

СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ ЭКСИТОНОВ  
В КРИСТАЛЛЕ НАФТАЛИНА

Н.И. Остапенко М.Т. Шпак

Теория электронно-колебательных (вибронных) с состояний чистых молекулярных кристаллов развивалась в ряде работ [ 1 – 4]. Результаты теории нашли удовлетворительное согласие с экспериментальными исследованиями вибронных спектров молекулярных кристаллов [ 5]. Схема примесного вибронного спектра для случая изотопических примесей была впервые предложена и разобрана в работе [ 2]. Расчет частот вибронных полос локальных экситонов (нафталин с примесями) выполнен в работе [ 6].

В данной работе приведены результаты экспериментальных исследований спектров поглощения кристаллов нафталина с примесями гетероциклических соединений (тионафтен, индол, бензофуран), в области первого вибронного перехода  ${}^1A_{1g}$  ( $M$ -полоса с частотой  $31959 \text{ см}^{-1}$ ). В работе [ 7] было показано, что эти примеси приводят к возникновению в кристалле нафталина локальных экситонов. Под локальными экситонами подразумеваются состояния, в которых возбуждение сосредоточено на молекулах кристалла, возмущенных примесью. Для исследования использовались тонкие монокристаллические пленки ( $d \lesssim 1 \text{ мк}$ ). Концентрация примесей  $C \sim 1\%$ .

На рис. 1 представлены микрофотограммы соответствующих участков спектра поглощения чистого кристалла нафталина (1) и кристаллов нафталина разной толщины с примесью тионафтена (2, 3). Из рис. 1 видно, что введение примеси в кристалл нафталина приводит к появлению в его спектре поглощения в исследуемой области целого ряда новых узких полос с частотами:  $31879$ ,  $31948$ ,  $31952$ ,  $31967$  и  $31970 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которых увеличивается с повышением концентрации примеси. Полоса с частотой  $31879$  наблюдалась нами ранее [ 7], все остальные полосы обнаружены впервые. Наиболее интенсивными являются полосы с частотами  $31948$  и  $31970 \text{ см}^{-1}$ . Поляризационные исследования показали, что эти полосы поляризованы по  $b$ -направлению кристалла. Частоты

ты новых полос зависят от вида примеси. В таблице представлены частоты этих полос в спектрах поглощения кристаллов нафталина с примесями тионафтена, индола и бензофурана.

Происхождение новых полос можно объяснить, предположив, что они связаны с появлением в спектре сложных вибронных состояний локальных экситонов. Сравним для этого полученные экспериментальные данные с вычисленными частотами вибронных полос локальных экситонов в нафталине [5] (см. таблицу).

Частоты полос локальных экситонов  
в области первого вибронного перехода  ${}^1A_{1g}$  ( $см^{-1}$ )

Примесь в нафталине	Экспериментальные величины	Вычисленные <sup>1)</sup> в [5]
Тионафтен	31879	—
	31932	—
	31943	—
	31948	31945 <i>a, б</i>
	31952	31950 <i>с</i>
	31967	31967 <i>с</i>
	31970	31969 <i>a, б</i>
Индол	31903	—
	31930	—
	31937	—
	31950	31951 <i>a</i>
	—	31953 <i>б</i>
	—	31956 <i>с</i>
	31972	31971 <i>с</i>
	—	31973 <i>a</i>
—	31975 <i>б</i>	
Бензофуран	31918	—
	31932	—
	31943	—
	—	31955 <i>a</i>
	—	31956 <i>б</i>
	—	31958 <i>с</i>
—	31977 <i>с</i>	
31976	31980 <i>a, б</i>	

<sup>1)</sup> Конфигурации *a, б, с* приведены на рис. 2

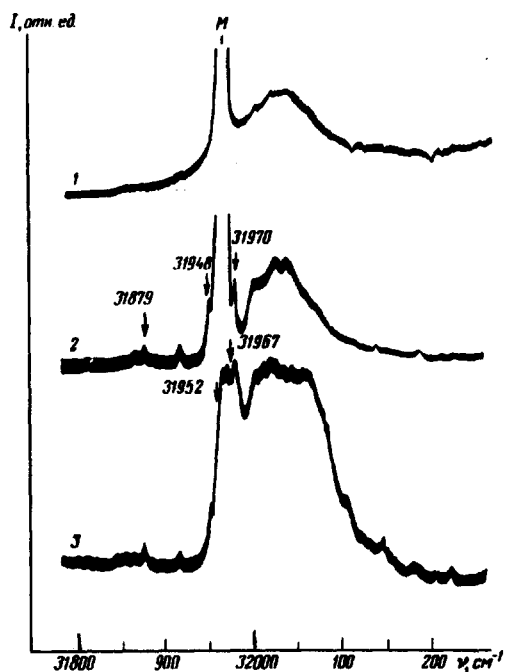


Рис. 1. Микрофотограммы спектров поглощения чистого кристалла нафталина (1) и кристаллов нафталина разной толщины с примесью тионафтена (2, 3) ( $d_3 > d_2$ ) в области M-полосы ( $T = 4,2^\circ \text{K}$ ). Новые полосы отмечены стрелками

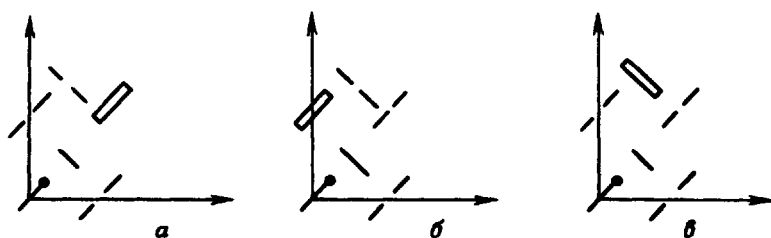


Рис. 2. Возможные случаи расположения примесных (—•), возмущенных примесью (—) и невозмущенных (---) молекул, на которых локализовано колебание (□) в  $a$  $b$ -плоскости кристалла нафталина

Рассмотрим систему нафталин – тионафтен. Допустим, что возмущенная молекула и молекула, на которой локализовано колебание, расположены так, как это указано на рис. 2, а, б (неэквивалентное положение). Тогда, если электронное возбуждение локализовано на возмущенной молекуле, то в спектре этому состоянию должна соответствовать полоса с частотой, равной сумме частот электронного перехода локального экситона и колебания молекул в основном состоянии  $(31447 + 509) \text{см}^{-1} = 31956 \text{см}^{-1}$ . Если же электронное возбуждение локализовано на невозмущенной молекуле, которая находится в возмущенном колебательном состоянии, то в спектре проявляется M-полоса ( $\nu = 31959 \text{см}^{-1}$ ). Резонанс этих двух состояний с частотами 31956 и  $31959 \text{см}^{-1}$  приведет к их сильному взаимодействию, в результате которого возникнут две новые полосы, расположенные по обе стороны от M-полосы. Вычисленные частоты в этом случае равны  $31945$  и  $31969 \text{см}^{-1}$

[ 5]. Экспериментальные значения – 31948 и 31970  $\text{см}^{-1}$ . Если же колебание локализовано на молекуле кристалла, положение которой относительно возмущенной молекулы эквивалентно (рис. 2,  $\sigma$ ), в результате взаимодействия возникнет новая пара полос. Вычисленные значения частот этих полос равны 31950 и 31967  $\text{см}^{-1}$ , а экспериментально полученные – 31952 и 31967  $\text{см}^{-1}$ . Так как интенсивность полос этих пар определяется степенью смешивания взаимодействующих состояний, то более интенсивными должны быть пары в случае неэквивалентного расположения ближайших взаимодействующих молекул, что и наблюдается экспериментально.

Подобная картина также наблюдается в спектрах нафталина с другими примесями (см. таблицу).

Что касается полос с частотами (см. таблицу) 31879  $\text{см}^{-1}$  (тиофен), 31903  $\text{см}^{-1}$  (индол) и 31918  $\text{см}^{-1}$  (бензофуран), то эти полосы соответствуют такому случаю, когда колебание локализовано на возмущенной примесью молекуле. Они наблюдались нами ранее [ 7] (так называемые  $L_k$  – полосы) и их частоты были использованы для вычисления параметра  $\Delta$  [ 8], определяющего изменение энергии возбуждения молекулы в кристалле при возмущении ее примесью.

В заключение авторы выражают благодарность В.И.Сугакову за обсуждение полученных результатов.

Институт физики  
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию  
11 сентября 1972 г.

### Литература

- [ 1] А.С.Давыдов. Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, § 17, труды ИФ АН УССР, К., 1951,
- [ 2] Э.И.Рашба. ЖЭТФ, 50, 1064, 1966.
- [ 3] Э.И.Рашба. ЖЭТФ, 54, 542, 1968.
- [ 4] А.С.Давыдов, А.А.Сериков. Phys. Stat. Sol., 42, 603, 1970; 44, 127, 1971.
- [ 5] Е.Ф.Шека. УФН, 104, 593, 1971.
- [ 6] Л.Валкунас, В.И.Сугаков. УФЖ, 17, 1575, 1972.
- [ 7] Н.И.Остапенко, М.Т.Шпак. Phys. Stat. Sol., 36, 515, 1969.
- [ 8] В.И.Сугаков. Оптика и спектроскопия, 28, 695, 1970.