

## НОВЫЕ ДАННЫЕ О СТРУКТУРЕ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В ОБЛАСТИ ИЗОТОПНО-ПРИМЕСНЫХ ЭКСИТОННЫХ СОСТОЯНИЙ КРИСТАЛЛОВ НАФТАЛИНА

В. Л. Броуе, А. В. Лейдерман

Ранее сообщалось о том, что возникновение примесных экситонов в смешанных изотопических молекулярных кристаллах сопровождается плавным изменением величин давидовских расщеплений в электронном переходе при росте концентрации одного из компонент смеси. Соответствующие выводы были сделаны на основании качественного анализа вида спектра оптического поглощения таких кристаллов, как бензол [1] и нафталин [2] при температуре 20,4°К.

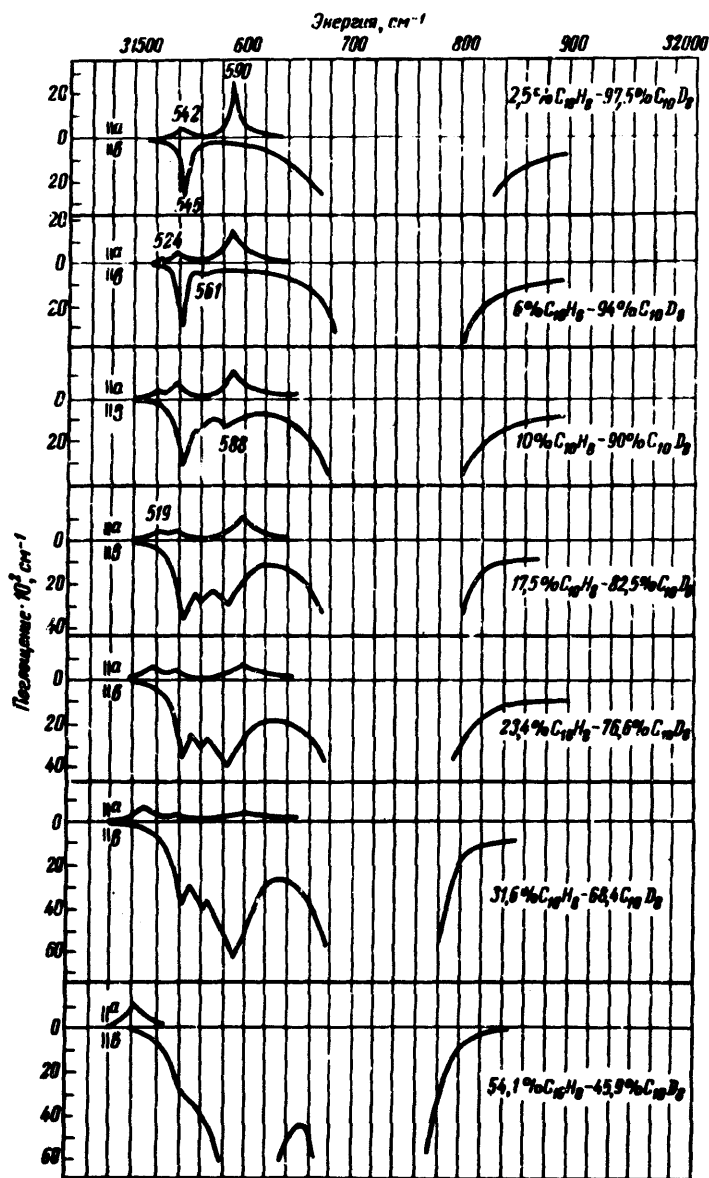
Нами проведены детальные количественные измерения низкотемпературного (4,2°К) экситонного поглощения в изотопно-смешанных кристаллах нафталина -  $h_8$  ( $H_8$ ) и нафталина -  $d_8$  ( $D_8$ ) (спектрограф ДФС-13 с линейной дисперсией 2 Å/мм). Использовались образцы толщиной более 4 мк, в которых ни при охлаждении от температуры плавления до комнатной, ни при дальнейшем охлаждении до 4,2°К при спектральных измерениях не было обнаружено механических внутренних напряжений, способных исказить спектральные результаты [3].

Анализ полученных результатов показывает, что при значительных концентрациях примеси в спектре наблюдается четкая тонакая структура, которая ранее не обсуждалась. На рисунке приведены измеренные кривые оптического поглощения в области нижайшего чисто электронного перехода для нескольких кристаллических смесей в интервале концентраций до 54%  $H_8$ <sup>1)</sup>.

В приведенных на рисунке кривых поглощения следует отметить следующие особенности. 1) Спектр поглощения смеси более богат, чем спектр чистого кристалла, и примесь  $H_8$  представлена не резко-поляризованным дублетом, как это должно было бы следовать из теоретических рассмотрений [4, 5], а по крайней мере, шестью полосами. 2) Положение полос в наблюдаемой тонкой структуре практически не зависят от концентрации  $H_8$ <sup>2)</sup>. При ее росте можно лишь заметить возникновение и исчезновение полос и изменение их абсолютной и относительной интенсивности. 3) Для а-поляризации падающего на кристалл света установлено, что полоса малой примеси  $H_8$  31542 см<sup>-1</sup> с ростом концентрации незначительно падает в абсолютной интенсивности, хотя ее от-

<sup>1)</sup> Оптическое поглощение в смешанных кристаллах с малым содержанием  $D_8$  обладает, в целом, аналогичной структурой.

<sup>2)</sup> Небольшие смещения максимумов полос в пределах нескольких см<sup>-1</sup>, которые были установлены при измерениях спектров, явятся предметом обсуждения в другом сообщении.



носительная сила снижается более резко. Относительная интенсивность появляющейся при  $\sim 6\%$   $H_8$  полосы  $31524 \text{ см}^{-1}$  сначала несколько возрастает, а затем снова падает. Приблизительно при  $10 - 18\%$   $H_8$  в спектре появляется полоса около  $31519 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой затем растет с концентрацией. Интенсивность полосы  $31590 \text{ см}^{-1}$  (при экстремально малой примеси  $H_8$  она отвечает А-полосе давидовского дублета чистого кристалла  $D_8$ ) непрерывно уменьшается с ростом концентрации  $H_8$ . 4) Для  $b$ -поляризации падающего на кристалл света обнаружено три полосы поглощения около  $31545^1$ ,  $31561$  и  $31588 \text{ см}^{-1}$ . Относи-

<sup>1)</sup>Эту полосу мы связываем с малой примесью  $H_8$  в кристалле  $D_8$ , оставляя вопрос о наблюдаемом при этом поляризационном расщеплении пока открытым.

гельные интенсивности этих полос при малой концентрации  $H_8$  последовательно более низкие для более коротковолновых полос. С ростом концентрации  $H_8$  относительные интенсивности перераспределяются и при концентрации около 32%  $H_8$  самой сильной оказывается наиболее коротковолновая полоса. 5) При повышении концентрации  $H_8$  наблюдается общее расширение полос поглощения, сопровождающееся постепенным замыванием тонкой структуры. 6) Наблюдаемая тонкая структура в спектрах смешанных кристаллов не зависит от их толщины, скорости выращивания и термообработки монокристаллов. Обнаружено полное воспроизведение структуры в пределах ошибки измерений ( $\sim 10\%$  по интенсивности) в разных образцах одного состава.

Из приведенных выше данных следует, что в целом с ростом концентрации  $H_8$  наблюдается и рост экситонного расщепления, если его измерять по интервалу между центрами тяжести групп полос для каждой поляризации падающего света. Общая картина спектра качественно согласуется с данными по фотографиям спектров поглощения [2], однако ранее интерпретация проводилась лишь таким образом, чтобы выделить давыдовский дублет для каждой химической компоненты.

Интерпретация тонкой структуры в чистоэлектронном спектре смешанного кристалла может быть проведена в предположении о наличии в образце одиночных примесных молекул  $H_8$ , а также рядом расположенных пар и более сложных агрегатов из трансляционно неэквивалентных молекул  $H_8$ , находящихся в резонансном взаимодействии. Благодаря тому, что рядом работ показан короткодействующий характер сил взаимодействия в кристалле нафталина (см., например, [6]), при оценке матричных элементов парного взаимодействия  $M_{ij}$  с хорошим приближением можно ограничиться лишь самыми ближайшими соседями. Такими соседями и являются трансляционно неэквивалентные пары молекул и  $M_{ij} = M_{12}$ . Если принять, что величина давыдовского расщепления в чистом кристалле равняется  $8M_{12}$  ( $147 \text{ см}^{-1}$ ), для резонансного расщепления в паре получаем величину  $2M_{12}$ , а для более крупных образований это расщепление может достигать и  $4M_{12}$  (линейная цепочка трансляционно неэквивалентных молекул).

Наиболее интенсивная примесная полоса при достаточно малых концентрациях  $H_8$  (2 – 3% и менее), естественно, отвечает одиночным молекулам  $H_8$ . Ее положение  $31542 \text{ см}^{-1}$ , которое и является нерасщепленным термом примеси, смещенным от соответствующего терма в чистом кристалле  $H_8$  за счет эффекта Рашба [7]. Для резонансной пары должен тогда наблюдаться дублет  $\sim 31525$  (|| а) –  $31562$  (|| б)  $\text{см}^{-1}$ ; а для достаточно длинной цепочки молекул – дублет:  $\sim 31508$  (|| а) –  $31582$  (|| б)  $\text{см}^{-1}$  с расщеплением в 37 и  $74 \text{ см}^{-1}$  соответственно<sup>1)</sup>.

Сопоставление этих оценок для положения дублетов с наблюдаемой структурой на наш взгляд убедительно свидетельствует о том, что полосы  $31524$  (|| а)  $\text{см}^{-1}$  и  $31561$  (|| б)  $\text{см}^{-1}$  отвечают резонансной паре, а в полосы  $31519$  (|| а)  $\text{см}^{-1}$  и  $31588$  (|| б)  $\text{см}^{-1}$  заметный вклад

<sup>1)</sup> Приведенные оценки положения полос, естественно, не очень точны в связи с возможными небольшими смещениями примесных полос в результате квазирезонансных взаимодействий.

дают разветвленные цепочки молекул. Полученные частоты полос для резонансной пары хорошо согласуются с результатами Хансона [8], обнаружившего полосу  $31527 \text{ см}^{-1}$  ( $|| \text{ а}$ ) в спектре очень малой примеси ( $\sim 1,4\% \text{ H}_8$ ) и давшего для нее ту же интерпретацию.

Как и следовало ожидать, повышение концентрации  $\text{H}_8$  сначала сопровождается увеличением числа резонансных пар, затем падением их относительной концентрации и повышением числа более крупных агрегатов. Не вызывает удивления и отсутствие в спектре отдельных максимумов, отвечающих резонансным четверкам или пятеркам примесных молекул, поскольку вероятность их образования становится заметно уже при таких общих концентрациях примеси ( $\sim 50\% \text{ H}_8$ ), при которых практически невозможно их изолированное расположение.

Следует также заметить, что при рассмотрении примесных экситонных состояний методом когерентного потенциала [5, 9, 10] исключается возможность образования дискретных агрегатов типа двоек, троек и т. д. и предполагается статистическое усреднение конфигураций. Поэтому с полученными этим методом кривыми поглощения для экситонных состояний, по-видимому, можно сопоставлять лишь огибающую экспериментального спектра.

Наконец, независимость тонкой структуры и ее количественных характеристик от термообработки образцов свидетельствует об отсутствии макроскопического расслоения в смешанных кристаллах  $\text{H}_8 - \text{D}_8$ , которое в подобных изотопических системах вообще достаточно мало вероятно.

В заключение авторы выражают свою благодарность Э.И.Рашба и Т.Г.Тратас за участие в обсуждении результатов этой работы.

Институт физики твердого тела  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
17 марта 1971 г.

### Литература

- [1] В.Л.Броуде, М.И.Оноприенко. Оптика и спектроскопия, 8, 629, 1960.
- [2] Е.Ф.Шека. Оптика и спектроскопия, 10, 684, 1961.
- [3] В.Л.Броуде, О.С.Махомова, А.Ф.Прихотько. Оптика и спектроскопия, 2, 323, 1957; В.Л.Броуде. Оптика и спектроскопия, 24, 475, 1968.
- [4] В.Л.Броуде, Э.И.Рашба. ФТТ, 3, 33, 1961.
- [5] О.А.Дубовский, Ю.В.Конобеев. ФТТ, 12, 405, 1970.
- [6] Н.К.Hong, R.Kopelman. Phys. Rev. Lett., 25, 1030, 1970.
- [7] Э.И.Рашба. ФТТ, 4, 3301, 1962.
- [8] D.M.Hanson. J. Chem. Phys., 52, 3409, 1970.
- [9] Н.К.Hong, G.W.Robinson. J. Chem. Phys., 52, 825, 1970.
- [10] J.Hoshen, J.Jortner. Chem. Phys. Lett., 5, 351, 1970.