

УДК 535.34 : 548.0

## ОСОБЕННОСТИ ВИБРОННОГО СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛА НАФТАЛИНА

И. В. Бровченко, В. И. Товстенко, М. Т. Шпак

На основе представлений о трансляционных (франк-кондоновских) и локализованных (герцберг-теллеровских) вибранах вместе с впервые обнаруженными строго поляризованными по  $a$ -направлению полосами в единой схеме проинтерпретирован начальный участок спектра поглощения кристалла нафталина.

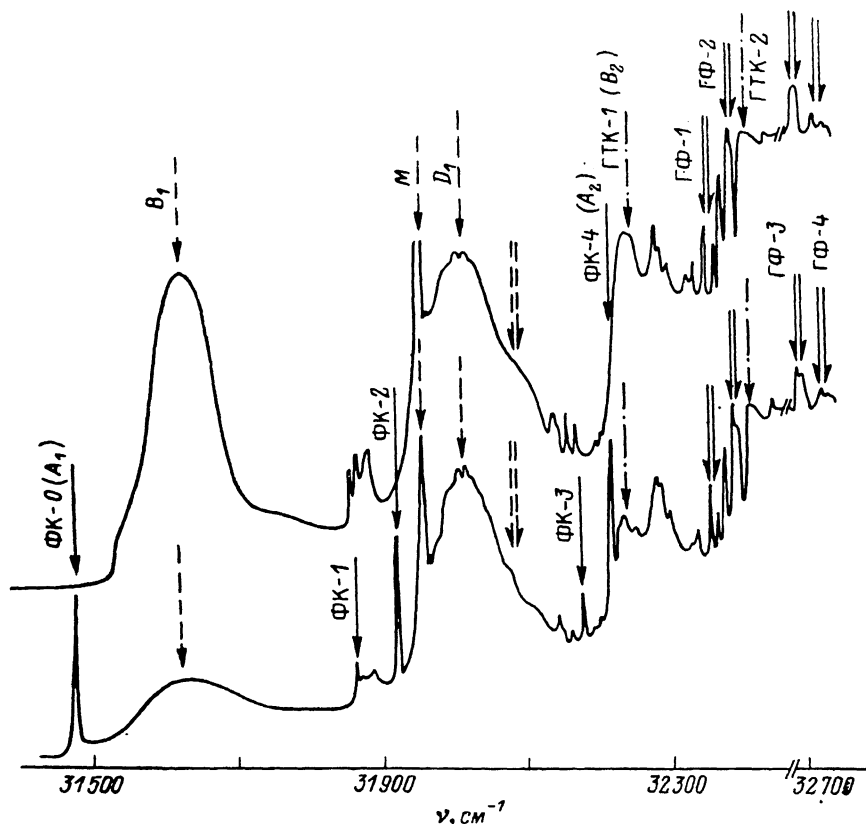
Спектр поглощения кристалла нафталина изучался многими авторами, и его структура известна достаточно хорошо (подробный обзор литературы имеется в [1, 2]). Основные особенности спектра проинтерпретированы в одних случаях однозначно, в других — противоречивым образом, и, наконец, имеются ситуации, которые до сих пор не нашли убедительного объяснения. Рассмотрим некоторые из них.

Так, с одной стороны, считается установленным, что полосы (см. рисунок)  $A_1$  (ФК-0) и  $B_1$  с максимумами на частотах 31 476 и 31 636  $\text{см}^{-1}$  соответственно являются компонентами давидовского дублета чисто электронного перехода. С другой стороны, нет достаточно убедительных аргументов для объяснения тех свойств дублета, которые не согласуются с принятой трактовкой. До сих пор остается непонятной, например, причина не характерного для резонансного поглощения света в точке  $|\mathbf{q}_0| \approx 0$  ( $\mathbf{q}_0$  — волновой вектор света) распределения интенсивности по спектру в полосе  $B_1$  — ширина области поглощения порядка 200  $\text{см}^{-1}$ . Нет единого мнения о причинах деполяризации этой полосы [3]. Взаимодействие с решеточными фононами вряд ли может считаться серьезным аргументом, объясняющим уширение и деполяризацию при гелиевых температурах, поскольку параметры полосы слабо чувствительны к температурным изменениям [4]. Далее, если полосу  $B_1$  рассматривать как одну из компонент давидовского дублета, то при малой силе осциллятора перехода в изолированной молекуле нафталина непонятна причина относительно большой величины расщепления, порядка 160  $\text{см}^{-1}$ . Эта величина сравнима с расщеплением в кристалле антрацена, где сила осциллятора внутримолекулярного перехода на несколько порядков больше [5].

Поскольку вклад диполь-дипольного взаимодействия в ширину экситонной зоны кристалла нафталина, по оценке авторов [6], равен примерно 10  $\text{см}^{-1}$ , то парадокс, связанный с аномально большим давидовским расщеплением, Крейг [7] попытался устранить, учитывая в обменных интегралах ряд высших мультиполей. Его расчет, однако, нельзя считать корректным, так как использованные им волновые функции при вычислении дипольного момента давали значения, в 10—15 раз превышавшее наблюдаемое в молекуле [7]. На основе данных по пространственному распределению заряда в молекуле Филпотт [8] провел прямой численный расчет резонансных интегралов (фактически были учтены мультиполи всех порядков) и получил результат, также не согласующийся с экспериментальными данными для нижайшего электронного перехода в нафталине. Не объясняет аномально большой величины расщепления и учет

состояний с переносом заряда. По данным авторов [9], смешивание этих состояний с электронными может дать вклад до  $30 \text{ см}^{-1}$ .

Поляризационное отношение  $P_{b/a}$  для рассматриваемого перехода примерно на два порядка отличается от модели ориентированного газа. Попытка Крейга [10] объяснить этот факт смешиванием электронных состояний через межмолекулярное взаимодействие удалась лишь частично, поскольку наблюдаемое значение  $P_{b/a}$  по крайней мере на порядок отличается от расчетного.



Фотоэлектрическая запись спектра поглощения кристалла нафталина при  $T=4.2 \text{ К}$ . Верхняя кривая соответствует направлению поляризации света вдоль  $b$ -оси кристалла, нижняя — вдоль  $a$ -оси.

Таким образом, вопрос о природе полосы  $B_1$  не является тривиальным и к настоящему времени не имеет однозначного толкования.

Не выяснена также природа строго поляризованной по  $a$ -направлению хорошо известной полосы  $31\,920 \text{ см}^{-1}$  (ФК-1) [11]. Вызывает ряд возражений и трактовка пары полос  $A_2$  (ФК-4,  $32\,228 \text{ см}^{-1}$ )— $B_2$  ( $32\,260 \text{ см}^{-1}$ ) как давидовского дублета вибронного перехода с участием полносимметричного (ПС) внутримолекулярного колебания  $a_g$  с  $\omega^0=761 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega^f=702 \text{ см}^{-1}$  [2, 12] ( $\omega^0$  — частота нормального колебания в основном электронном состоянии,  $\omega^f$  — в возбужденном). Дело в том, что положение максимума полосы  $B_2$  (ГТК-1) очень хорошо согласуется с энергией квазистационарного, двухчастичного в модели Рашбы [13] состояния (переход с участием неполносимметричного (НПС) фонона  $b_{2g}$  с  $\omega^0=773$ ,  $\omega^f=753 \text{ см}^{-1}$ ). Дополняет неубедительность трактовки и тот факт, что использованный в [2] подгоночный параметр — линейная константа вибронного взаимодействия  $\alpha^2=0.2$  — на порядок отличается от более точного, измеренного в сверхзвуковой струе [14] значения (по данным [14], при  $T \approx 0$   $\alpha^2=3$ ).

Приведенные примеры и ряд других особенностей (к ним в первую очередь относятся обнаруженные нами два строго поляризованных по  $a$ -направлению резонанса ФК-1 и ФК-3) не объясняются в рамках известных теоретических представлений. Поэтому мы предприняли попытку описать рассматриваемый участок спектра на основе расчета одного из авторов [15].

В [15] использовался известного типа гамильтониан [2, 16], но в котором была учтена многомодовость колебательных состояний молекулы. Нетрудно показать, что вид гамильтониана остается неизменным, если в разложении по внутримолекулярным смещениям оператора взаимодействия возбужденной молекулы со своим окружением учесть линейные и квадратичные члены. Эти слагаемые описывают изменение линейных и квадратичных констант внутримолекулярного электронно-колебательного взаимодействия под влиянием кристаллического поля и легко исключаются с помощью стандартного канонического преобразования [17]. Таким образом, расчет исходил из гамильтониана такого вида

$$H = \sum_{\mathbf{n}s} \hbar \omega_{\mathbf{n}s}^0 a_{\mathbf{n}s}^+ a_{\mathbf{n}s} + \sum_{\mathbf{n}} V_{\mathbf{n}}^+ V_{\mathbf{n}} \left( \epsilon_{\mathbf{n}} + \sum_s \hbar \Delta \omega_{\mathbf{n}s} a_{\mathbf{n}s}^+ a_{\mathbf{n}s} \right) + \sum_{\mathbf{nm}}' M_{\mathbf{nm}}^0 V_{\mathbf{m}}^+ V_{\mathbf{n}}. \quad (1)$$

Здесь индексом « $\mathbf{n}$ » обозначен радиус-вектор молекулы в кристалле, индексом « $s$ » пронумерованы ветви нормальных колебаний;  $\epsilon_{\mathbf{n}}$  — перенормированный электронный терм молекулы в кристалле;  $M_{\mathbf{nm}}^0$  — интегралы обмена возбуждениями между молекулами  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  во франк-кондоновском (ФК) приближении; двойное суммирование в (1) проводится по несовпадающим индексам;  $\Delta \omega_{\mathbf{n}s} = \tilde{\omega}_{\mathbf{n}s}^f - \omega_{\mathbf{n}s}^0$  — разность частот (дефект частоты) нормального колебания молекулы в возбужденном и основном электронном состояниях с учетом кристаллических поправок, при этом

$$\tilde{\omega}_{\mathbf{n}s}^f = \omega_{\mathbf{n}s}^f e^{i\alpha_{\mathbf{n}s}} \approx \omega_{\mathbf{n}s}^f + D_{\mathbf{n}}^{ss}, \quad (2)$$

где  $D_{\mathbf{n}}^{ss}$  — герцберг-теллеровская (ГТ) квадратичная константа вибронного взаимодействия в кристалле.

Операторы рождения и уничтожения внутримолекулярных фононов  $a_{\mathbf{n}s}^+$ ,  $a_{\mathbf{n}s}$  определены на колебательных функциях невозбужденного электронного терма.  $V_{\mathbf{n}} = B_{\mathbf{n}} P_{\mathbf{n}}$  и  $V_{\mathbf{n}}^+ = B_{\mathbf{n}}^+ P_{\mathbf{n}}^+$  — операторы уничтожения и рождения вибронного возбуждения на молекуле [16]. Электронные операторы  $B_{\mathbf{n}}$  и  $B_{\mathbf{n}}^+$  при малых концентрациях возбужденных молекул приближенно считаются бозевскими,

$$P_{\mathbf{n}} = \prod_s P_{\mathbf{n}s} = \prod_s e^{\alpha_{\mathbf{n}s} (a_{\mathbf{n}s}^+ - a_{\mathbf{n}s})} e^{(\beta_{\mathbf{n}s} - \gamma_{\mathbf{n}s}) (a_{\mathbf{n}s}^+ a_{\mathbf{n}s}^+ - a_{\mathbf{n}s} a_{\mathbf{n}s})}, \quad (3)$$

$$\beta_{\mathbf{n}s} = 1/4 \ln (\omega_{\mathbf{n}s}^0 / \omega_{\mathbf{n}s}^f), \quad (4)$$

$$\alpha_{\mathbf{n}s} = \tilde{\alpha}_{\mathbf{n}s} - A_{\mathbf{n}s} e^{2\beta_{\mathbf{n}s}}, \quad A_{\mathbf{n}s} \approx D_{\mathbf{n}}^s / \sqrt{2} \hbar \omega_{\mathbf{n}s}^f. \quad (5)$$

Здесь  $\tilde{\alpha}_{\mathbf{n}s}$  — внутримолекулярная константа линейной электронно-колебательной связи;  $D_{\mathbf{n}}^s$  — константа ГТ взаимодействия в кристалле. В идеальной системе величины  $\alpha_{\mathbf{n}s}$ ,  $\gamma_{\mathbf{n}s}$ ,  $\beta_{\mathbf{n}s}$ ,  $\epsilon_{\mathbf{n}}$  от номера молекулы не зависят.

Оператор взаимодействия кристалла с электромагнитным полем брался в виде

$$H_{int} = -\frac{1}{c} \sum_{\mathbf{n}} \int A(\tau, t) I_{f, \mathbf{n}}(\tau) d\tau (V_{\mathbf{n}}^+ - V_{\mathbf{n}}) - \frac{1}{c} \sum_{\mathbf{ns}} \int A(\tau, t) I_{g, \mathbf{n}}^s(\tau) d\tau (V_{\mathbf{n}}^+ + \zeta_{\mathbf{ns}} - \zeta_{\mathbf{ns}} V_{\mathbf{n}}), \quad (6)$$

где

$$\zeta_{n_s} = 1/\sqrt{2} \cdot (a_{n_s} + a_{n_s}^+), \quad (7)$$

$$I_{f, n} = I_{f, n}^0 - \sum_s A_{n_s} e^{-2z_{n_s}} I_{f, n}^s, \quad (8)$$

$A$  — оператор векторного потенциала,  $I_{f, n}^0$  — ФК составляющая плотности тока перехода молекулы из основного состояния в возбужденное,  $I_{f, n}^s$  — первая производная тока по нормальной координате.

Для изучения спектральных свойств кристалла в рассматриваемой области частот использовались двухвременные функции Грина (ФГ)

$$\langle\langle V_n | V_m^+ \rangle\rangle = \frac{1}{i\hbar} \theta(t) \langle [V_n(t), V_m^+(0)] \rangle, \quad (9)$$

$$\langle\langle \zeta_{n_s} V_p | V_m^+ \zeta_{1k} \rangle\rangle = \frac{1}{i\hbar} \theta(t) \langle [\zeta_{n_s}(t) V_p(t), V_m^+(0) \zeta_{1k}(0)] \rangle. \quad (10)$$

Из-за математических трудностей при вычислении этих функций обычно используются приближенные методы, основанные на частичных разложениях экспонент в операторе (3). В динамической теории Рашбы [2], например, после разложения операторов  $P_n$  и  $P_m^+$  в ряды до первого члена включительно с помощью канонического преобразования из произведения  $P_m^+ P_n$  в гамильтониане исключаются линейные члены и члены, не сохраняющие числа частиц. Таким приемом выделяются бесфононная часть и часть, содержащая слагаемые типа  $a_n^+ a_n$ ,  $a_n^+ a_m$ . С помощью динамической теории удалось высветить природу широкополосного и узкополосного деполяризованного поглощения в молекулярных кристаллах ароматического ряда. С другой стороны, теория Э. И. Рашбы и других авторов (подробный список литературы имеется в [2, 16]) приводила к экспоненциальной зависимости ширины экситонной зоны от внутримолекулярных констант вибронного взаимодействия. Этот вывод, однако, не подтвердился в экспериментальных работах на изотопически замещенных кристаллах [18-20]. Кроме того, использование частичных разложений операторов  $P_n$  может привести и к другим трудностям при сравнении теории с опытом. Легко видеть из (6), например, что интенсивность широкополосного поглощения, если описывать ее двухчастичной ФГ, может отличаться на порядок и более в зависимости от того, в каком из двух слагаемых (6) проводить разложение: то ли во ФК ограничиться линейным членом по фононным операторам, то ли в ГТ — нулевым.

Ограниченность теории [2, 16] состояла и в том, что была она разработана для одномодового внутримолекулярного осциллятора и поэтому не описывала ряда явлений, характерных для кристаллов, состоящих из сложных молекул.

В [15] удалось получить и решить уравнения для точных ФГ (9), (10) на гамильтониане (1). Приводим один из результатов — формулы для частотной зависимости поглощения в области бесфононного  $W_\mu^{00}$  и однофононного переходов  $W_\mu^{01}$  в случае кристалла с двумя молекулами в ячейке и нормального падения света на плоскость  $ab$  (индексом « $\mu$ » пронумерованы компоненты давидовского дублета)

$$W_\mu^{00} \sim I_\mu(\mathbf{q}_0) \eta [E - \varepsilon - \varepsilon_\mu(\mathbf{q}_0)] + \sum_s I_\mu^s d_{2s}^2 \rho_s (\nu_s = 0, \nu_k = 0), \quad (11)$$

$$W_\mu^{00} \sim \alpha_k^2 I_\mu(\mathbf{q}_0) \eta [E - \varepsilon - \varepsilon_\mu(\mathbf{q}_0) - \hbar \tilde{\omega}_k'] + I_\mu^k (1 - \alpha_k^2)^2 \rho_k (\nu_k = 1, \nu_s = 0) + \alpha_k^2 \sum_{s \neq k} I_\mu^s \alpha_{2s}^2 \rho_s (\nu_s = 1, \nu_k = 0). \quad (12)$$

Здесь  $I_\mu(\mathbf{q}_0)$ ,  $I_\mu^s$  — ФК с учетом поправки на кристаллическое поле (см. (8)) и ГТ константы взаимодействия кристалла со светом соответственно;  $\varepsilon_\mu(\mathbf{q}_0)$  — не зависящая от констант вибронного взаимодействия зонная энергия экситона (виброна),

$$p_k(\nu_k, \nu_s) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \frac{g_k(\nu_k, \nu_s)}{1 - \hbar \Delta \omega_k g_k(\nu_k, \nu_s)} \quad (13)$$

— спектральная плотность вибронно возбужденного кристалла,

$$g_k(\nu_k, \nu_s) = \frac{1}{N} \sum_{q\mu} \frac{1}{E - \varepsilon - \varepsilon_\mu(q) - \hbar \omega_s^f \nu_s - \hbar \omega_k^f \nu_k + \hbar \Delta \omega_k}, \quad (14)$$

где  $N$  — число ячеек в основной области кристалла.

В формулах (11), (12) первые слагаемые являются компонентами давидовского дублета и описывают резонансное поглощение фотона в точке  $|\mathbf{q}_0| \approx 0$  (ФК переход). В состоянии ФК типа развиваются внутримолекулярные переходы с участием ПС колебаний, НПС колебаний с участием четного числа фононов, а также тех НПС колебаний с участием нечетного числа фононов, для которых отлична от нуля ГТ константа  $D_{\alpha}^*$ . Если отлична от нуля квадратичная константа  $D_{\alpha}^{**}$ , в кристалле испытывает сдвиг внутримолекулярный колебательный терм, и, таким образом, энергетические интервалы колебательных прогрессий в кристалле и изолированной молекуле могут, вообще говоря, не совпадать. Второе слагаемое в (12) описывает собственное ГТ поглощение, последние в (11), (12) — распределение интенсивности в фононных крыльях. При фиксированном значении ГТ констант  $I_{\mu}^*$  влияние фононного крыла возрастает с увеличением  $\alpha_s^2$ , при этом для  $\alpha_k^2$ , близком к единице, интенсивность собственного ГТ поглощения становится минимальной. Для состояний некондонзовского типа распределение интенсивности в полосе такое же, как распределение спектральной плотности на изотопически замещенном примесном узле (здесь роль локального потенциала играет дефект частоты  $\Delta \omega$ ). Полосы ГТ состояний деполаризованы, поляризацонное отношение здесь такое же, как в модели ориентированного газа.

Таким образом, по ряду особенностей картина спектра, которая описывается формулами (11), (12), качественно согласуется с результатами работ [2, 16]. Новое состоит в следующем: во-первых, как следствие учета многомодовости внутримолекулярных колебаний имеется слагаемое, описывающее дополнительную структуру вблизи ФК перехода (фононное крыло); во-вторых, показано, что интенсивности переходов в трансляционные и локализованные состояния определяются константами разной природы (ФК и ГТ соответственно) в операторе взаимодействия кристалла с электромагнитным полем (ср., например, (11), (12) с формулой (2.19) в [16] или (6.2.5) в [2]); в-третьих, через добавки к линейной<sup>1</sup> и квадратичной внутримолекулярным константам электрон-фононного взаимодействия в явном виде учтено влияние кристаллического поля на изменение частот переходов и их интенсивности при агрегации молекул в кристалл. И наконец, в отличие от других авторов ширина экситонной зоны, а вместе с ней и давидовское расщепление не имеют сильной экспоненциальной зависимости от констант вибронного взаимодействия. Этот вывод хорошо согласуется с экспериментальными данными о неизменности давидовского расщепления от типа изотопа в изотопически замещенных кристаллах [18-20].

Экспериментальные измерения проводились на спектрографе ДФС-13/2 (обратная линейная дисперсия с 2 Å/мм) с фотоэлектрической приставкой ФЭП-2. Температура образца составляла 4.2 К. Нафталин очищался методом зонной плавки (около 100 зон). Монокристаллы с развитой *ab*-плоскостью выращивались методом сублимации. Использовались образцы толщиной около 5 мкм, что позволило наблюдать ряд слабых полос поглощения. Поляризация падающего света осуществлялась с помощью призмы Глана—Томсона. Волновой вектор света был ориентирован нормально к *ab*-плоскости кристалла.

Полученные спектры представлены на рисунке. Хорошо видно, что спектр состоит из полос трех основных типов: узких, строго поляризованных по *a*-направлению резонансов, узких, но деполаризованных

резонансов, а также широких деполаризованных линий. По мере удаления в высокочастотную область заметна тенденция к увеличению фона.

В литературе, к сожалению, не имеется достаточных для проведения количественного анализа спектра кристалла сведений об интенсивностях вибронных переходов в молекуле нафталина [14]. В основу предлагаемой трактовки были положены такие аргументы. Величина ГТ поправки первого порядка к ФК приближению примерно равна 10 % [21]. Наличие в молекуле нафталина 9 ПС колебаний (ряд вибронных переходов с их участием обладает заметной интенсивностью [14]), а также наличие в кристалле разрешенных переходов на нечетные подуровни с участием НПС колебаний (2 из них нами впервые обнаружены) делают реальной ситуацию, когда интенсивность фононного крыла становится сравнимой и даже превосходит интенсивность О—О перехода. Поскольку свойства полосы  $B_1$ , о которых говорилось выше, не позволяют считать ее компонентой давыдовского дублета, а очень хорошо согласуются с характеристиками ГТ состояний (сюда в первую очередь относятся большая ширина и деполаризация, а также слабая чувствительность к температурным изменениям), нам представляется логичным считать полосу  $B_1$  фононным крылом чисто электронного перехода  $A_{1g}-B_{3u}$ .

Если для оценки интенсивности  $b$ -компоненты давыдовского дублета задаться величиной, близкой к модели ориентированного газа, т. е. считать  $P_{b/a}$  равным 0.25 [10], то становится понятной причина наличия в спектре только одной, поляризованной по  $a$ -направлению компоненты дублета, другая, более слабая, на фоне сильного поглощения не проявляется.

Предложенная трактовка полосы  $B_1$  как фононного крыла, обусловленного ГТ взаимодействием, не противоречит известным экспериментам с растворами дейтеронафталинов Шеки [22], поскольку основные характеристики крыла — его полуширина, положение максимума и т. д. — определяются параметрами зоны, зависящими от концентрации примесных центров.

Аномально большую ширину экситонной зоны, на порядок превышающую вклад от диполь-дипольного взаимодействия, можно объяснить наличием состояний электрического ангармонизма. Задача с учетом этого фактора подробно не рассматривалась, но, используя квадратичные члены в разложении по внутримолекулярным смещениям матричных элементов резонансного взаимодействия, можно показать, что добавка равна

$$\eta_{\epsilon_{\mu}}(q) = \sum_{\nu} \epsilon_{\mu}^{\nu}(q) \sim \sum_{\substack{\alpha\beta \\ \alpha\beta}} M_{0n}^{\alpha\beta} q_{\alpha} q_{\beta}, \quad (15)$$

где  $M_{0n}^{\alpha\beta}$  — вторая производная по нормальной координате от матричных элементов резонансного взаимодействия. Даже в том случае, когда каждая из величин  $\epsilon_{\mu}^{\nu}(q)$  мала, порядка  $1 \text{ см}^{-1}$ , вклад от 48 нормальных колебаний может составить несколько десятков  $\text{см}^{-1}$  и, таким образом, существенно изменить параметры затравочной зоны.

При идентификации состояний ФК типа (основные характеристики представлены в таблице, на рисунке обозначены сплошными стрелками),

Параметры ФК полос в кристалле нафталина (частота,  $\text{см}^{-1}$ )

	Энергия перехода							Симметрия перехода
	кристалл			молекула				
ФК-0	31476	—	—	—	—	—	—	$A_{1g}-B_{3u}$
ФК-1	31860	473	384	-89	473	386	-87	$A_{1g}-B_{3u}b_{1u}$
ФК-2	31920	514	444	-70	514	501	-13	$A_{1g}-B_{3u}a_{1g}$
ФК-3	32185	780	709	-71	780	708	-72	$A_{1g}-B_{3u}b_{1u}$
ФК-4	32228	761	752	-9	761	702	-59	$A_{1g}-B_{3u}a_{1g}$

кроме строгой поляризации линий по а-направлению и корреляции их частотного положения и интенсивности с внутримолекулярными величинами, учитывался и дополнительный аргумент — наличие колебательных повторений с частотами ФК состояний на других реперных линиях спектра. Легко, например, выделяются серии, построенные на  $M$ -полосе  $31\,960\text{ см}^{-1}$  (на рисунке обозначены двойными сплошными стрелками):  $\Gamma\Phi-1 \rightarrow 31\,960 + 384 = 32\,344\text{ см}^{-1}$ ,  $\Gamma\Phi-2 \rightarrow 31\,960 + 444 = 32\,404\text{ см}^{-1}$ ,  $\Gamma\Phi-3 \rightarrow 31\,960 + 709 = 32\,669\text{ см}^{-1}$ ,  $\Gamma\Phi-4 \rightarrow 31\,960 + 752 = 32\,712\text{ см}^{-1}$ . Полоса  $\Gamma\Phi-3$  находится в структурной области — почти резонансно совпадают с ней колебательные повторения состояний ФК-2 и ФК-4 на частотах 752 и  $444\text{ см}^{-1}$  соответственно.

Полоса  $D_1$  также имеет сложную структуру. Наблюдаемый контур является результатом наложения зонных состояний двухчастичного перехода с участием НПС колебания  $b_{1g}$  ( $\omega^0 = 509$ ,  $\omega^f = 436\text{ см}^{-1}$ ) [1, 2], ГТ состояний с участием НПС колебаний  $b_{2g}$  ( $\omega^0 = 620$ ,  $\omega^f = 486\text{ см}^{-1}$ ) и  $b_{3u}$  ( $\omega^0 = 619$ ,  $\omega^f = 593\text{ см}^{-1}$ ), а также колебательных повторений полосы  $B_1$  на частотах ФК-1 и ФК-2. Последнее хорошо выражено и отмечено на рисунке двойной штрихованной стрелкой.

На приведенном участке спектра как по интенсивности, так и по частотному положению очень хорошо вписываются в концепцию ГТ перехода два квазистационарных состояния: ГТК-1 (полоса  $B_2$ ) и ГТК-2 — переход с участием НПС колебаний  $b_{1g}$  ( $\omega^0 = 939$ ,  $\omega^f = 908\text{ см}^{-1}$ ). Интерпретация других линий спектра проведена в [1, 2, 12]. Расшифровка тонких структур нам представляется перспективной на основе учета членов более высоких порядков в ГТ взаимодействии.

Эффект усиления фона по мере продвижения в высокочастотную область поглощения можно объяснить наложением медленно спадающих по интенсивности колебательных повторений фоновых крыльев и других широких полос спектра.

На основе сопоставления экспериментальных данных и вышеприведенных формул мы провели оценку ряда ГТ констант. Так, для состояния ФК-2 линейная константа  $D_n^s \approx 250\text{ см}^{-1}$ , а квадратичная  $D_n^{ss} \approx -55\text{ см}^{-1}$ . Для состояния ФК-4 квадратичная константа  $D_n^{ss}$  порядка  $46\text{ см}^{-1}$ . Таким образом, квадратичная константа близка по величине и совпадает по знаку с частотным сдвигом внутримолекулярного перехода под влиянием кристаллического поля.

#### Список литературы

- [1] Шека Е. Ф. // УФН. 1971. Т. 104. № 4. С. 593—643.
- [2] Броуде В. Л., Рашба Э. И., Шека Е. Ф. Спектроскопия молекулярных экситонов. М.: Энергоиздат, 1981. 248 с.
- [3] Соскин М. С. // Укр. физ. журн. 1960. Т. 5. № 5. С. 707—710.
- [4] Maria H. I. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. N 2. P. 551—554.
- [5] Бродин М. С., Марисова С. В., Прихотько А. Ф. // Экситоны в молекулярных кристаллах. Киев: Наукова думка, 1973. С. 50—83.
- [6] Greer W. I., Rice S. A., Jortner J. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 5667—5682.
- [7] Craig D. P., Walmsley S. H. // Mol. Phys. 1968. N 4. P. 113—124.
- [8] Schlosser D. W., Philpott M. R. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. N 4. P. 1969—1983.
- [9] Rice S. A. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. N 8. P. 2948—2961.
- [10] Крейг Д., Уолмсли С. // Физика и химия твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1967. С. 511—572.
- [11] Остапенко Н. И., Черноморец М. П., Шпак М. Т. // Укр. физ. журн. 1976. Т. 27. № 3. С. 272—276.
- [12] Теревецкая И. П. // Опт. и спектр. 1974. Т. 36. № 3. С. 518—524.
- [13] Рашба Э. И. // ЖЭТФ. 1966. Т. 50. № 4. С. 1064—1080.
- [14] Behlen F. M., McDonald D. B., Sethuraman V., Rice S. A. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. N 12. P. 5685—5693.
- [15] Товстенко В. И. // Преприят ИФ АН УССР № 86/31. Киев, 1986.
- [16] Давыдов А. С., Сериков А. А. // Экситоны в молекулярных кристаллах. Киев: Наукова думка, 1973. С. 3—41.
- [17] Дудкин С. И. Функции Грина в теории поглощения света кристаллами. Киев: Наукова думка, 1983. 176 с.

- [18] Теренецкая И. П., Шека Е. Ф. // Препринт ИФТТ АН СССР. М., 1973.  
[19] Броуде В. Л. // Препринт ИФТТ АН СССР. М., 1969.  
[20] Tokuga Y., Koda T. // J. Lumin. 1979. N 18/19. P. 467—471.  
[21] Франк-Каменецкий М. Д., Лукашин А. В. // УФН. 1975. Т. 116. № 2. С. 193—229.  
[22] Шека Е. Ф. // Опт. и спектр. 1961. Т. 10. № 4—6. С. 684—686.

Институт физики АН УССР  
Киев

Поступило в Редакцию  
15 марта 1988 г.  
В окончательной редакции  
28 октября 1988 г.

---