

СПЕКТР ДВУХФОТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

В. Н. Генкин и М. С. Кутай

Изучаются спектры двухфотонного поглощения молекулярных кристаллов. Спектр описывается с помощью мнимой части тензора кросс-восприимчивости 4-го ранга $\chi_{abba}(\omega, \omega, -\omega)$, определяемой только свойствами кристалла. Обсуждаются поляризационные свойства и форма линии переходов в первую полосу поглощения бензола и нафталина.

1. Спектры двухфотонного поглощения (СДП) органических молекул и кристаллов интенсивно исследуются экспериментально [1]. На примере молекул антрацена показано, что двухфотонные переходы имеют электронно-колебательную природу [2, 3]. Это позволило рассмотреть в основных чертах поляризационные и частотные свойства СДП [4]. СДП молекулярных кристаллов близки к спектрам соответствующих молекул, однако могут иметь ряд особенностей. Выявление этих особенностей и является целью настоящей работы.

2. СДП в кристаллах удобно описывать с помощью мнимой части тензоров кросс-восприимчивости [4] ¹

$$\chi_{abba}^{(2)}(\omega_a, \omega_b) = \frac{1}{4\pi^2 V \hbar^2} \int_S \frac{ds}{|\nabla_{\mathbf{k}} \omega_{21}(\mathbf{k})|} |M_{21}^{ab}(\omega_a, \omega_b)|^2, \quad (1)$$

где ω_a и ω_b — частоты фотонов, поглощаемых при двухфотонном переходе между зонами 1 и 2, $\omega_{21}(\mathbf{k})$ — частота межзонного перехода, $\hbar \mathbf{k}$ — квазиимпульс,

$$M_{21}^{ab}(\mathbf{k}) = e^2 \sum_l \left(\frac{\Omega_{2l}^a(\mathbf{k}) \Omega_{1l}^b(\mathbf{k})}{\omega_{21}(\mathbf{k}) - \omega_b} + \frac{\Omega_{2l}^b(\mathbf{k}) \Omega_{1l}^a(\mathbf{k})}{\omega_{21}(\mathbf{k}) - \omega_a} \right) \quad (2)$$

составной матричный элемент [5], ² где $ie\Omega_{2l}^a$ — матричный элемент оператора дипольного момента кристалла, а индексы a или b указывают, что берется проекция на направление поля (для простоты предполагаем, что электрические поля направлены вдоль координатных осей). Интегрирование в (1) ведется по поверхности постоянной энергии S в $\mathbf{k}$ -пространстве, определяемой соотношением

$$\omega_{21}(\mathbf{k}) - \omega_a - \omega_b = 0. \quad (3)$$

Здесь уместно подчеркнуть, что СДП зависит не только от $\omega_a + \omega_b$ (см. (3)), но и от соотношения частот, т. е. представляет собой не кривую,

¹ Иногда говорят о коэффициенте поглощения поля частоты ω_a в присутствии поля частоты ω_b

$$K(\omega_a) = \frac{8\pi^2}{c^2} \frac{\omega_a \omega_b \hbar \chi_{aabb}''(\omega_a, \omega_b) F_b}{[\varepsilon_{aa}(\omega_a) \varepsilon_{bb}(\omega_b)]^{1/2}},$$

где F_b — плотность потока квантов с частотой ω_b .

² В составном матричном элементе не учтены члены, содержащие производные $\partial/\partial k_a$ и $\partial/\partial k_b$, так как в настоящей работе рассмотрены лишь разрешенные электронные и электронно-колебательные линии в СДП.

а двумерную плоскость. Далее, если это не оговорено особо, имеется в виду сечение поверхности плоскостью $\omega_a + \omega_b$.

Часто для молекулярных кристаллов можно считать [6], что ширина электронно-колебательных зон мала по сравнению с характерной частотой внутримолекулярных колебаний. В этом предположении из условия (3) следует, что в СДП, как и при резонансном поглощении, будут появляться вибронные полосы, отличающиеся электронным f - и внутримолекулярным колебательным j -возбуждениями. Таким образом, СДП кристаллов имеют выраженную электронно-колебательную структуру, аналогичную структуре СДП молекул.³

Отличие СДП кристаллов и молекул будет проявляться прежде всего в форме полос, которая в кристалле определяется в основном $\int_s ds |\nabla_k \omega_{21}(k)|^{-1}$, если составной матричный элемент слабо зависит от k .

Задача о СДП молекулярных кристаллов⁴ свелась, таким образом, к отысканию разности собственных значений энергии и составного матричного элемента. Энергетический спектр $\omega_{21}(k)$ молекулярных кристаллов подробно обсуждался в связи с изучением одноквантовых переходов [7, 6].

Вибронные состояния, соответствующие возбуждению экситона f и внутримолекулярных колебаний j , имеют сложную энергетическую структуру, определяемую, в частности, как совместным (связанным) движением электронного и колебательного возбуждения, так и их независимым движением по кристаллу (диссоциированные состояния). Характеристики вибронных состояний существенно зависят от симметрии внутримолекулярных возбуждений j и электронного возбуждения f молекулы. Более подробное их обсуждение отложим до выяснения возможностей их проявления в двухквантовых переходах.

3. Вероятность двухфотонного перехода в то или иное состояние определяется в дипольном приближении составным матричным элементом (2). Составной матричный элемент удобно представить в виде ряда по квазиимпульсу k . Нулевой член разложения, если он не обращается в нуль по соображениям симметрии, существенно больше следующих членов ряда, относительная величина которых порядка отношения ширины экситонной зоны $\Delta \omega_f$ к частоте экситонного перехода ω_f . Это позволяет опустить в большинстве случаев зависимость от k в (2) и выразить составной матричный элемент $M_{a,f,j,k+q}^{a,b}$ между основным $|0\rangle$ и конечным $|f, j, k+q, u\rangle$ состояниями через дипольные моменты отдельных молекул (f — экситонное возбуждение, j — внутримолекулярные колебания, $k+q$ — суммарный квазиимпульс вибронного состояния, u — квантовое число относительного движения фотонов и экситонов).⁵

4. Волновая функция молекулы в адиабатическом приближении [8] имеет вид

$$|fj_f\rangle = \Theta^f(r, R) \varphi^f \dots j_\alpha^f \{R\} \equiv |f\rangle | \dots j_\alpha^f \dots \rangle \quad (4)$$

где r — координата электрона, $\{R\}$ — совокупность координат ядер, $\Theta^f(r, R)$ и $\varphi^f \dots j_\alpha^f \dots (R)$ — волновые функции электрона в состоянии f и нормальных координат ядер j_α^f в этом электронном состоянии. Далее колебания предполагаются гармоническими.

³ Выражения для молекул, соответствующие (1) и (2), следуют из (1) и (2), если заменить $\int_s ds |\nabla_k \omega_{21}|^{-1}$ в (1) на $N \delta(\omega_{21} - \omega_a - \omega_b)$, где N — число молекул, и опустить в (2) зависимость величин от k .

⁴ Эта задача может быть решена методом функции Грина аналогично тому, как это сделано в [7] при построении электронно-колебательных спектров резонансного поглощения.

⁵ В дипольном приближении переходы идут с сохранением квазиимпульса и, не нарушая общности, можно положить $k = -q$.

ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ МОЛЕКУЛЫ

$$d_{f, jf; s, j^s} = \langle j^f | d_{fs}(R) | j^s \rangle, \quad (5)$$

если ограничиться линейными по нормальным координатам Q^α членами разложения, можно записать [4] как

$$d_{f, j^f; s, j^s} = d_{fs}(0) \langle j^f | j^s \rangle + \sum_{\alpha} \lambda_{fs}^{\alpha} \langle j^f | Q^{\alpha} | j^s \rangle, \quad (6)$$

где

$$\lambda_{f_s} = \sum_n \left(\frac{\partial_{x_n}}{\hbar \omega_{x_n}} \left\langle f \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial Q_f^x} \right| n \right\rangle + \frac{\partial_{f_n}}{\hbar \omega_{f_n}} \left\langle n \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial Q_f^x} \right| s \right\rangle \right), \quad (7)$$

а $\hat{H}$ — гамильтониан молекулы.

Как уже отмечалось, наиболее интенсивными оказываются переходы между такими состояниями, где зависимость от k в составном матричном элементе может быть опущена

$$M_{0, f, jf, \lambda, k+q, u}^{ab} = \left[\sum_{a' j' k'} \frac{(d_{k' a' j'}^{2, f})_a (d_{a' j' k'}^{2, f})_b}{\omega_{k' a' j'} - \omega} + \frac{(d_{k' a' j'}^{2, f})_b (d_{a' j' k'}^{2, f})_a}{\omega_{k' a' j'} - \omega} \right] A_{f j f u}^{\lambda}, \quad (8)$$

где

$$A_{ff}^2 = \sum_n \langle f_n | f_n | f^2 | \text{vac} \rangle,$$

λ, λ' — номера давидовских подуровней конечного и промежуточного уровней соответственно, n — номер ячейки, i — номер молекулы в ячейке

$$\langle f_{n_z} f_{m_z} \rangle = \begin{cases} \frac{1}{n_z} \prod_{\substack{n_z = n_z' \\ n_z \neq m_z}} \Theta_{n_z, n_z'}^0 \Theta_{m_z}^0, \\ \Theta_{n_z, n_z'}^0 \frac{1}{\sqrt{n_z}} \prod_{\substack{n_z = m_z}} \Theta_{m_z}^0 \Theta_{m_z}^0. \end{cases} \quad (9)$$

При переходе от (2) к (8) пренебрегалось интегралами перекрытия молекул на разных узлах и использовалась ортонормированность системы (9) в классе собственных функций vibrational возбуждений при фиксированном f .

Первый сомножитель в (8) представляет собой составной матричный элемент двухфотонного перехода в ячейке (подобная величина для отдельной молекулы исследована в [4]), а второй — амплитуду вероятности локализации электронного и колебательного возбуждения на одном узле.

5. Пусть электронные состояния o и f таковы, что произведение их представлений симметрии содержит представление тензора 2-го ранга (разрешенные электронные переходы). Тогда, согласно [4, 7], с точностью до $\omega_f/(\omega_0 - \omega)$ имеем

$$\chi''_{\lambda\alpha\alpha\omega}(\omega, \omega) = \frac{1}{\pi V \hbar^3} \sum_{u, \lambda} \left| \sum_{s, \lambda'} \frac{(d_{0s}^{\lambda'})_a (d_{sf}^{\lambda'})_b}{\omega_{0s}^{\lambda'} - \omega} \right|^2 \langle 0 | f^2 | d_{fs}^2 \rangle^2 (2\omega - \omega_0; f, f, \lambda_0 u). \quad (10)$$

Поскольку интегралы перекрытия $\langle \phi | \hat{F} \rangle$ существенно отличны от нуля лишь для полносимметричных колебаний, то в спектре двухквантовых переходов в рассматриваемом случае будут проявляться вибронные состояния, генетически связанные с полносимметричными колебаниями. Анализ вибронной зоны, обусловленной полносимметричными колебаниями, в общем случае провести не удастся [4, 7]. Для центросимметричных кристаллов рассмотренный случай соответствует переходу между состояниями одинаковой четности, дипольный момент $d_{0,0}$, а вместе с ним и ширина экситонной зоны (с точностью до квадратурного и обменного взаимодействия) обращается в нуль. Взаимодействие между электронными

и колебательными возбуждениями сводится тогда в основном к внутри-молекулярному взаимодействию. СДП описывается в модели совмещенных конфигураций, и в соответствии с (10) он будет состоять из набора узких полос, ширина которых определяется в основном квадрупольным и обменным взаимодействиями обменных молекул, и возможно, молекулярными колебаниями.

Относительная интегральная интенсивность переходов — бесфононного и его повторения с участием m квантов, — как и в молекулах [6], описывается параметром $\gamma^{2m}/m!$, где γ^2 — отношение энергии стоксовых потерь к энергии колебательного кванта. В зависимости от величины γ^2 наиболее интенсивной может быть либо бесфононная линия $\gamma^2 < 2$, либо ее повторение $\gamma^2 > 2$.

Поляризационные свойства двухфотонного перехода полностью определяются симметрией экситонных состояний и сохраняются в пределах электронно-колебательной полосы. Давыдовское расщепление в принятых приближениях отсутствует.

Для оценок величины χ'' положим в (10) $\langle 0 | j' \rangle^2 \approx 1$ и

$$\sum_{u, \lambda} |A|^2 \delta(2\omega - \omega_0; f j f \lambda 0 u) \approx \frac{N}{\Delta\omega},$$

где $\Delta\omega$ — ширина полосы. Если принять типичные значения $d \approx 4$ дебая, $\omega_{0s} \approx 3 \cdot 10^4$ см⁻¹, $N \approx 10^{22}$ см⁻³, $\Delta\omega \approx 50$ см⁻¹, то величина χ''_{aaaa} составит $10^{-9} \div 10^{-10}$ СГСЕ, что соответствует коэффициенту поглощения при плотности потока в 1 Мвт/см² порядка $10^{-1} \div 10^{-2}$ см⁻¹.

Может оказаться, что электронное состояние $|f\rangle$ не удовлетворяет правилам отбора по симметрии, но им удовлетворяет электронно-колебательное состояние $|f j'\rangle$. Эта ситуация представляет особый интерес, поскольку электронно-колебательные полосы такого типа для многих органических кристаллов лежат в удобном для исследования частотном диапазоне. Из общих соображений ясно, что переходы в такие состояния сопровождаются возбуждением несимметричных колебаний, и поскольку для несимметричных колебаний смещение положения равновесия отсутствует [8], то переходы оказываются разрешенными при учете в составном матричном элементе членов линейных по смещениям ядер (разрешенные электронно-колебательные переходы). Проводя анализ, аналогичный сделанному в [4] для составного матричного элемента молекулы, имеем, опуская слагаемые порядка $\omega_j/(\omega_{0s} - \omega)$,

$$\begin{aligned} \chi''_{aaaa}(\omega, \omega) = & \frac{1}{\pi V \hbar^2} \sum_{s, \lambda} \sum_{s', \lambda'} \left[\frac{(d_{0s}^{\lambda'})_a (\lambda_{s, \lambda'}^{\lambda'})_a + (\lambda_{0, s\lambda'}^{\lambda})_a (d_{sf}^{\lambda'})_a}{\omega_0; s\lambda' - \omega} \right] + \\ & + \frac{(d_{fs}^{\lambda})_a}{\omega} \left| (d_{00}^{\lambda})_a - (\lambda_{ff}^{\lambda})_a \right|^2 \langle 0 | Q^2 | 0 \dots 1^{\lambda} \dots 0 \rangle^2 \times \\ & \times \langle 0 \dots 1^{\lambda} \dots 0 | j' \rangle^2 | A_{f j f u}^{\lambda} |^2 \delta(\omega_0; f j f \lambda 0 u - 2\omega). \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь μ — нормальная координата несимметричного колебания. $\langle 0 \dots 1^{\lambda} \dots 0 | j' \rangle$ существенно отличен от нуля, только если

$$|j'\rangle = |0^{\lambda_1} \dots 1^{\lambda_j} \dots n_j^{\lambda_j'} \dots\rangle, \quad (12)$$

где j нумеруют полносимметричные колебания в состоянии f .

Таким образом, как и для молекул [4], в спектре будут представлены в основном вибранные состояния, соответствующие прогрессиям по полносимметрическим колебаниям, причем каждая прогрессия порождается несимметричным колебанием μ .

Специфика кристаллического состояния проявляется в структуре полос двухфотонного поглощения, определяемого взаимодействием экситона и фотона. Для взаимодействия экситона и одного несимметричного колебания, когда взаимодействие носит локальный характер (обу-

словлено сдвигом частот при возбуждении $\Delta\omega_j$), задачу удается решить точно [6, 7].

Используя результаты [7] для структуры СДП головной линии серии (два последних сомножителя (11)), получим

$$\sum_{n,\lambda} |A_{fjfn}^\lambda|^2 \delta(\omega_0; f j \hbar_n - 2\omega) = \text{Im} \frac{G(\omega_0; f j f - 2\omega)}{1 - \Delta\omega_j G(\omega_0; f j f - 2\omega)},$$

где $G(\omega_0; f j f - 2\omega) = (1/N) \sum_{k,\lambda} 1/[2\omega - \nu_0 - \varepsilon_\lambda(k)]$ — функция Грина для свободных экситонов [6], сдвинутая на частоту колебания в основном состоянии ν_0 .

Выражение (12) получено в пренебрежении шириной полосы колебательного возбуждения. Общий анализ правой части этого выражения содержится в [6, 7].

Поэтому здесь только отметим, что в зависимости от соотношения величин $\Delta\omega_j$ и $\Delta\omega$ возможны переходы в одночастичные состояния с δ -образным спектром, соответствующие совместному движению экситона и фотона. Частоты этих состояний удовлетворяют уравнению

$$1 - \Delta\omega_j G(\omega_0; f j f - 2\omega) = 0. \quad (13)$$

Состояния, соответствующие независимому движению экситона и фотона, порождают двухчастичную полосу в СДП, форма которой описывается выражением

$$I_2 \sim \frac{B(\omega)}{[1 - \Delta\omega_j A(\omega) - \Delta\omega_j B(\omega)]^2}, \quad (14)$$

где $A(\omega)$ и $B(\omega)$ — действительная и мнимая части $G(\omega_0; f j f - 2\omega)$ соответственно.

Относительная интегральная интенсивность состояний первого и второго типов

$$\frac{I_1}{I_2} = \left[\frac{\Delta\omega_j^2}{2} \frac{dG}{d\omega} \Big|_{\omega=\frac{\omega_0}{2}} - 1 \right]^{-1}. \quad (15)$$

где $\hbar\omega_0$ — энергия одночастичного состояния.

Что касается интенсивности разрешенных электронно-колебательных переходов, то они по сравнению с (10) имеют относительную величину порядка квадрата отношения амплитуды колебаний ядер к равновесным расстояниям (ω_j/ω_0) .

6. Для иллюстрации рассмотрим СДП кристаллов бензолов и нафталина, обусловленные переходами из основного A_1 в первое возбужденное электронное состояние B_{2u} (для молекул). Структура спектра вибрональной полосы определяется неполносимметричными колебаниями. Для нафталина и бензола она приведена на рис. 1 и 2 соответственно совместно с спектрами [6, 9] одноквантового поглощения. Реперные точки на этих рисунках соответствуют границе двухчастичных полос.

Бензол обладает довольно узкой экситонной зоной $\Delta\omega_j = 30 \text{ см}^{-1}$ на уровне e^{-1} и относительно большими сдвигами $\Delta\omega_j$, значения которых, рассчитанные в [10], приведены в табл. 1. Так же приводятся значения соотношения интенсивностей одночастичных и двухчастичных полос. Естественно, что при $\Delta\omega_j \ll \Delta\omega$ двухквантовые переходы в одночастичные существенно более интенсивны, чем в двухчастичные состояния. Это видно из рис. 3, где приведена форма линий в СДП бензола, рассчитанная согласно [7]. Вертикальные отрезки на рис. 3 соответствуют переходу в одночастичные состояния. Расчет проведен с использованием явного вида функций Грина [6].

Кристалл нафталина имеет более широкую экситонную полосу $\sim 60 \text{ см}^{-1}$ на уровне e^{-1} , однако $\Delta\omega_j$ для неполносимметричных колебаний в молекуле нафталина неизвестны. Исходя из функций плотности состояний

экситонной зоны [11], можно убедиться, что для $-44 \text{ см}^{-1} < \Delta \omega_j < 49 \text{ см}^{-1}$ спектр только двухчастичный с шириной 60 см^{-1} по уровню e^{-1} . Для $\Delta \omega_j$ вне этого интервала наряду с двухчастичным появляются два пика одночастичного поглощения, которые сливаются в один на границах интервала. По мере удаления $\Delta \omega_j$ от границ интервала пики одночастичного

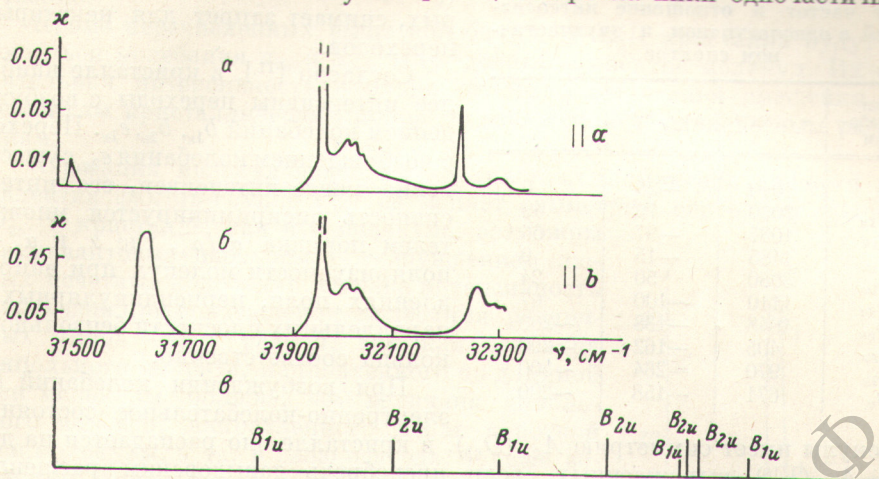


Рис. 1. Спектры поглощения кристалла нафталина.

а — линейное поглощение, поляризация падающего света параллельна а; б — линейное поглощение, поляризация падающего света параллельна б; в — длинноволновая граница линий двухфотонного поглощения.

поглощения расходятся. Один из них стремится к значению 95 или 67 см^{-1} . Дальнейший рост $|\Delta \omega_j|$ приводит к появлению пика вне полосы двухчастичного поглощения. Для примера на рис. 4 приведен вид спектра нафталина при смещениях $\Delta \omega_j = 20$ и -80 см^{-1} .

Здесь уместно отметить, что реальная форма спектров может корректироваться за счет межмолекулярных фонов, которые не принимались

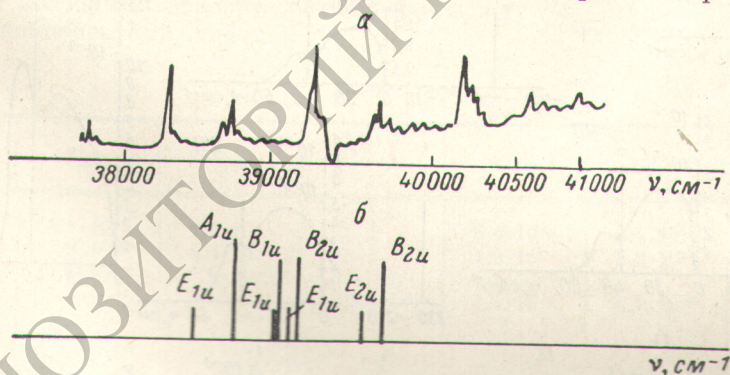


Рис. 2. Спектры поглощения кристалла бензола.

а — линейное поглощение, поляризация падающего света параллельна I компоненте [9]; б — длинноволновая граница линий двухфотонного поглощения.

во внимание при расчетах. Отметим также, что отдельные полосы в спектре могут перекрываться (например, e_{1u} - и b_{1u} -колебания в бензоле вблизи 1020 и 3060 см^{-1}), усложняя тем самым его структуру.

7. Поляризационные свойства СДП кристаллов исследованы в [12] на основе теории симметрии. Однако для молекулярных кристаллов удобнее исходить из свойств симметрии отдельных молекул, так как это позволяет выразить поляризационные свойства СДП через меньшее число неопределенных параметров.

Для бензола объединение молекул в кристалл приводит к снижению симметрии с D_{2h} до C_{2h} (решетка приближенно описывается федоровской группой V_h^{18}); это, во-первых, снимает вырождение колебаний типа e (расщепление $\sim 10 \text{ см}^{-1}$) и, во-вторых, снимает запрет для некоторых переходов.

Таблица 1

Типы колебаний в бензоле, их частоты, сдвиг частот и отношение интенсивностей в одночастичном и двухчастичном спектре

Тип колебания	$\omega_j, \text{см}^{-1}$	$\Delta\omega_j, \text{см}^{-1}$	I_1/I_2
b_{1u}	1010	-25	0.72
b_{1u}	3060	70	49
e_{1u}	1037	-97	66
e_{1u}	1485	-15	0
e_{1u}	3080	50	24
b_{2u}	1110	-100	67
b_{2u}	1648	-138	~ 200
e_{2u}	405	-162	~ 200
e_{2u}	970	-264	~ 500
a_u	671	-158	~ 200

Согласно [11], в кристалле наиболее интенсивны переходы с возбуждением колебаний b_{1u} , b_{2u} , e_{1u} . Переход с возбуждением колебания e_{2u} существенно менее интенсивен, его интенсивность дискриминируется множителем порядка $\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$, где $\alpha_{\perp}$ и $\alpha_{\parallel}$ — поляризуемости молекул при направлениях поля, перпендикулярных и параллельных плоскости бензольного кольца соответственно.

При возбуждении колебаний b_{1u} электронно-колебательное состояние молекулы имеет симметрию A_{2g} (D_{6h}), в кристалле оно распадается на два $B_{1g} + A_{2g}$ (V_h^{18}) вырожденных, если пренебречь давидовским расщепле-

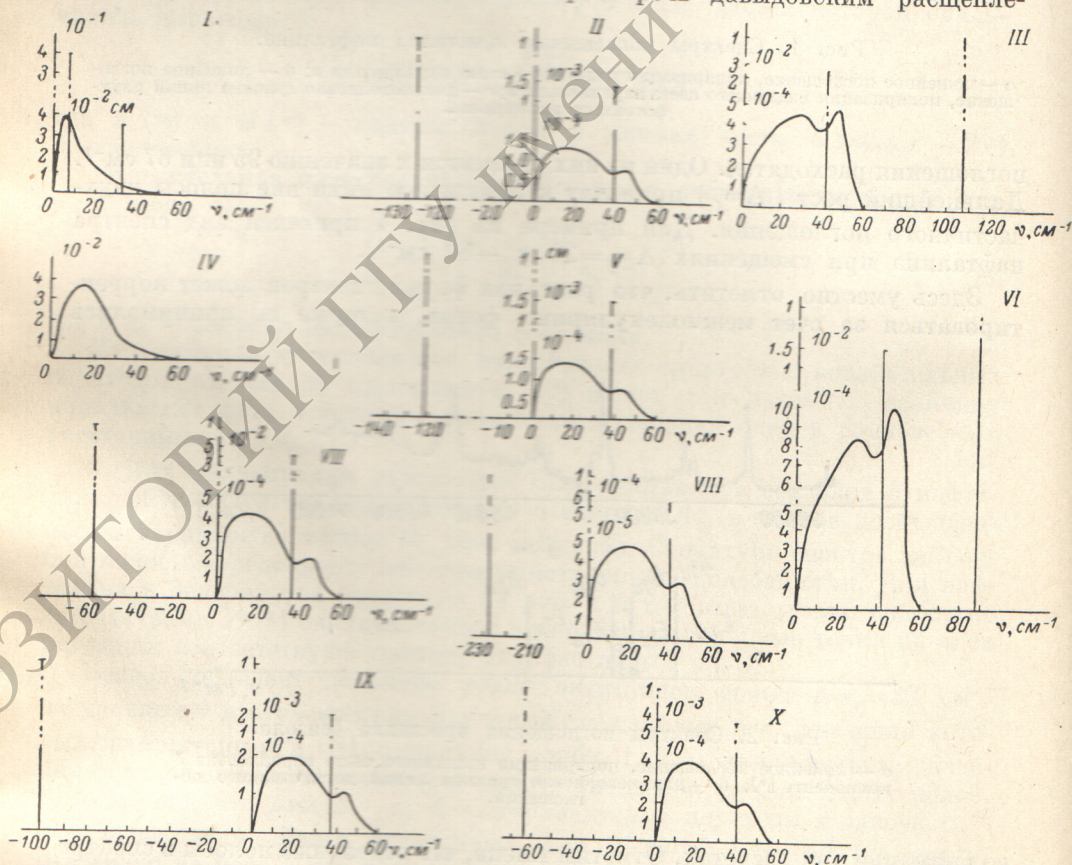


Рис. 3. Профили линий в спектре двухфотонного поглощения кристалла бензола. $\Delta\omega_j, \text{см}^{-1}$: I — -25, II — -162, III — 70, IV — -15, V — -158, VI — 50, VII — -97, VIII — -264, IX — -138, X — -100.

нием. Отличны от нуля компоненты тензора χ''_{aabb} (для B_{1g}) и χ''_{ccbb} (для A_{2g}). Эти компоненты относятся друг к другу, как $\sin^2 40^\circ : \cos^2 40^\circ$.

Возбуждение колебаний b_{2u} молекул соответствует кристаллическому состоянию $A_{1g} + B_{2g}$, компоненты тензора χ''_{aaaa} , χ''_{cccc} , χ''_{bbbb} (для A_{1g}) и χ''_{aacc}

(для B_{2g}) относятся друг к другу как $\cos^4 40^\circ : \sin^4 40^\circ : 1 : \sin^2 40^\circ \cos^2 40^\circ$. Молекулярные колебания e_{1u} и e_{2u} расщепляются кристаллическим полем (расщепление Бете) на состояния $A_{1g} + B_{2g}$ и $B_{1g} + A_{2g}$. Поляризационные свойства СДП здесь такие же, как и при колебаниях b_{2u} и b_{1u} соответственно.

Кроме перечисленных выше колебаний, в СДП кристалла будут проявляться колебания a_{1u} и a_{2u} , запрещенные в спектре молекул. Их относительная интенсивность порядка квадрата отношения смещения ядер молекулы кристаллическим полем по отношению к равновесным расстояниям.

Агрегация молекул нафталина в кристалл (симметрия решетки эквивалентна фактор-группе C_{2h}) не меняет симметрию свободной молекулы D_{2h} . В кристалле, как и в молекуле, возможны двухквантовые переходы с возбуждением любых нечетных колебаний. Однако интенсивность переходов при возбуждении колебания различных типов будет разной, так как величина дипольного момента, направленного по длинной оси молекулы, больше, чем величина дипольного момента, направленного вдоль короткой оси молекулы, а та, в свою очередь, больше величины дипольного момента, направленного перпендикулярно плоскости молекулы. Поэтому полосы в СДП можно расположить в порядке убывания их интенсивности с участием колебания $b_{2u} \rightarrow b_{1u} \rightarrow a_u \rightarrow b_{3u}$. При выводе не учитывается изменение энергетического знаменателя для промежуточных состояний различной симметрии. Независимо от симметрии возбуждаемого колебания отличны от нуля компоненты тензора χ''_{bbbb} , χ''_{aaaa} , $\chi''_{c'c'c'c'}$, $\chi''_{aac'c'}$ (переход в кристаллическое состояние A_g), а также χ''_{bbba} , $\chi''_{bbc'c'}$ (для кристаллического состояния B_g). От симметрии колебания зависит соотношение между этими компонентами (табл. 2).

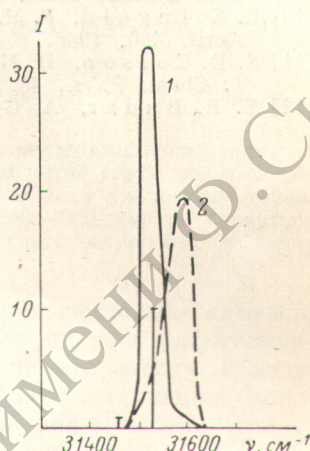


Рис. 4. Профили линий в спектре двухфотонного поглощения кристалла нафталина.

$\Delta\omega_j$, см^{-1} : 1 — 80, 2 — 20.

Таблица 2

	χ''_{bbbb}	χ''_{aaaa}	$\chi''_{c'c'c'c'}$	χ''_{aabb}	$\chi''_{aac'c'}$	$\chi''_{bbc'c'}$
b_{2u}	$4.1 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-1}$	1	$3.4 \cdot 10^{-1}$	$6.4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$
b_{1u}	$3.3 \cdot 10^{-2}$	$4.4 \cdot 10^{-1}$	1	$1.9 \cdot 10^{-1}$	$5.8 \cdot 10^{-1}$	$3.3 \cdot 10^{-1}$
a_u	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-1}$	$6.4 \cdot 10^{-1}$	$4.8 \cdot 10^{-2}$	1	$1 \cdot 10^{-1}$
b_{3u}	$3.9 \cdot 10^{-1}$	1	$2.5 \cdot 10^{-1}$	$1.4 \cdot 10^{-1}$	$5.7 \cdot 10^{-2}$	$3.2 \cdot 10^{-1}$

8. В заключение кратко остановимся на свойствах сечения поверхности χ''_{aabb} плоскостью $\omega_a + \omega_b = c$. Из вида составного матричного элемента следует, что на рассматриваемой кривой возможны особенности типа полюса второго порядка, когда одна из частот ω_i близка к частоте разрешенного одноквантового перехода. Возрастание интенсивности соответствует квадрату добротности линий одноквантовых переходов $(\omega_i/\Delta\omega_j)^2$. Форма линии поглощения в силу резонанса определяется в отличие от всех рассмотренных выше ситуаций не только структурой конечного состояния, но и законом дисперсии резонансной промежуточной зоны. Отметим также, что давидовское расщепление приводит к резкой поляризационной зависимости СДП, поскольку при фиксированных частотах в резонансе может быть лишь одна из давидовских компонент перехода.

Авторы благодарят А. П. Александрова за полезные обсуждения.

Литература

- [1] В. И. Бредихин, М. Д. Галанин, В. Н. Генкин. Усп. физ. наук, 110, 3, 1973.
- [2] А. П. Александров, В. И. Бредихин, В. Н. Генкин. Письма в ЖЭТФ, 10, 185, 1969.
- [3] B. Honig, J. Jortner, A. Shöke. J. Chem. Phys., 46, 2714, 1967.
- [4] А. П. Александров, В. И. Бредихин, В. Н. Генкин. ЖЭТФ, 60, 2001, 1971.
- [5] V. N. Genkin. Phys. Stat. Sol., 55, K85, 1973.
- [6] Е. Ф. Шека. Усп. физ. наук, 104, 593, 1971.
- [7] Э. И. Рашба. ЖЭТФ, 50, 1064, 1966; 54, 542, 1968.
- [8] Г. Герцберг. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. Изд. «Мир», М., 1969.
- [9] В. Л. Броуде, Г. В. Климушева, А. Ф. Прихотько, Е. Ф. Шека, Л. П. Яценко. Спектры поглощения молекулярных кристаллов. Изд. «Наукова думка», Киев, 1972.
- [10] C. K. Ingold, F. M. Carforth, H. G. Poole. J. Chem. Soc. (London), April, 406, 1948.
- [11] S. D. Colson, D. M. Hansen, R. Kopelman, G. W. Robinson. J. Chem. Phys., 48, 2215, 1968.
- [12] T. R. Bader, A. Gold. Phys. Rev., 171, 997, 1968.

Поступило в Редакцию 4 сентября 1973 г.