

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ЭКСИТОНОВ В НАФТАЛИНЕ

В. И. Сугаков

Проводится сопоставление теории и эксперимента для локальных экситонных состояний, возникающих в нафталине при внедрении в кристалл примесей, энергия возбуждения которых значительно отличается от энергии возбуждения экситонной зоны кристалла. Возбуждение в таких состояниях локализуется только на молекулах кристалла в некоторой окрестности примеси. Используются три величины, определенные экспериментально в работе [3] для примесей тинафтена, индола и бензофурана в нафталине: положение электронной полосы, даваемой локальным экситоном, поляризационное отношение для этой полосы и положение электронно-колебательной полосы, соответствующей локальному возбуждению. В предположении, что молекула примеси изменяет распределение уровней только одной молекулы кристалла, теория указанных выше физических величин содержит два параметра. Таким образом, удалось определить параметры теории и проверить законность модели локального центра. Совпадение теории и эксперимента хорошее. Определено изменение энергии молекул нафталина, деформированных примесями.

В работах [1-3] проведено экспериментальное исследование локальных экситонных состояний в нафталине и бензоле. Такие состояния возникают при внедрении в кристалл примесей, энергия возбуждения которых значительно отличается от энергии возбуждения экситонной зоны кристалла, но благодаря действию потенциала примеси от экситонной зоны отщепляются дискретные уровни. Возбуждение в указанных состояниях локализуется лишь на молекулах растворителя. На это указывает тот экспериментальный факт, что в электронно-колебательных спектрах локальных экситонов проявляются колебания молекул кристалла и отсутствуют колебания молекул примеси. Теория рассматриваемых явлений разрабатывалась в работах [4-6]. Сравнение теории и эксперимента позволяет выяснить вопрос о модели локального центра, определить параметры локального центра и высказать некоторые данные о структуре экситонной зоны. В настоящей работе такое сопоставление проведено для локальных состояний, возникающих в кристалле нафталина при внедрении в него тинафтена, индола и бензофурана [3]. Подобие молекул растворителя и растворенного вещества позволяет считать, что искажение кристаллической решетки вблизи примесной молекулы незначительно. Кроме того, можно полагать, что примесь деформирует одну молекулу нафталина, ближайшую к заместителю в вершине пятичленного кольца примеси. Последнее предположение оправдывается тем, что в электронно-колебательных спектрах, соответствующих локальному уровню, для одного внутримолекулярного колебания наблюдается одна полоса. Если бы искажалось несколько молекул, то должно было бы наблюдаться несколько полос, соответствующих всем искаженным молекулам.

Пусть примесная молекула имеет координаты $O\alpha_0$, деформированная молекула — $n_1\alpha_1$. Предположим, что под действием потенциала примеси энергия возбуждения деформированной молекулы изменилась на величину Δ . В пренебрежении искажением кристаллической решетки ($\delta H_{n'n'} = 0$) и при учете искажения лишь одной молекулы ($\Delta_n = \Delta \delta_{nn_1} \delta_{\alpha\alpha_1}$) условие

для определения положения уровней локальных экситонов (формулы (21) и (13) работы [4]) принимает следующий вид:

$$\frac{1}{\Delta} = G_0(E_x) - \frac{G_1^2(E_x)}{G_0(E_x)}, \quad (1)$$

где E_x — энергия локального уровня,

$$G_0(E_x) = \frac{1}{N} \sum_{\mu, \mathbf{k}} \frac{a_{\alpha}^{\mu, \mathbf{k}*} a_{\alpha}^{\mu, \mathbf{k}}}{E_x - E_{\mu}(\mathbf{k})}, \quad (2)$$

$$G_1(E_x) = \frac{1}{N} \sum_{\mu, \mathbf{k}} \frac{a_{\alpha_1}^{\mu, \mathbf{k}*} a_{\alpha_0}^{\mu, \mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}_{1\alpha_1})}{E_x - E_{\mu}(\mathbf{k})}, \quad (3)$$

μ — номер экситонной зоны, $E_{\mu}(\mathbf{k})$ — закон дисперсии для экситонов, $a_{\alpha}^{\mu, \mathbf{k}}$ — коэффициенты преобразования экситонной волновой функции от координатного представления к импульсному.

Для определения электронно-колебательных спектров локальных экситонов воспользуемся теорией вибронных спектров Рашба [7, 8]. Поскольку ширина фоновой ветви, соответствующей внутримолекулярным колебаниям, значительно уже ширины экситонной зоны, можно считать, что в электронно-колебательном состоянии колебание локализовано на искаженной молекуле, а электронное возбуждение может перемещаться в некоторой окрестности. При этом энергия кристалла в случае, когда возбуждение находится на деформированной молекуле, отличается от энергии кристалла, когда возбуждение находится на других молекулах, на величину $\Delta + \Delta_v$, где Δ_v — изменение энергии колебания молекулы в возбужденном состоянии по сравнению с энергией колебания молекулы, находящейся в основном состоянии (для колебания молекулы нафталина с частотой 509 см^{-1} $\Delta_v = -76 \text{ см}^{-1}$ [8]). Таким образом, задача об определении положения уровня локального экситона электронно-колебательной полосы сводится к уже решенной задаче определения уровня локального экситона при введении неактивной примеси: возбуждение не может находиться на примесной молекуле, а когда оно находится на деформированной молекуле, его энергия изменяется на величину $\Delta + \Delta_v$. Поэтому энергетическое положение электронно-колебательной полосы должно удовлетворять условию типа уравнения (1)

$$\frac{1}{\Delta + \Delta_v} = G_0(E_{\mu'} - E_0) - \frac{G_1^2(E_{\mu'} - E_0)}{G_0(E_{\mu'} - E_0)}, \quad (4)$$

где $E_{\mu'}$ — положение уровня энергии электронно-колебательного состояния локального экситона, E_0 — энергия колебания невозбужденной молекулы. В нафталине величина $E_{\mu'} - E_0$ отличается от энергии экситонной зоны на величину, превышающую ширину экситонной зоны. В этом случае из формул (2) и (3) можно получить, что функции G_0 и G_1 имеют следующее асимптотическое поведение: $G_0(E) \sim (E - E_0^0)^{-1}$, $G_1(E) \sim M(E - E_0^0)^{-2}$, где E_0^0 — положение электронного уровня в кристалле, матричный элемент резонансного взаимодействия между ближайшими молекулами. Из этих соотношений видно, что функция G_1 убывает с увеличением $E - E_0^0$ значительно быстрее, чем G_0 . Поэтому в формуле (4), в которую входит квадрат малой величины, мы будем пренебрегать последним слагаемым

$$\frac{1}{\Delta + \Delta_v} \approx G_0(E_{\mu'} - E_0). \quad (5)$$

Полученные конечные результаты дают спад величины G_1 с увеличением $(E - E_0^0)$, достаточный для обоснования такого приближения.

Значение функции $G_0(E)$ может быть определено из сравнения экспериментальных данных по спектрам нафталина в дейтерозамещенных нафта-

лина [9, 10] и теоретического условия для положения этих полос из работы [11]

$$\frac{1}{\Delta_0} = G_0(E_{\Delta_0}), \quad (6)$$

где Δ_0 — изменение терма молекулы при дейтерировании, E_{Δ_0} — положение примесного уровня для данного значения Δ_0 .

Положение электронно-колебательной полосы нафталина в дейтерозамещенных нафталина находится из следующего условия [7, 8]:

$$\frac{1}{\Delta + \Delta_v} = G(E_{\mu'} - E_0). \quad (7)$$

Пользуясь данными работ [9, 10], по формулам (6) и (7) можно определить $G_0(E)$ для нескольких точек, а затем графически найти $G_0(E_{\Delta})$ при значениях E_{Δ} , соответствующих положению уровня локального экситона и его электронно-колебательного повторения. Пользуясь полученными таким образом значениями G_0 , из формулы (5), в которой Δ_v — величина известная, можно определить изменение энергии возбуждения молекулы при внедрении примеси (Δ), а затем из соотношения (1) находится функция $G_1(E_{\Delta})$. Полученные таким образом результаты с использованием экспериментальных результатов работы [3] представлены в таблице.

Таблица значений Δ и $\frac{G_1}{G_0}$, определенных в данной работе

| Примесь | $E_a - E_{\Delta}$ | $\frac{1}{G_0(E_{\Delta})}$ | Δ | $\frac{G_1(E_{\Delta})}{G_0(E_{\Delta})}$ | $P_{\text{а.лок.}}^{\text{в.эксп.}}$ | $P_{\text{а.лок.}}^{\text{в.теор.}}$ |
|------------|--------------------|-----------------------------|----------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Тионафтен | 31 | -92 | -97 | 0.23 | 1.5 | 1.9 |
| Индол | 14 | -62 | -72 | 0.37 | 0.5 | 0.4 |
| Бензофуран | 5 | -40 | -56 | 0.55 | 0.05 | 0.015 |

Примечание. $E_a - E_{\Delta}$ — расстояние дна экситонной зоны от локального уровня, Δ — изменение энергии возбуждения молекулы нафталина, находящейся под действием потенциала примеси. $P_{\text{а.лок.}}^{\text{в.теор.}}$ и $P_{\text{а.лок.}}^{\text{в.эксп.}}$ — соответственно теоретическое и экспериментальное значения поляризационного отношения локальных полос в нафталине.

Поглощение света локальными экситонами изучалось в работах [4, 6]. При приближении уровня локального экситона к дну экситонной зоны интенсивность поглощения света увеличивается и при расстояниях от дна зоны, значительно меньших ширины зоны, становится не зависящей от модели примесного центра [4] и количественно совпадает с интенсивностью поглощения дейтерозамещенными примесями [11]. Однако поляризационное отношение может зависеть от модели примесного центра, поскольку для одной из компонент, входящих в поляризационное соотношение («затухающей»), не удовлетворяется условие близости положения уровня и зоны с соответствующей этой компоненте поляризацией. Мы используем выражение для поляризационного соотношения [6] для проверки правильности полученных значений Δ и $G_1(E_{\Delta})$. При распространении электромагнитных волн перпендикулярно плоскости av кристалла нафталина поляризационное отношение описывается следующей формулой:

$$P_{\text{а.лок.}}^b = P_a^b \frac{(E_a - E_{\Delta})^2}{(E_b - E_{\Delta})^2} \frac{\left(1 - \frac{G_1}{G_0}\right)^2}{\left(1 + \frac{G_1}{G_0}\right)^2}, \quad (8)$$

R_a^b — поляризационное отношение экситонных полос (для нафталина $R_a^b \approx 160$ [12]).

Формула (8) не содержит дополнительных параметров к уже определенным и, таким образом, может служить для проверки модели центра и теории, описывающей центр. Результаты теоретических расчетов и экспериментальных данных [3] для поляризационного отношения представлены в таблице. Совпадение теории и эксперимента хорошее для локальных экситонов в нафталине с примесью тионафтена и индола. Расхождение для случая бензофурана в нафталине может объясняться экспериментальными трудностями измерения поляризационных отношений для уровней, очень близких к экситонной полосе ($E_a - E_x \sim 5 \text{ см}^{-1}$).

Пользуясь полученными результатами, можно объяснить данные работы [1] по исследованию люминесценции кристалла нафталина с примесью тионафтена. Кроме полосы с $E_a - E_x = 31 \text{ см}^{-1}$, наблюдаемой в поглощении, там обнаружена серия с начальной полосой с $E_a - E_x = 120 \text{ см}^{-1}$. Тот факт, что эта полоса наблюдается при больших концентрациях тионафтена, позволяет сделать предположение, что она связана с излучением молекулы нафталина, искаженной двумя молекулами тионафтена. Поскольку смещение терма молекулы под действием потенциала примеси значительно меньше расстояния между уровнями молекулы, можно считать, что потенциалы от двух примесей будут складываться аддитивно. Для таким образом деформированной молекулы нафталина, согласно таблице, изменение уровня возбуждения равно $2\Delta = 194 \text{ см}^{-1}$. Поскольку смещение терма в данном случае большая величина, соответствующее ему положение уровня энергии находится по формуле (5), где $\Delta + \Delta_x \rightarrow 2\Delta$. Пользуясь данными о $G_0(E)$ из спектров нафталина в дейтеронафталине, найдем энергию локального уровня, образованного двумя примесями $E_a - E_x = 125 \text{ см}^{-1}$. Эта величина хорошо согласуется с экспериментально определенным положением полосы (120 см^{-1}).

В заключение автор выражает благодарность М. Т. Шпаку и Н. И. Остапенко за предоставление экспериментальных данных до их опубликования.

Литература

- [1] М. Т. Шпак, Н. И. Остапенко. Опт. и спектр., сб. 1, «Люминесценция», 110, 1963.
- [2] N. I. Ostapenko, M. T. Shpak. Phys. Stat. Sol., 31, 531, 1969.
- [3] N. I. Ostapenko, M. T. Shpak. Phys. Stat. Sol., 36, 515, 1969.
- [4] В. И. Сугаков. Опт. и спектр., 21, 574, 1966.
- [5] O. P. Craig, M. R. Philpott. Proc. Roy. Soc., A293, 213, 1966.
- [6] И. С. Осадько. ФТТ, 11, 441, 1969.
- [7] Э. И. Рашба. ЖЭТФ, 50, 1064, 1966; 54, 542, 1968.
- [8] V. L. Broude, E. I. Rashba, E. F. Sheka. Phys. Stat. Sol., 19, 395, 1967.
- [9] В. Л. Броуде, Э. И. Рашба, Е. Ф. Шека. ДАН СССР, 139, 1085, 1961.
- [10] Е. Ф. Шека. Опт. и спектр., 27, 51, 1964.
- [11] Э. И. Рашба. Опт. и спектр., 2, 568, 1957; ФТТ, 4, 3301, 1962.
- [12] А. Ф. Прихотько, М. С. Соскин. Опт. и спектр., 12, 101, 1962.

Поступило в Редакцию 11 сентября 1969 г.