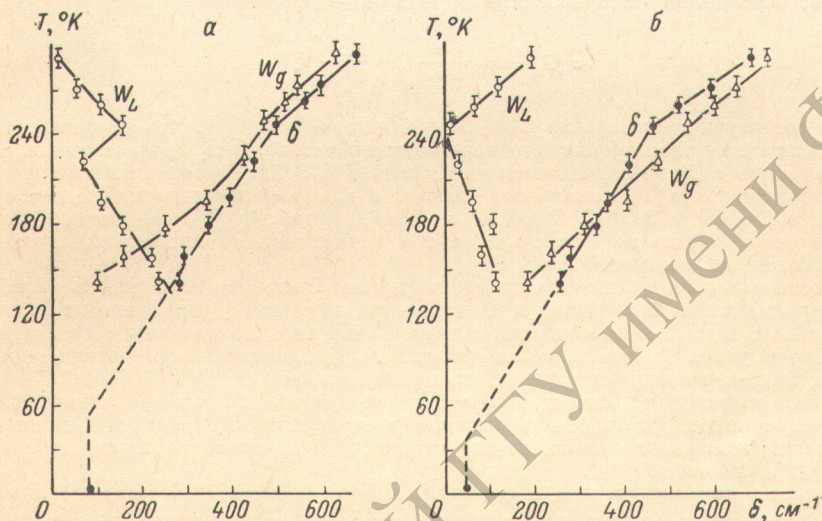


# СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОЙ РАЗУПОРЯДОЧЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО КРИСТАЛЛА ПАРА-БРОМХЛОРБЕНЗОЛА В ОБЛАСТИ НИЖАЙШЕГО СИНГЛЕТ-СИНГЛЕТНОГО ПЕРЕХОДА

А. Я. Корец, В. П. Федоров и А. И. Штайн

В молекулярных кристаллах может возникать ориентационный беспорядок за счет того, что нецентросимметричные молекулы занимают различные ориентации в узлах кристаллической решетки. Изменение ориентации молекул обычно приводит к малым изменениям потенциальной энергии кристалла. В то же время можно ожидать значительных локальных флуктуаций потенциала в узлах кристаллической решетки. Наличие таких флуктуаций, скоррелированных между собой, сказывается на физических свойствах реальных кристаллов. Ориентационный беспорядок в настоящее



Температурная зависимость наблюдаемой полуширины  $\delta$  гауссового  $W_g$  и лорентцового  $W_l$  вкладов для  $b$ -полосы (а) и для  $c$ -полосы (б).

время исследуется различными методами. Проявление же его на параметрах электронных полос поглощения, как нам известно, до сих пор не изучено.

В настоящей работе исследуется температурная зависимость уширения, сдвига максимумов и крутизны длинноволнового края чистоэлектронного перехода  $S_0 \rightarrow S_1$  молекулярного кристалла пара-бромхлорбензола в естественном и поляризованном свете.

Центросимметричный кристалл пара-бромхлорбензола моноклинной призматической системы  $C_{2h}^5$  с двумя молекулами в элементарной ячейке является ориентационно неупорядоченным [1]. Электронные спектры поглощения этого кристалла при  $4^{\circ}\text{K}$  были подробно проанализированы в работе [2]. Нами получены спектры поглощения монокристалла толщиной 1 мкм в температурном интервале  $293 \div 143^{\circ}\text{K}$  на спектрографе ИСП-28. Спектры получены для двух взаимно перпендикулярных поляризацій с  $E||b$  и  $E||c$  ( $b$  и  $c$  — кристаллографические оси).

Обнаружено, что с повышением температуры от  $143$  до  $293^{\circ}\text{K}$  максимумы полос поглощения компонентов давидовского дублета сдвигаются в длинноволновую сторону. При этом давидовское расщепление колеблется в пределах  $15 \div 20 \text{ cm}^{-1}$ ,  $b$ -компонента имеет большую интенсивность, чем  $c$ -компонента спектра поглощения. Контуры полос поглощения при понижении температуры постепенно изменяют асимметрию с отрицательной на положительную. В исследуемом интервале температур сдвиг положения максимумов полос поглощения  $b$ - и  $c$ -компонент спектра носит линейный характер.

Малость давидовского расщепления, которое оценено с погрешностью из-за большой ширины полос, может служить свидетельством незначительной ширины экситонных зон в пара-бромхлорбензоле. Из качественной оценки асимметрии полос поглощения следует, что экситон-фононное взаимодействие в пара-бромхлорбензоле при понижении температуры уменьшается.



Температурная зависимость наблюдаемой полуширины  $\delta(T)$  экситонных полос поглощения показана на рисунке. Из рисунка видно, что прямолинейный ход уширения при  $T \approx 247^\circ \text{ К}$  испытывает излом, которого не было обнаружено для полос поглощения пара-дихлор- и дибромбензолов [3], изоморфных пара-бромхлорбензолу. Такое изменение в характере температурной зависимости полуширин полос поглощения может быть обусловлено упорядочением молекул по ориентациям, отличающимся в различных кристаллографических направлениях. Последнее приводит к флуктуациям потенциала в узлах кристаллической решетки, на которых испытывают рассеяние экситоны. Анализ длинноволнового края полос поглощения показал, что коэффициент поглощения пара-бромхлорбензола, как и в пара-дихлор- и дибромбензолах [4], подчиняется правилу Урбаха

$$K = K_0 \exp \left[ -\frac{\sigma}{kT} (\hbar\omega_0 - \hbar\omega) \right], \quad (1)$$

где  $K_0$  и  $\hbar\omega_0$  — постоянные, а  $\sigma/kT$  характеризует крутизну края полосы поглощения. Для  $K_0$  и  $\omega_0$  получены следующие значения:

$$\text{при } E \parallel \text{ в } K_0 = 3.9 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, \quad \omega_0 = 35580 \text{ см}^{-1},$$

$$\text{при } E \parallel \text{ с } K_0 = 1.27 \cdot 10 \text{ см}^{-1}, \quad \omega_0 = 35416 \text{ см}^{-1}.$$

Известно, что температурная зависимость параметра крутизны описывается формулой, основанной на одноосцилляторной модели,

$$\sigma(T) = \sigma_0 \frac{2kT}{\hbar\omega_\phi} \text{th} \left( \frac{\hbar\omega_\phi}{2kT} \right). \quad (2)$$

В температурном интервале  $143 \div 293^\circ \text{ К}$  получено  $\sigma < 1$ , что свидетельствует о сильной экситон-фононной связи в пара-бромхлорбензоле. В то же время температурная зависимость  $\sigma(T)$  не подчиняется соотношению (2). Для  $c$ -компоненты спектра при  $247^\circ \text{ К}$  зависимость  $\sigma(T)$  испытывает скачок, а для  $b$ -компоненты наблюдается два скачка при  $T \approx 160^\circ$  и  $247^\circ \text{ К}$ . Так как  $\sigma \sim 1/F_{\text{э.ф.}}$ , где  $F_{\text{э.ф.}}$  — константа экситон-фононной связи [4], то не исключено, что в точках излома происходит изменение экситон-фононного взаимодействия.

На основании вышеизложенного можно предполагать, что наличие скачкообразного уширения полос поглощения и их параметра крутизны в определенных температурных точках связано с мгновенным захватом экситонов локальными флуктуациями потенциала в узлах кристаллической решетки, возникающими при ориентационном разупорядочении нецентросимметричных молекул кристалла [4].

С целью выяснения возможной локализации экситонов было произведено разделение симметричного фойгтовского контура, построенного отображением длинноволнового крыла полос поглощения, на лорентцовский и гауссовский по методу авторов работы [6] (точность до 1%).

Как видно из рисунка, полуширины  $W_L$  и  $W_G$  в точке  $247^\circ \text{ К}$  также испытывают скачок. В основном эта точка чувствительна к механизму уширения, связанного с лорентцовским контуром  $W_L$ , за формирование которого ответственны свободные экситоны [6]. На рисунке также видно, что в исследуемом интервале температур преобладают механизмы уширения, приводящие к гауссову контуру, который является свидетельством наличия локализованных экситонов [6]. При понижении температуры вклад механизмов гауссового уширения  $W_G$  уменьшается, а лорентцовского — увеличивается. При более низких температурах следовало ожидать преобладания лорентцовского механизма уширения над гауссовым, что подтверждается экспериментальными данными по уширению  $c$ -компоненты спектра поглощения пара-бромхлорбензола авторов работы [2]. Неодинаковое поведение лорентцовского вклада в уширение  $b$ - и  $c$ -компонент спектра поглощения, вероятно, обусловлено неодинаковой ориентационной упорядоченностью монокристалла пара-бромхлорбензола в этих направлениях.

Рассматривая уширение экситонных полос поглощения с точки зрения флуктуации энергии локализованных и свободных экситонов [6], из температурной зависимости их полуширин можно сделать заключение о том, что уширение полос в основном обусловлено флуктуациями энергий локализованных экситонов. Можно определить, согласно работе [6], усредненную амплитуду флуктуации потенциала кристаллической решетки, которая связана с полушириной гауссового контура зависимостью

$$W_G^2 = D^2 2 \ln 2 \quad (3)$$

Взяв полуширину  $c$ -полосы при  $T = 247^\circ \text{ К}$ , когда лорентцовский вклад в уширение равен нулю, для  $D$  получим значение, равное 0.052 эв.

Таким образом, изучение изменения параметров электронных полос поглощения с температурой в молекулярных кристаллах с ориентационным беспорядком позволяет получить информацию о проявлении их структурных особенностей, о величине флуктуаций потенциала в узлах кристаллической решетки и о наличии локализованных возбуждений в кристалле.



- [1] А. И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы. Изд. «Наука», М., 1971.  
 [2] Г. В. Климушева, Р. В. Яремко. Опт. и спектр., 31, 243, 1971; 32, 616, 1972.  
 [3] А. И. Бутакова. Дипломная работа, КГУ. Красноярск, 1972.  
 [4] Y. Toyozawa. Progr. Theor. Phys., 20, 53, 1958.  
 [5] E. E. Whiting. JQSRT, 8, 1379, 1968.  
 [6] H. Sumi, Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Japan, 31, 342, 1971; H. Sumi, J. Phys. Soc. Japan, 32, 616, 1972.

Поступило в Редакцию 3 июля 1973 г.

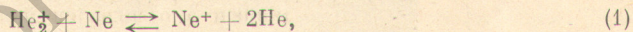
УДК 537.525

## НАБЛЮДЕНИЕ ДИССОЦИАТИВНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ИОНА ГЕЛИЯ В РАННЕМ ПОСЛЕСВЕЧЕНИИ РАЗРЯДА

В. С. Егоров, А. А. Пастор, В. В. Самохвалов и А. А. Соловьев

Электрический разряд в гелии при средних давлениях (несколько мм рт. ст. и выше) приводит к возникновению положительно заряженных частиц различного сорта ( $\text{He}^+$ ,  $\text{He}_2^+$  и т. д.). В момент окончания разряда может происходить электрон-ионная рекомбинация этих частиц в объеме плазмы, сопровождающаяся, вообще говоря, испусканием атомарного линейчатого спектра гелия, возникает рекомбинационное послесвечение. Представляет интерес выяснить, какие линии атомарного спектра в послесвечении гелия соответствуют процессу объемной рекомбинации молекулярного иона  $\text{He}^+$ . Этот интерес тем более оправдан, что в настоящее время нет единого мнения даже по вопросу о том, в каких условиях можно обнаружить диссоциативную рекомбинацию этой частицы (см., например, [1]).

Поставленную задачу можно решить, если, с одной стороны, селективным образом изменять величину концентраций различных заряженных частиц гелия в плазме газового разряда, следить при этом за относительным изменением величины этих концентраций, а, с другой стороны, одновременно регистрировать изменение характера рекомбинационного послесвечения спектральных линий атома гелия. Заметим, что именно такого рода методика была применена нами ранее для получения сведений о диссоциативной рекомбинации молекулярного иона неона  $\text{Ne}_2^+$  [2]. В качестве метода селективного воздействия на концентрацию  $\text{He}_2^+$  в разряде мы воспользовались ионно-молекулярной реакцией последнего с неоном



идущей с большой эффективностью при тепловых энергиях сталкивающихся частиц (константа скорости реакции  $1.5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$  [3]). В то же время при таких энергиях относительного движения атомарный ион гелия  $\text{He}^+$  с неоном практически не взаимодействует.

В наших экспериментах производилось сравнение послесвечения разряда в чистом гелии с послесвечением разряда в смеси гелий—неон. При этом, чтобы существенно не изменять условия возбуждения гелия в смеси по сравнению со случаем чистого газа, количество неона в смеси составляло менее 1% от количества гелия (парциальное давление последнего в смеси составляло 3–4 мм рт. ст.). Цилиндрическая разрядная трубка имела в длину 20 см и внутренний диаметр 2 см. Разряд в газе возбуждался от специального импульсного генератора. Во время разряда через газ проходил импульс тока амплитудой 15–20 а и длительностью 5 мксек. Регистрация свечения разряда происходила по стандартной схеме подобного рода измерений, включавшей в себя монохроматор с дифракционной решеткой, фотоумножитель и импульсный двухлучевой осциллограф С1-7.

Наблюдения за изменениями относительной величины концентраций атомарных и молекулярных ионов гелия в разряде при добавлении малых количеств неона производились с помощью установки для диагностики плазмы по массам заряженных частиц, использующей квадруполярный масс-спектрометр. Ионы вытягивались из прианодных частей разряда, условия возбуждения газа в которых близки к условиям возбуждения газа в положительном столбе. Регистрируемые масс-спектры являлись усредненными по времени, в течение которого длился разряд и ранняя стадия распада плазмы. Подробное описание использованной нами масс-спектрометрической установки дано в работе [4]. Проведенные эксперименты определенно указывают на существование корре-