

КОЛЛЕКТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ВИБРОННЫХ СПЕКТРАХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ  
КРИСТАЛЛОВ

В.Л.Броуде, Э.И.Рашба, Е.Ф.Шека

Одним из авторов недавно было показано [1], что при интерпретации электронно-колебательных (вибронных) переходов в спектрах поглощения молекулярных кристаллов упускается весьма существенное обстоятельство. Дело в том, что вследствие межмолекулярного резонансного взаимодействия, хорошо изученного для чисто электронных возбуждений, возможны виртуальные процессы распада, при которых элект-

ронное и колебательное возбуждения, локализованные первоначально на одном узле, оказываются разделенными. Вследствие процессов распада в области каждого вибронного перехода должно возникать широкополосное двухчастичное поглощение, при котором возбуждаются одновременно электронный и колебательный экситоны. От спектра двухчастичных возбуждений может отщепиться, главным образом благодаря изменению  $\Delta_\nu$  колебательной частоты при электронном возбуждении молекулы, ветвь одночастичных возбуждений. В этих состояниях электронное и колебательное возбуждения движутся друг относительно друга в ограниченной области пространства, проводя часть времени на одном узле. Одночастичным состояниям в спектре поглощения должны соответствовать узкие полосы. Для разных колебаний им следует сопоставить известные вибронные К- и М-полосы [2,3]. Двухчастичное поглощение до сих пор не было выделено. Теория предсказывает также и ряд особенностей в вибронных спектрах изотопно примесных молекулярных кристаллов.

Нами было предпринято исследование спектров поглощения чистых и изотопно примесных кристаллов нафталина в области первого вибронного перехода, соответствующего комбинации с неполносимметрическим колебанием  $B_{1g}$  [4].

В кристалле нафталина ширина чисто электронной экситонной зоны  $E_{ex}$  составляет около 150–200  $\text{см}^{-1}$  [5,6], а изменение величины колебания, связанного с первым вибронным переходом, при электронном возбуждении равно  $\Delta_\nu = \nu_1 - \nu_0 = (433-509) \text{см}^{-1} = -76 \text{см}^{-1}$  [4]. Поскольку, таким образом,  $E_{ex} \approx 2\Delta_\nu$ , то согласно [1,2] в спектре кристаллов нафталина: а) должно быть интенсивное двухчастичное поглощение и б) двухчастичному поглощению должна предшествовать одночастичная полоса.

На рис. 1 воспроизведена  $\vec{B}$  - компонента спектра поглощения в области этого вибронного перехода по данным Соскина [7]. Не вызывает сомнения утверждение, что слабо поляризованная М-полоса ( $\nu_M = 31960 \text{см}^{-1}$ ), для которой практически отсутствует давидовское расщепление, является одночастичной полосой. На этом же рисунке ука-

заны частоты, получающиеся добавлением величины  $\nu_0$  к частотам А- и В-полос чисто электронного экситонного дублета. Этот интервал отвечает согласно [1] области двухчастичного поглощения. Поскольку широкая коротковолновая полоса, сопровождающая М-полосу, хорошо укладывается в этот интервал, она может быть интерпретирована как двухчастичная D-полоса. Пунктиром на рисунке приведено приближенное распределение плотности состояний в чисто электронной экситонной зоне  $\rho(\nu)$ , найденное нами по контуру  $I \rightarrow 0$  полосы поглощения при  $T = 90^\circ\text{K}$  [1]. В согласии с [1] максимум D-полосы смещен в длинноволновую сторону по отношению к максимуму  $\rho(\nu)$ .

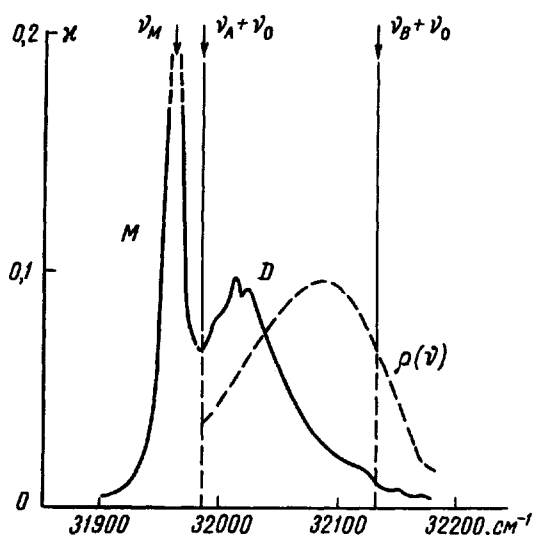


Рис. 1. Кривая поглощения кристалла нафталина в области первого вибронного перехода,  $T=20^\circ\text{K}$ . Пунктирная кривая - распределение плотности состояний  $\rho(\nu)$  в экситонной зоне

Важным параметром одночастичных состояний является  $|a|^2$  - квантовомеханическая вероятность пребывания электронного и колебательного возбуждений на одном узле. Она определяется экспериментально через интенсивности полос, а именно:  $|a|^2 = I_M / (I_M + I_D) = 0,53$ . Эта величина, как и расстояние М-полосы от края D-полосы ( $25\text{cm}^{-1}$ ), хорошо согласуется с параметрами чисто электронных спектров изотопно примесных центров с изотопическим сдвигом  $\Delta_e \approx \Delta_\nu$ , для

которых возбуждение также лишь частично локализовано на примеси  $\beta, 9-I$ .

Важные результаты о связи наблюдаемого широкополосного поглощения вблизи M-полосы с двухчастичными возбуждениями были получены при исследовании спектров чистых и примесных кристаллов нафталина  $h_8$  и октадейтеронафталина  $d_8$  в поляризованном свете при  $T = 20^{\circ}K$ ; толщины кристаллов 2 мк. Начальные участки этих спектров приведены на рис. 2 (см.вклейку).

Рис.2,б относится к раствору  $h_8$  в  $d_8$  и отвечает случаю, когда спектр примеси расположен в более длинноволновой области, чем спектр растворителя (изотопический сдвиг  $\Delta_e < 0$ ). Поскольку  $\Delta_e + \Delta_\nu = (-115-76) \text{ см}^{-1} = -191 \text{ см}^{-1}$  велико, должна возникать обычная вибронная полоса примеси  $M'$ , соответствующая возбуждению колебания на примесной молекуле (шириной колебательных зон мы пренебрегаем). Кроме того, согласно [1], должна возникать дополнительная вибронная примесная полоса  $M''$ , соответствующая возникновению колебательного возбуждения на молекулах растворителя вблизи от примеси.  $M''$  - полоса должна быть размыта, расположена между  $M'$  - и M-полосами, а ее коротковолновый край должен находиться при  $\nu_\Pi + \nu_\sigma = (31541 + 496) \text{ см}^{-1} = 32037 \text{ см}^{-1}$ . Мы полагаем, что размытая полоса с максимумом около  $\nu \sim 32031 \text{ см}^{-1}$  (рис.2,б) должна быть сопоставлена с  $M''$  - полосой. Веским аргументом в пользу этого служит ее отсутствие в спектре чистого кристалла нафталина -  $d_8$  (рис.2,а).

На рис. 2,в показан спектр примесного раствора  $d_8$  в  $h_8$ , когда  $\Delta_e > 0$ . Поскольку здесь  $\Delta_e + \Delta_\nu = (115-76) \text{ см}^{-1} = 39 \text{ см}^{-1}$ , что мало по сравнению с  $E_{ex}$ , при возбуждении колебания на примесной молекуле дискретный уровень для электронного возбуждения не должен возникать, в связи с чем  $M'$  - полоса должна отсутствовать в спектре. Из спектра на рис. 2,в действительно следует, что, несмотря на то, что в области чисто электронного перехода примесная полоса  $\nu_\Pi = 31685 \text{ см}^{-1}$  отчетливо наблюдается, вблизи частоты  $32104 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_\Pi + \nu'_1 = (31685 + 419) \text{ см}^{-1} = 32104 \text{ см}^{-1}$ ), где располагалась бы  $M'$  - полоса при отсутствии процессов распада,

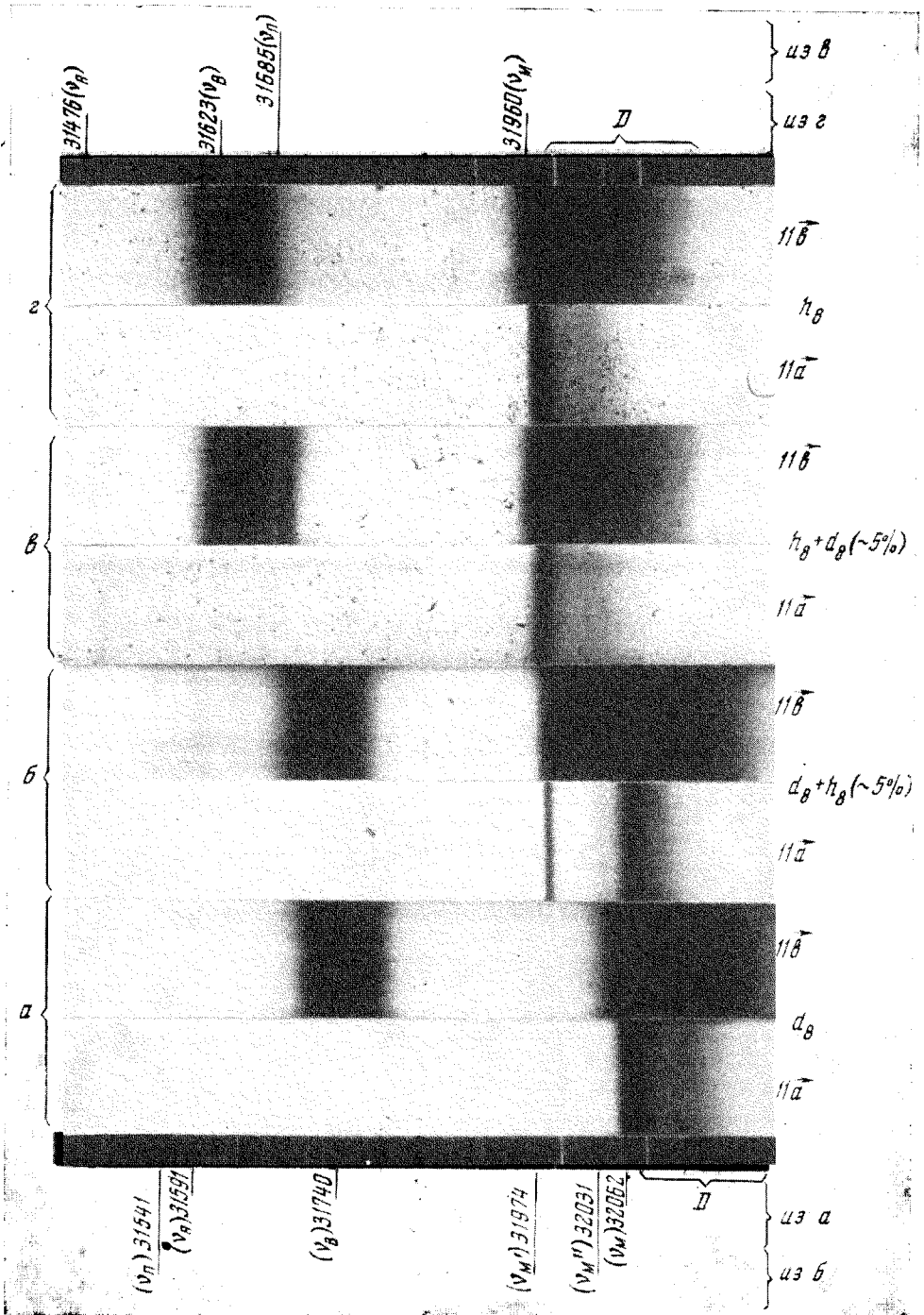


Рис. 2



узкополосное примесное поглощение отсутствует. Это особенно ясно видно из  $\tilde{\alpha}$  - компоненты спектра на рис. 2, в.

Нам представляется, что приведенных данных по спектру чистого кристалла, дополнительной вибронной полосе  $M''$  в случае низкочастотной примеси и исчезновению вибронной полосы  $M'$  для высокочастотной примеси достаточно, чтобы считать доказанным: а) сильное влияние процессов распада, являющихся существенно коллективными эффектами, на вибронный спектр и б) присутствие в вибронном спектре двух участков, соответствующих одночастичному и двухчастичному поглощениям. Прямые оценки показывают, что доля двухчастичного поглощения во всем вибронном переходе достаточно велика и достигает 50%. Эта величина позволяет понять, насколько грубым является обычное представление об  $M$ -полосах как о локальном поглощении, в котором практически не проявляются коллективные эффекты.

Как мы полагаем, представление о двухчастичном широкополосном поглощении может сыграть существенную роль при интерпретации известного структурного фона поглощения молекулярных кристаллов и определении из него ряда новых параметров экситонных зон. Обычно анализа этого поглощения избегали и старались исключить его из эксперимента, используя экстремально тонкие кристаллические пластинки.

Институт физики Академии наук  
Украинской ССР

Поступило в редакцию  
30 марта 1966 г.

#### Литература

- [1] Э.И.Рашба. ЖЭТФ, 50, II64, 1966.
- [2] В.Л.Броуде. Успехи физ. наук, 74, 577, 1961.
- [3] В.Л.Броуде. Сб. "Оптика и спектроскопия", II, Молекулярная спектроскопия, 2, 49, 1963.
- [4] D.P.Craig, J.M.Hollas, M.F.Redies, S.C.Wait. Philos. Trans. Roy. Soc., A253, 543, 1961.
- [5] В.Л.Броуде, Э.И.Рашба, Е.Ф.Шека. Докл. АН СССР, 139, 1085, 1961.
- [6] Е.Ф.Шека. Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 503, 1963.

- [7] М.С.Соскин. Укр. физ. ж., 6, 806, 1961.
- [8] А.С.Давыдов. Успехи физ.наук, 82, 393, 1964.
- [9] Э.И.Рашба. Физ. твердого тела, 4, 3301, 1962.
- [10] В.Л.Броуде, А.И.Власенко, Э.И.Рашба, Е.Ф.Шека. Физ. твердого тела, 7, 2094, 1965.
- [11] Е.Ф.Шека. Физ. твердого тела, 5, 2361, 1963.

---

1) Подробно этот результат реферировается в работе Давыдова [8] .