

## ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ НАПРАВЛЕННО ДЕФОРМИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ НАФТАЛИНА

*Н.И. Остапенко, Г.Ю. Хотлинцева,  
М.П. Черноморец, М.Т. Шпак*

Показано, что при направленном сжатии кристаллов нафталина в спектре поглощения наблюдается расщепление слабо поляризованных полос, что можно связать с понижением симметрии кристаллов при их деформации. Экситонные полосы при этом остаются одиночными.

Исследования деформированных молекулярных кристаллов дают информацию о зависимости их энергетических спектров от межмолекулярных расстояний и ориентации молекул, экситон-фононном взаимодействии и др. По оптическим спектрам таких кристаллов был получен целый ряд интересных результатов, в частности изучены параметры экситонных зон [1 – 4]. В этом случае наиболее эффективными оказались деформации, осуществляемые при охлаждении кристаллов, посаженных на оптический контакт с кварцем. Однако, ограниченность таких деформаций состоит в том, что, если они однородны, то симметрия кристалла не меняется. Изменение же симметрии кристаллов типа антрацена и нафталина должно приводить к существенным изменениям в их спектрах [5].

В данной работе приведены результаты экспериментального исследования спектров поглощения чистых направленно деформированных монокристаллов нафталина в поляризованном свете при  $T = 4,2\text{K}$ . Изучены области чисто электронного перехода и вибронных переходов с участием неполносимметричных колебаний. Для исследований использовались пленки нафталина (развитая  $ab$ -плоскость), толщиной до  $1\text{ мкм}$ , выращенные возгонкой. Деформация осуществлялась, как и ранее, посадкой исследуемого кристалла на оптический контакт с подложкой при комнатной температуре с последующим охлаждением до температуры жидкого гелия. Особенность заключалась в выборе подложки. Чтобы изменить симметрию образца, подложка при понижении температуры должна изменять свои размеры анизотропно и на большую величину. Такими свойствами обладают молекулярные кристаллы, поэтому в данной работе в качестве подложки был использован молекулярный кристалл индол<sup>1)</sup>. Изменяя угол между кристаллографическими осями подложки и образца, можно было варьировать направление приложения наибольшей силы. Толщина подложки (десятки микрон) намного превышала толщину кристалла нафталина. Увеличенная поверхность деформированного кристалла проектировалась на шель спектрографа ДФС-13/2 (обратная линейная дисперсия  $2\text{ \AA/мм}$ ); для исследований выбирался участок с хорошим контактом и без трещин.

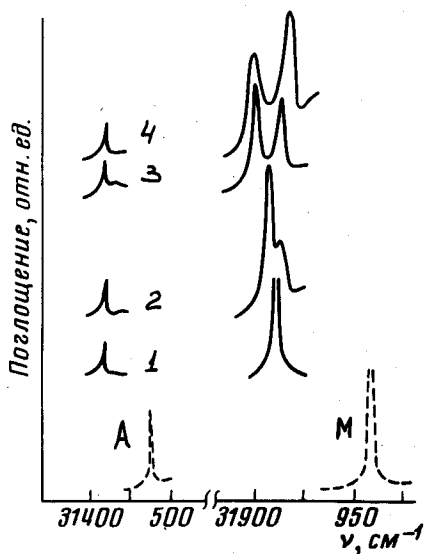


Рис. 1. Микрофотограммы  $a$ -компоненты спектров поглощения ( $A$ - и  $M$ -полосы), деформированных монокристаллов нафталина для разных углов между соответствующими осями кристалла и подложки,  $T = 4,2\text{K}$ . Пунктиром показан спектр свободного образца: 1 -  $\alpha = 0^\circ$ , 2 -  $\alpha = 5^\circ$ , 3 -  $\alpha = 15^\circ$ , 4 -  $\alpha = 30^\circ$

На рис. 1 представлены микрофотограммы спектров поглощения ( $a$  - компонента, область  $0 - 0$  и  $0 - 1$  переходов, так называемые  $A$ - и  $M$ -полосы) деформированных кристаллов нафталина в зависимости от угла  $\alpha$  между соответствующими кристаллографическими осями нафталина

<sup>1)</sup> Кристалл индола принадлежит к ромбической сингонии [6].

и индола. Для сравнения пунктиром представлен спектр недеформированного кристалла. Из рисунка видно, что спектр деформированного образца отличается от спектра свободного образца прежде всего смещением всех линий в длинноволновую сторону на величину до  $60 \text{ см}^{-1}$ . Этот сдвиг согласно [1], связан с изменением межмолекулярных расстояний в кристалле при деформации. При этом величина давидовского расщепления в спектре деформированного кристалла увеличивается на  $20 \text{ см}^{-1}$ , т. е. становится равной  $170 \text{ см}^{-1}$ .

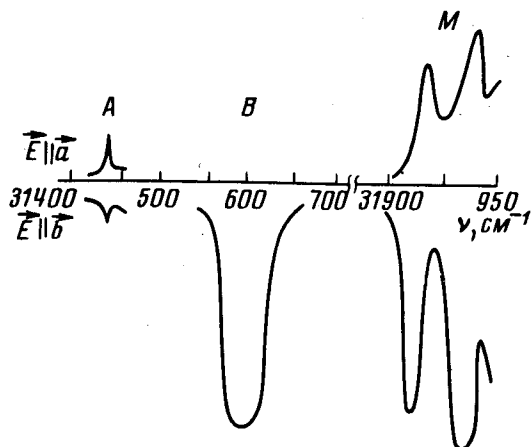


Рис. 2. Спектр поглощения деформированного кристалла нафталина (область  $0 - 0$  и  $0 - 1$  переходов) в поляризованном свете при  $T = 4,2\text{K}$  и  $\alpha = 40^\circ$

Если оси кристалла и подложки расположены под углом, то, кроме общего смещения спектра, наблюдается расщепление вибронных полос, связанных с переходами с участием неполносимметричных колебаний. В то же время экситонные полосы остаются одиночными. Величина указанного расщепления существенно зависит от величины угла между осями. Например, на рис. 1 видно, что при увеличении угла  $\alpha$  от  $0$  (оси совпадают) до  $30^\circ$   $M$ -полоса из одиночной ( $\nu = 31908 \text{ см}^{-1}$ ) превращается в дублет полос  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , расстояние между которыми достигает  $18 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_1 = 31900 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 31918 \text{ см}^{-1}$ ). Полосы дублета довольно узкие, их ширина не превышает  $10 \text{ см}^{-1}$ .

Следует отметить еще две особенности, наблюдаемые в спектрах при деформации кристалла. На рис. 2 представлены микрофотограммы обеих компонент спектра поглощения деформированного кристалла при  $\alpha = 40^\circ$ . Из рисунка видно, что: а) экситонная  $A$ -полоса наблюдается и в  $b$ -компоненте спектра; б)  $M$ -полоса расщеплена в обоих компонентах спектра, но в  $b$ -компоненте дублет смещен по отношению к дублету в  $a$ -компоненте на несколько обратных сантиметров. Величина этого смещения слабо растет с увеличением угла  $\alpha$ .

Полученные результаты можно объяснить, исходя из следующих соображений. Все  $M$ -полосы соответствуют вибронным переходам с участием неполносимметричных колебаний. Такие возбуждения локализованы. Кристалл нафталина содержит две трансляционно-неэквивалентные молекулы в элементарной ячейке, которые, однако, можно перевести друг в друга с помощью двух элементов группы симметрии кристалла ( $C_2^b$  и  $\sigma^b$ ), что приводит к эквивалентности их по энергиям. Следствием этого является двукратное вырождение всех локализованных переходов. Ес-

ли кристалл нафталина сжать в каком-либо направлении под углом к моноклинной оси, то симметрия его понизится. Это должно приводить к различию в энергиях возбуждения трансляционно-неэквивалентных молекул, т. е. снятию вырождения и расщеплению полос в оптических спектрах, соответствующих локализованным переходам, что и подтверждается экспериментально. Из такой модели также понятна наблюдаемая на опыте зависимость величины расщепления от направления приложенных сил.

Разное положение расщепленной  $M$ -полосы в  $a$ - и  $b$ -компонентах спектра не находит пока удовлетворительного объяснения.

В случае экситонных полос рассмотренные выше деформации не должны приводить к их расщеплению, поскольку для экситонных переходов вырождение уже снято резонансным взаимодействием. Наблюдаемая деполаризация экситонных полос объясняется тем, что при смещении неэквивалентных молекул в результате деформации сумма и разность их дипольных моментов меняют направление, т. е. дипольные моменты переходов в экситонные состояния не совпадают по направлению с кристаллографическими осями кристалла.

Авторы благодарят В.И.Сугакова за полезную дискуссию.

Институт физики  
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию  
29 января 1975 г.

### Литература

- [1] В.Л.Броуде, О.С.Пахомова, А.Ф.Прихотько. Оптика и спектроскопия, 2, 323, 1957.
- [2] М.С.Соскин. УФЖ, 6, 806, 1961.
- [3] В.Л.Броуде, А.К.Томашик. УФЖ, 9, 39, 1964.
- [4] В.Л.Броуде. Оптика и спектроскопия, 24, 475, 1968.
- [5] В.И.Сугаков. ФТТ, 15, 2513, 1973.
- [6] P. Roychowdhury, V.S. Basak. Acta Cryst., B31, 1559, 1975.