1 не видна), неизвестной пока природы.

Значения констант деформационного потенциала. Используя экспериментальные данные о положении экситонной A -полосы и M -полос нафталина на индоле при $\phi = 0, 14$ и 90° , по формулам (8) и (10) в [6] были рассчитаны значения величин δD_1 , δD_2 и δM . Далее, по формулам (4) + (9) были рассчитаны компоненты тензора деформации при соответствующем ϕ . Подставив значения δD_1 , δD_2 , δM , u_{xx} , u_{xy} , u_{yy} в соотношения (1) – (2), получим значения констант деформационного потенциала:

$$\frac{\partial D_a}{\partial u_{xx}} = 4,2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}; \quad \frac{\partial D_a}{\partial u_{xy}} = \frac{\partial D_a}{\partial u_{yx}} = (-1)^a 1,9 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}; \quad \frac{\partial D_a}{\partial u_{yy}} = 3,5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}, \quad (10)$$

$$\frac{\partial M}{\partial u_{xx}} = -2,7 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}; \quad \frac{\partial M}{\partial u_{yy}} = -2,2 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1} \quad (11)$$

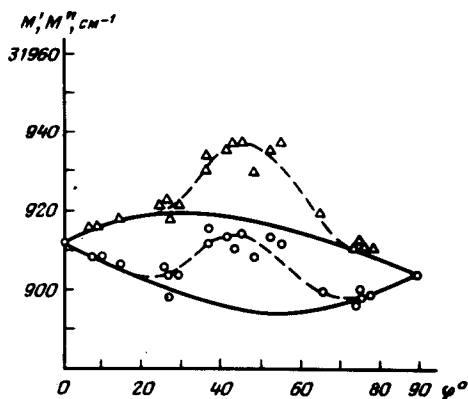


Рис.2. Сравнение теоретических (—) и экспериментальных частот положений $M''(o)$ и $M''(\Delta)$ компонент расщепленной M -полосы поглощения нафталина на индоле в зависимости от угла ϕ между осями

Зависимости (10) и (11) использованы для определения положения M -полос при других углах ϕ . Сравнение теоретических и экспериментальных значений представлено на рис.2. Наблюдается хорошее согласие кроме области углов $30^\circ < \phi < 60^\circ$, где смещение спектра меньше, чем предсказывает теория. Расхождение можно объяснить плохим контактом кристаллов при сильном несовпадении осей кристалла и подложки.

Соотношения (10) и (11) могут быть использованы в разнообразных задачах по изучению эффектов экситон-фононного взаимодействия в нафталине.

Литература

- [1] А.С.Давыдов. Теория молекулярных экситонов. М., изд. Наука, 1968.
 - [2] В.М.Агранович. Теория экситонов. М., изд.Наука, 1968.
 - [3] Н.И.Остапенко, Г.Ю.Хотяинцева, М.П. Черноморец, М.Т.Шпак.
Письма в ЖЭТФ, 23, 377, 1976.
 - [4] Н.-К. Нонг, Р.Корелман. Phys.Rev.Lett., 25, 1030, 1970.
 - [5] N.I.Ostapenko, V.I.Sugakov, M.T.Shpak. Phys. Stat. Sol., (b), 729, 1971.
 - [6] В.И.Сугаков. ФТТ, 15, 2513, 1973.
 - [7] Н.И. Остапенко, В.И.Сугаков, М.Т.Шпак. Сб. Экситоны в молекулярных кристаллах. Наукова думка, К., 1973.
 - [8] R.Roychowdhury, B.S.Basak. Acta Crust., B31, 1559, 1975.
-