

## ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ ЭКСИТОННЫХ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ В КРИСТАЛЛЕ НАФТАЛИНА С ПРИМЕСЯМИ

В. В. Рязанов и В. И. Сугаков

Рассчитывается форма деполяризованной полосы (А-полосы в  $b$ -компоненте спектра) нафталина с дейтерозамещенными примесями и гетероциклическими примесями тионафтенем, индолом и бензофураном. При расчетах используются данные о плотности экситонных состояний в нафталине, полученные в работе [6]. Анализируются свойства деполяризованной полосы в зависимости от параметров примеси.

Присутствие примесей в кристаллах приводит к изменению правил отбора по импульсу и по поляризации при поглощении света экситонами. Это обуславливает изменение формы и деполяризации экситонных полос поглощения. Качественно явление деполяризации можно представить так: в окрестности примеси возбуждение локализуется с разной вероятностью на молекулах, находящихся в неэквивалентных положениях, и поэтому результирующий дипольный момент перехода в экситонное состояние имеет отличные от нуля составляющие на все кристаллические оси. В данной работе рассчитывается деполяризация экситонных полос нафталина — исследуется форма экситонных полос в той компоненте спектра, в которой на данной частоте в чистом кристалле поглощение отсутствует. Теория рассматриваемого явления разрабатывалась в работах [1-3]. Из них, в частности, следует, что в кристаллах с двумя молекулами в элементарной ячейке более деполяризованными должны быть те полосы давидовского дублета, которые менее интенсивны в чистом кристалле. В нафталине  $B$ -полоса значительно интенсивнее  $A$ -полосы. Поэтому мы рассмотрим более интенсивное явление — деполяризацию  $A$ -полосы, т. е. форму  $A$ -полосы в  $b$ -компоненте спектра.

Пусть свет с частотой  $\omega$  распространяется вдоль оси  $c^* = [a, b]$  кристалла нафталина. В линейном приближении по концентрации примеси в работах [1, 3] для показателя поглощения света  $s$  в  $b$ -компоненте в области расположения  $A$ -полосы получено следующее выражение:

$$s_b(\omega) = \delta_b \frac{\epsilon_b''(\omega) N_1}{[h(\omega - \omega_b) - N_1 \epsilon_b'(\omega)]^2 + N_1^2 \epsilon_b''^2(\omega)}, \quad (1)$$

где

$$\delta_b = \frac{2\pi P_b^2 \sin^2 \vartheta_b}{n_b(\omega) \nu_0}, \quad (2)$$

$\omega_b$  — частота возбуждения дна  $B$ -зоны,  $N_1$  — концентрация примеси (отношение примесных молекул к числу узлов кристалла),  $P_b$  — дипольный момент перехода кристалла из основного состояния в  $B$ -зону,  $\vartheta_b$  — угол между осью  $c^*$  и направлением  $P_b$ ,  $n_b(\omega)$  — показатель преломления света в  $b$ -компоненте (в окрестности  $A$ -полосы его можно считать постоянным). Функции  $\epsilon_b'(\omega)$  и  $\epsilon_b''(\omega)$  определяют соответственно сдвиг и затухание, вызванное рассеянием экситонов на примесях. Их величина зависит от модели примесного центра и будет приведена ниже для конкретных случаев.

1. Дейтерозамещенные примеси. Пусть молекулы кристалла отличаются от молекул примеси замещением нескольких протонов дейтерием. В этом случае для функций  $\epsilon'_b(\omega)$  и  $\epsilon''_b(\omega)$  в работе [1] получено следующее выражение:

$$\epsilon'_b(\omega) = \frac{\frac{1}{\Delta_0} - G'_0(\omega)}{\left[\frac{1}{\Delta_0} - G'_0(\omega)\right]^2 + G_0''^2(\omega)}, \quad (3)$$

$$\epsilon''_b(\omega) = \frac{G_0''\left[\omega - \frac{N_1}{\hbar} \epsilon'_b(\omega)\right]}{\left[\frac{1}{\Delta_0} - G'_0(\omega)\right]^2 + G_0''^2(\omega)}, \quad (4)$$

где

$$G'_0(\omega) = \frac{v_0}{2(2\pi)^3} \sum_{\mu=1}^2 \int \frac{dk}{\hbar\omega - \epsilon_{\mu}(k)}, \quad (5)$$

$$G''_0(\omega) = \frac{v_0}{16\pi^2} \sum_{\mu=1}^2 \int dk \delta[\hbar\omega - \epsilon_{\mu}(k)], \quad (6)$$

$\Delta_0$  — разность между электронными уровнями примесной молекулы и молекулы растворителя,  $\epsilon_{\mu}(k)$  — закон дисперсии  $\mu$ -й экситонной зоны,  $v_0$  — объем элементарной ячейки.

Из соотношений (3)–(6) видно, что форма деполяризованной полосы зависит от структуры экситонной зоны. Однако значение функций  $G'_0(\omega)$  и  $G''_0(\omega)$  можно найти, не зная закона дисперсии, из независимых экспериментов. Так, например, функция  $G''_0(\omega)$  с точностью до множителя  $\pi$  равна плотности состояний в экситонной зоне. Плотность состояний можно определить по методу, предложенному Рашба [4], из формы электронно-колебательных полос. Функция  $G'_0(\omega)$  в свою очередь связана с  $G''_0(\omega)$  соотношением

$$G'_0(\omega) = \frac{1}{\pi} \int \frac{G''_0(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega'. \quad (7)$$

Таким способом плотность состояний в экситонной зоне определялась в работах [5, 6]. В дальнейшем при конкретных расчетах мы воспользуемся значениями  $G'_0(\omega)$  и  $G''_0(\omega)$  из работы [6], а значениями  $\Delta_0$  из работы [7].

На рис. 1 приведена зависимость показателя поглощения для А-полосы в b-компоненте дейтеронафталинов с примесями нафталина, на рис. 2 — нафталина с примесями дейтеронафталинов. В первом случае примесные уровни расположены ниже экситонной зоны (их положение указано на рисунке вертикальными прямыми), во втором случае — выше экситонной зоны.

2. Примеси гетероциклических молекул. Молекулы гетероциклов по сравнению с молекулами нафталина вместо группы С—Н содержат гетероатом. Частоты возбуждения таких молекул

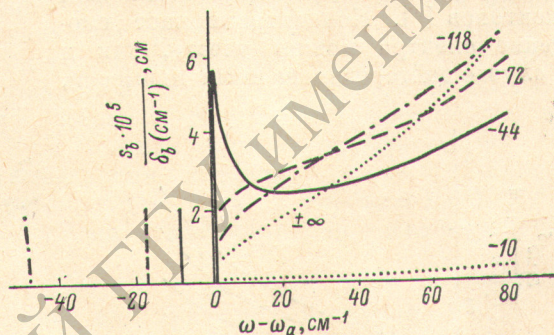


Рис. 1. Зависимость показателя поглощения света в b-компоненте спектра дейтеронафталинов, содержащих примесь нафталина.

Сплошная кривая соответствует кристаллу  $dd_4$  ( $\Delta_0 = -44 \text{ см}^{-1}$ ), штрихпунктирная —  $d_4$  ( $\Delta_0 = -118 \text{ см}^{-1}$ ), штриховая —  $\beta d_4$  ( $\Delta_0 = -72 \text{ см}^{-1}$ ). Соответствующими вертикальными прямыми в левой части рисунка указаны положения (но не интенсивности) локальных уровней, создаваемых в данном кристалле нафталином. Концентрация примеси 1%.

значительно отстоят от собственных частот кристалла нафталина. Однако примесь искажает соседнюю к гетероатому молекулу нафталина настолько, что от зоны отщепляются локальные уровни [8]. Экспериментально локальные экситоны в нафталине с примесями тионафта, индола и бензофурана исследовались в работе [9].

Как следует из работы [3], в данном случае показатель поглощения в деполаризованной полосе определяется формулой (1), в которой следует положить

$$\epsilon_b(\omega) = \epsilon'_b(\omega) - i\epsilon''_b(\omega) = \frac{1}{\frac{1}{\Delta} - G_0(\omega) + \frac{G_1^2(\omega)}{G_0(\omega)}} - \frac{1}{G_0(\omega)}, \quad (8)$$

где

$$G_1(\omega) = \frac{v_0}{2(2\pi)^3} \sum_{\mu} (-1)^{\mu} \int \frac{\exp\left[i \frac{\mathbf{k}(\mathbf{a} + \mathbf{b})}{2}\right]}{\hbar\omega - \epsilon_{\mu}(\mathbf{k})} d\mathbf{k}, \quad (9)$$

$\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  — базисные векторы элементарной ячейки,  $\Delta$  — изменение энергии молекулы нафталина, ближайшей к примеси, по сравнению с энергией возбуждения молекул, удаленных от примеси. Для примесей тионафта, индола и бензофурана эта величина найдена в работе [10] из анализа электронно-колебательных спектров локальных экситонов [9]. Концентрационное смещение спектра можно учесть, как и в случае дейтерозамещенных примесей,

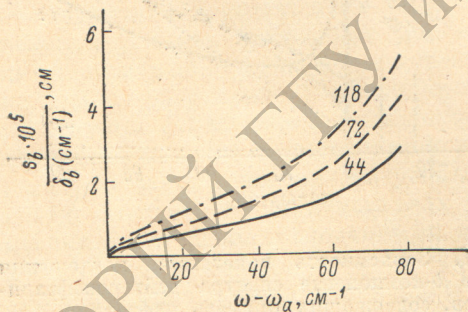


Рис. 2. Зависимость показателя поглощения света в  $b$ -компоненте спектра нафталина, содержащего примеси  $ad_4$  (сплошная кривая),  $\beta d_4$  (штриховая кривая),  $d_8$  (штрихпунктирная кривая). Концентрация примеси 1%.

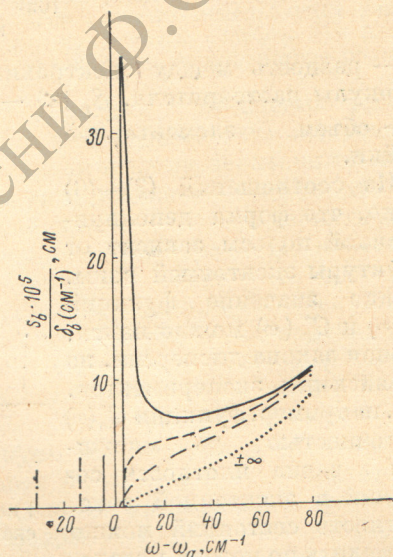


Рис. 3. Зависимость показателя поглощения света в  $b$ -компоненте спектра нафталина с примесью тионафта (штрихпунктирная кривая,  $\Delta = -97 \text{ cm}^{-1}$ ), индола (штриховая кривая,  $\Delta = -72 \text{ cm}^{-1}$ ) и бензофурана (сплошная кривая,  $\Delta = -56 \text{ cm}^{-1}$ ).

Вертикальными линиями обозначены положения уровней локальных экситонов для данных примесей. Концентрация примеси 1%.

положив в формуле (8)  $\epsilon''_b(\omega - \frac{N_1}{\hbar} \epsilon')$  вместо  $\epsilon''_b(\omega)$ .

В случае гетероциклических примесей по сравнению с дейтерозамещенными появляется новый параметр  $G_1(\omega)$ . При простом законе дисперсии  $G_1(\omega)$  можно связать с  $G_0(\omega)$ . Анализ плотности состояний в экситонной зоне показывает [11], что главный вклад в закон дисперсии нижней синглетной зоны нафталина дают матричные элементы  $M$  резонансного взаимодействия между ближайшими молекулами, находящимися в неэквивалентных положениях. В этом случае [12]

$$\frac{G_1(\omega)}{G_0(\omega)} = \frac{\hbar\omega - \hbar\omega_a - 4M - \frac{1}{G_a(\omega)}}{4M}, \quad (10)$$

где  $M = 20 \text{ cm}^{-1}$ .

Если учесть соотношение (10), то для расчета деполяризации полос достаточно данных о  $G'_0(\omega)$  и  $G''_0(\omega)$  из работы [6].

Результаты расчетов для примесей тионафта, индола и бензофурана приведены на рис. 3 при  $N_1=10^{-2}$ .

3. О б с у ж д е н и е. Качественно зависимости величины эффекта деполяризации от  $\Delta$  ( $\Delta_0$ ) для дейтерозамещенных примесей и гетероциклических совпадают. При  $\Delta \rightarrow 0$  эффект отсутствует. При малых значениях  $\Delta$  (по сравнению с шириной зоны), когда примесная молекула почти не отличается от молекул растворителя, эффект незначителен. С увеличением  $\Delta$  ( $\Delta_0$ ) появляются резонансные эффекты. Из рис. 1, 3 видно, что в области вблизи дна зоны наблюдается сильная деполяризация, если смесь создает локальный уровень, близкий ко дну зоны. Это объясняется тем, что при наличии мелкого уровня рассеяние на примесях экситонов с малыми значениями волновых векторов  $k$  значительно возрастает, что приводит к увеличению поглощения в области дна зоны. Однако для областей, несколько удаленных от дна зоны, когда возбуждаются экситоны с большими  $k$ , деполяризация сильнее для тех примесей, у которых больше  $\Delta$  ( $\Delta_0$ ). И, наконец, с ростом  $\Delta$  наступает насыщение: если параметр  $\Delta$  намного превышает ширину экситонной зоны, эффект становится независимым от  $\Delta$ . В этом случае экситоны рассеиваются на примеси как на идеально твердом теле.

Гетероциклические примеси приводят к более существенному эффекту, чем дейтерозамещенные. Это объясняется тем, что в случае гетероциклических примесей в эффект деполяризации дают вклад и примесная молекула и молекула нафталина, искаженная примесью. В случае дейтерозамещенных примесей деполяризацию обуславливают только молекулы примеси. Значительная высота пика для нафталина с бензофураном объясняется присутствием в системе в данном случае мелкого уровня, очень близкого ко дну зоны ( $\omega_a - \omega \sim 5 \text{ см}^{-1}$ ). Аналогичный (но меньший по величине) пик появляется при внедрении нафталина в  $\alpha d_4$ -нафталин, когда также имеется мелкий уровень, отстоящий от дна зоны на  $8 \text{ см}^{-1}$ . На опыте такие узкие пики могут уширяться благодаря экситон-фононному взаимодействию.

При рассмотренных концентрациях примеси (1%) сдвиг экситонных полос незначителен. Он максимален для примеси бензофурана в нафталине ( $3 \text{ см}^{-1}$ ). Во всех прочих случаях сдвиг А-полосы  $\leq 1 \text{ см}^{-1}$ . Абсолютное значение  $s_b$  зависит от силы осциллятора экситонного перехода в нафталине. Если положить  $f=10^{-3}$ ,  $n_b=1.5$ , то  $\delta_b=1.3 \text{ см}^{-1}$  и для примеси бензофурана в области максимальной деполяризации А-полосы нафталина получим  $s_b=4 \cdot 10^{-4}$ , коэффициент поглощения при этом равен  $k=2 \omega s_b/c=160 \text{ см}^{-1}$ . Для изучения эффекта нужно проводить исследования на толстых кристаллах.

На экспериментальное наблюдение деполяризации экситонных полос указывалось в работе [13] для нафталина с дейтерозамещенными примесями, в работе [9] для нафталина с гетероциклическими примесями и в работе [14] в кристалле бензола с гетероциклическими примесями.

В заключение авторы выражают благодарность Н. В. Рабинькиной, Э. И. Рашба и Е. Ф. Шека за предоставление подробных данных о плотности состояний в экситонной зоне нафталина.

#### Литература

- [1] В. И. Сугаков. ФТТ, 10, 2995, 1968.
- [2] В.-Sh. Sommer, J. Jortner. J. Chem. Phys., 50, 187, 1969.
- [3] В. И. Сугаков. ФТТ, 12, 216, 1970.
- [4] Э. И. Рашба. ФТТ, 5, 1041, 1963.
- [5] S. D. Colson, D. M. Hanson, R. Korelman, G. W. Robinson. J. Chem. Phys., 48, 2215, 1968.
- [6] Н. В. Рабинькина, Э. И. Рашба, Е. Ф. Шека. ФТТ, 12, 3569, 1970.
- [7] Е. Ф. Шека. ФТТ, 12, 1167, 1970.

- [8] В. И. Сугаков. Опт. и спектр., 21, 574, 1966.  
[9] N. I. Ostarenko, M. T. Shpak. Phys. Stat. Sol., 36, 515, 1969.  
[10] В. И. Сугаков. Опт. и спектр., 28, 695, 1970.  
[11] D. M. Hanson, R. Korelman, G. W. Robinson. J. Chem. Phys.,  
51, 212, 1969.  
[12] N. I. Ostarenko, V. I. Sugakov, M. T. Shpak. Phys. Stat. Sol.,  
(в печати).  
[13] В. Л. Броуде, Э. И. Рашба, Е. Ф. Шека. ДАН СССР, 139, 1085, 1961.  
[14] N. I. Ostarenko, M. T. Shpak. Phys. Stat. Sol., 31, 531, 1969.

Поступило в Редакцию 2 февраля 1971 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скоринь