

## ЛОКАЛЬНЫЕ БИЭКСИТОНЫ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

А. И. Ошипко и В. И. Суяков

Исследованы локальные состояния в молекулярных кристаллах, индуцируемые возбужденной примесью. Такие состояния, когда вблизи возбужденного примесного центра из-за изменения потенциала окружающих молекул локализуется другое возбуждение, названы локальными биэкситами. Найден спектр энергии, волновые функции и поляризационное отношение полос локального биэксита. Численный расчет спектра и поляризационного отношения проведен для кристалла дейтеронафталина с примесью нафталина. Рассмотрен безызлучательный распад локального биэксита.

### Введение

В последнее время возрос интерес к исследованию спектров молекулярных кристаллов с помощью интенсивных источников света, которые дают возможность создавать высокую заселенность возбужденных состояний. При этом возникает вопрос о характере взаимодействия между квазичастицами, например между экситами. Это взаимодействие определяет процессы рассеяния экситонов друг на друге, экситонную аннигиляцию, возможность связывания двух экситонов в биэкситон и другие эффекты. Для выяснения параметров взаимодействия может оказаться полезным исследование примесных кристаллов. Например, параметры зонной структуры некоторых чистых кристаллов удалось найти именно благодаря изучению свойств кристаллов с примесями [1-3].

В настоящей работе изучается возможность локализации двух молекулярных возбуждений (биэксита) вблизи одной примеси в молекулярных кристаллах.

### Постановка задачи и общая теория

Исследуем критерии возникновения и энергетические уровни биэксита, локализованного вблизи примеси, при следующих условиях.

Возбуждения, образующие экситон, принадлежат к разного типа электронным возбуждениям молекул кристалла. Например, одно возбуждение может быть синглетным, а второе триплетным. Образование таких состояний более вероятно, чем синглет-синглетных биэкситонов, поскольку триплетные состояния долгоживущие. С другой стороны, в оптических переходах они будут значительно интенсивнее, чем триплет-триплетные биэкситоны.

Будем предполагать, что триплетное возбуждение локализовано на примесной молекуле. Это справедливо, когда триплетный уровень примеси удален от триплетной экситонной зоны кристалла на расстояние, значительно превышающее ширину зоны. Поскольку триплетные зоны узкие, это условие обычно выполняется. Высказанное предположение позволяет избавиться от использования неизвестных параметров зонной структуры триплетных экситонов.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Связанные состояния двух разных квазичастиц в условиях, когда движением одной из них в первом приближении можно пренебречь, на примере кристаллического

Расположенные в окрестности примеси молекулы находятся под иным потенциалом, если примесь возбуждена. Это приводит к иному спектру локальных уровней кристалла при возбужденной примеси по сравнению со спектром локальных уровней при невозбужденной примеси. В то же время молекулу, находящуюся в триплетном состоянии, можно рассматривать как дефект кристалла по отношению к маложивущим синглетным состояниям. Спектр локальных уровней вблизи дефекта рассматривался в работе [4]. Мы воспользуемся результатами этой работы, применив их к данной задаче.

Пусть примесь находится в ячейке с координатой  $O$  и номером  $\alpha_0$ . Обозначим через  $a_{n\alpha}$  амплитуду вероятности синглетного возбуждения находиться на молекуле с номером  $\alpha$  в ячейке  $n$ . Тогда, согласно формуле (12) работы [4],

$$a_{n\alpha} = \sum_{n'\alpha'} \left( G_{n\alpha n'\alpha'} - \frac{G_{n\alpha 0\alpha_0} G_{0\alpha_0 n'\alpha'}}{G_{0\alpha_0 0\alpha_0}} \right) \lambda_{n'\alpha'} a_{n'\alpha'}, \quad (1)$$

где

$$G_{n\alpha n'\alpha'} = \sum_{\mu k} \frac{a_{n\alpha}^{\mu k*} a_{n'\alpha'}^{\mu k}}{\varepsilon - \varepsilon_{\mu k}^s},$$

$\varepsilon_{\mu k}^s$  — закон дисперсии синглетной зоны идеального кристалла,  $a_{n\alpha}^{\mu k}$  — коэффициенты преобразования волновой функции экситонов от узельного представления к импульсному.

В данной задаче  $a_{n\alpha}$  представляет амплитуду вероятности возбуждения синглетного состояния молекулы  $n\alpha$  при условии, что примесная молекула возбуждена в триплетное состояние;  $\varepsilon$  — энергия указанного состояния.

Решение системы уравнений (1) может быть проведено для конкретных случаев. Мы будем считать, что примесная молекула подобна молекулам кристалла (искажение, вносимое примесью, считается симметричным) и ее возбужденное состояние не вырождено. Параметр  $\lambda_{n\alpha}$  представляет искажение диагональных матричных элементов гамильтониана идеального кристалла из-за внедрения возбужденной примеси. Взаимодействие, определяющее искажение, является короткодействующим и, кроме того, в таких кристаллах как нафталин, антрацен взаимодействие между молекулами наиболее существенно в плоскости  $ab$  кристалла. Поэтому в сумме (1) ограничимся суммированием по шести ближайшим соседям: четыре из которых расположены в неэквивалентных положениях по отношению к примеси, а две в направлении оси  $b$  кристалла. Взаимное расположение примеси и искаженных молекул в плоскости  $ab$  кристалла показаны на рис. 1.

Введем обозначения

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{\frac{a+b}{2}} &= \lambda_{\frac{a-b}{2}} = \lambda_{-\frac{a+b}{2}} = \lambda_{-\frac{a-b}{2}} = \lambda_1, \\ \lambda_b &= \lambda_{-b} = \lambda_2. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Все прочие значения  $\lambda_{n\alpha}$  считаем равными нулю.

При указанных предположениях, приравнявая определитель системы (1) к нулю, получим следующие уравнения для определения энергии биэкситона, локализованного вблизи возбужденной примеси.

$$G_{0\alpha 0\alpha} + G_{0\alpha a} - G_{0\alpha b} - G_{0\alpha a+b} = \frac{1}{\lambda_1}, \quad (3)$$

$$G_{0\alpha 0\alpha} - G_{0\alpha a} - G_{0\alpha b} + G_{0\alpha a+b} = \frac{1}{\lambda_1} \quad (4)$$

водорода рассматривались в [10]. Подобная ситуация имеет место также при рассмотрении вибронных спектров молекулярных кристаллов с примесями [11], где не учитывалось движение внутримолекулярных колебания, поскольку ширина зоны внутримолекулярных колебаний намного меньше ширины зоны синглетных экситонов.

$$G_{0\alpha 0\alpha} - G_{0\alpha a} + G_{0\alpha b} - G_{0\alpha a+b} - \frac{2 \left( G_{0\alpha \frac{a+b}{2}} - G_{0\alpha \frac{a+3b}{2}} \right)^2}{G_{0\alpha 0\alpha} - G_{0\alpha 2b} - \frac{1}{\lambda_2}} = \frac{1}{\lambda_1}, \quad (5)$$

$$G_{0\alpha 0\alpha} + G_{0\alpha a} + G_{0\alpha b} + G_{0\alpha a+b} - \frac{4G^2_{0\alpha \frac{a+b}{2}}}{G_{0\alpha 0\alpha}} - \frac{2 \left( G_{0\alpha \frac{a+b}{2}} + G_{0\alpha \frac{a+3b}{2}} - \frac{2G_{0\alpha \frac{a+b}{2}} G_{0\alpha b}}{G_{0\alpha 0\alpha}} \right)}{G_{0\alpha 0\alpha} + G_{0\alpha 2b} - 2 \frac{G^2_{0\alpha b}}{G_{0\alpha 0\alpha}} - \frac{1}{\lambda_2}} = \frac{1}{\lambda_1}. \quad (6)$$

Наборы коэффициентов волновых функций, соответствующие состояниям с энергией из (3) ÷ (6), представлены в таблице.

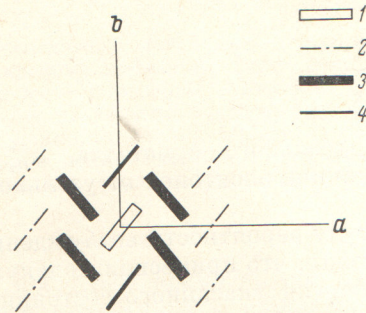


Рис. 1. Расположение примеси и возмущенных молекул в  $ab$ -плоскости кристалла.

1 — примесная молекула, 2 — невозмущенные молекулы кристалла, 3 и 4 — молекулы возмущенные примесью с параметрами искажения  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  соответственно.

Уравнение для определения энергии	$\frac{a+b}{2}$		$\frac{a+b}{2}$		$\frac{a+b}{2}$	
	$\frac{a-b}{2}$	$\frac{a+b}{2}$	$\frac{a-b}{2}$	$\frac{a+b}{2}$	$\frac{a-b}{2}$	$\frac{a+b}{2}$
(3)	1	-1	-1	0	0	0
(4)	-1	1	-1	0	0	0
(5)	-1	-1	1	$-\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \beta$	$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \beta$	$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \beta$
(6)	1	1	1	$-\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \beta'$	$-\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \beta$	$-\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \beta$

Через  $\beta$  и  $\beta'$  в таблице обозначены величины:

$$\beta = \frac{G_{0\alpha 0\alpha} - G_{0\alpha a} + G_{0\alpha b} - G_{0\alpha a+b} - \frac{1}{\lambda_1}}{G_{0\alpha \frac{a+3b}{2}} - G_{0\alpha \frac{a+b}{2}}}, \quad (7)$$

$$\beta' = \frac{G_{0\alpha 0\alpha} + G_{0\alpha a} + G_{0\alpha b} + G_{0\alpha a+b} - \frac{4G^2_{0\alpha \frac{a+b}{2}}}{G_{0\alpha 0\alpha}} - \frac{1}{\lambda_1}}{2G_{0\alpha \frac{a+b}{2}} \frac{G_{0\alpha b}}{G_{0\alpha 0\alpha}} - \frac{G_{0\alpha \frac{a+b}{2}} + G_{0\alpha \frac{a+3b}{2}}}{G_{0\alpha 0\alpha}}}. \quad (8)$$

Уравнения (5) и (6) определяют по два значения энергии, соответственно  $\beta$ ,  $\beta'$  также принимают два значения.

Коэффициенты  $a_{n\alpha}$  с  $n\alpha$ , не указанными в таблице, находятся по соотношениям (1).  $a_{\frac{a+b}{2}}$  определяется из условия нормировки.

Исследуем некоторые предельные случаи полученных уравнений. При  $\lambda_2=0$  (если ограничиться только взаимодействием ближайших молекул) уравнения (5), (6) переходят соответственно в следующие:

$$G_{0\alpha 0\alpha} - G_{0\alpha a} + G_{0\alpha b} - G_{0\alpha a+b} = \frac{1}{\lambda_1}, \quad (9)$$

$$G_{0\alpha 0\alpha} + G_{0\alpha a} + G_{0\alpha b} + G_{0\alpha a+b} - \frac{4G^2_{0\alpha \frac{a+b}{2}}}{G_{0\alpha 0\alpha}} = \frac{1}{\lambda_1}. \quad (10)$$

Эти уравнения вместе с (3) и (4) дают спектр локальных состояний в случае, когда искажаются четыре молекулы, находящиеся в неэквивалентном положении по отношению к примеси. При значениях  $\lambda_1, \lambda_2$ , намного превышающих энергию резонансного взаимодействия, возбуждение локализуется только на искаженных молекулах и весь спектр энергии локальных состояний определяется взаимодействием между ними.

Рассмотрим излучательный распад биэкситона, локализованного вблизи примеси. Наиболее вероятным является процесс, когда высвечивание происходит с синглетного уровня, а примесь остается возбужденной в триплетном состоянии. Дипольный момент перехода в этом случае определяется следующей формулой:

$$P_{ST \rightarrow OT} = \sum_{n\alpha} a_{n\alpha} p_{\alpha}^S, \quad (11)$$

где  $p_{\alpha}^S$  — дипольный момент перехода молекулы, находящейся в положении  $\alpha$ , из основного состояния в синглетное.

Из решений для  $a_{n\alpha}$  следует, что дипольно разрешенными будут переходы только в два состояния, энергия которых определяется из уравнения (6). Переходы во все другие локальные состояния дипольно запрещены.

Используя (1) и данные из таблицы, для поляризационного отношения будем иметь

$$P_{a_{ST \rightarrow OT}^b} = \frac{|p_b^S|^2 \left( \frac{\varepsilon - \varepsilon_a^S}{\varepsilon - \varepsilon_b^S} \right)^2}{|p_a^S|^2 \left( \frac{\varepsilon - \varepsilon_a^S}{\varepsilon - \varepsilon_b^S} \right)^2} \left[ \frac{2 \left( 1 - \frac{G_{0\alpha} a+b}{G_{0\alpha} 0\alpha} \right) - \left( 1 - \frac{G_{0\alpha} b}{G_{0\alpha} 0\alpha} \right) \beta'}{2 \left( 1 + \frac{G_{0\alpha} a+b}{G_{0\alpha} 0\alpha} \right) + \left( 1 - \frac{G_{0\alpha} b}{G_{0\alpha} 0\alpha} \right) \beta'} \right]^2, \quad (12)$$

где  $\varepsilon$  определяется из (6).

Для далеких от дна зоны уровней, когда  $G_{0\alpha} 0\alpha \gg G_{0\alpha} n\alpha$ , поляризационное отношение будет таким же, как и для примесных полос в случае изотопического замещения [5].

### Вычисление энергии локального биэкситона в кристалле нафталина

Применим полученные результаты к кристаллу нафталина. Пусть молекулы кристалла состоят из полностью дейтерированных молекул нафталина, а примесью служат молекулы нафталина. В этом случае молекулы примеси имеют симметрию молекул кристалла, а триплетный уровень заместителя удален от дна зоны триплетных экситонов на расстояние  $100 \text{ см}^{-1}$  [6]. Ширина экситонной зоны в нафталине порядка десяти обратных сантиметров [7]. Таким образом, можно полагать, что триплетное возбуждение локализуется на примеси и выполняются критерии теории, приведенной в предыдущем разделе.

Мы рассмотрим спектр синглетного экситона, локализованного вблизи центра, находящегося в триплетном состоянии. Определение спектра локализованного биэкситона и коэффициентов волновых функций связано с необходимостью расчета функций Грина, фигурирующих в (3)–(8). Для диагональной функции Грина  $G_{0\alpha} 0\alpha$  можно воспользоваться данными из работы [8], где значения этой функции получены из спектров нафталина в дейтеронафталине. Недиagonальные функции Грина, которые меньше по величине, чем  $G_{0\alpha} 0\alpha$ , можно найти, воспользовавшись приближенным законом дисперсии в синглетной зоне, учитывающим лишь взаимодействие между ближайшими соседями в неэквивалентных положениях. При таком допущении относительно структуры зоны функции Грина, входящие в дисперсионные уравнения, вычисляются непосредственно и равны

$$\left. \begin{aligned}
 G_{\alpha 0 \frac{a+b}{2}} &= \frac{2K(k^2) - \pi}{4M\pi}; \quad G_{0\alpha a} = G_{0\alpha b} = \frac{K(k^2)(2 - k^2) - 2E(k^2)}{2M\pi k}, \\
 G_{0\alpha a+b} &= \frac{k^2 K(k^2) + 4E(k^2) - 2\pi}{2M\pi k}, \\
 G_{0\alpha \frac{a+3b}{2}} &= \frac{1}{4M} - \frac{1}{M\pi} \left[ K(k^2) \left( \frac{3}{4} - \frac{1}{k^2} \right) + \frac{1}{k^2} E(k^2) \right].
 \end{aligned} \right\} (13)$$

Здесь  $K(k^2)$  и  $E(k^2)$  — полные эллиптические интегралы,  $k = \frac{4M}{\varepsilon - \varepsilon_0^s}$ , где через  $M$  обозначен матричный элемент резонансного взаимодействия между молекулами, расположенными в неэквивалентных положениях, а  $\varepsilon_0^s$  представляет энергию синглетного возбуждения молекулы в кристалле. Справедливость такого подхода при  $M = 20 \text{ см}^{-1}$  подтверждена исследованием локальных экситонов в нафталине [9].

Функция Грина  $G_{0\alpha 2b}$  настолько мала в области энергии, которая дальше рассматривается, что ею можно пренебречь.

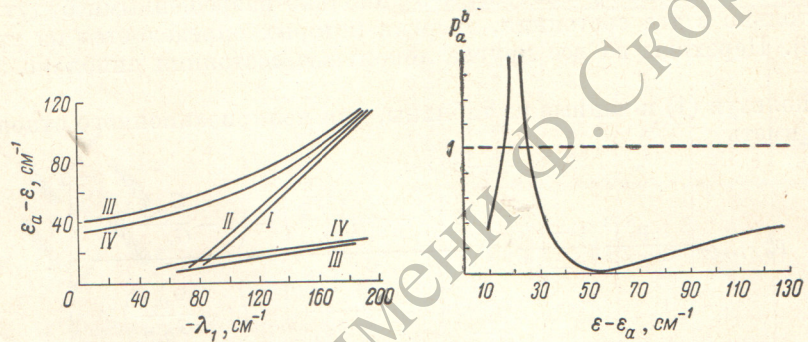


Рис. 2. Зависимость положения уровня локального биекситона от параметра взаимодействия  $\lambda_1$  при  $\lambda_2 = -100 \text{ см}^{-1}$ .

$\varepsilon_a$  — дно А-зоны синглетных экситонов.

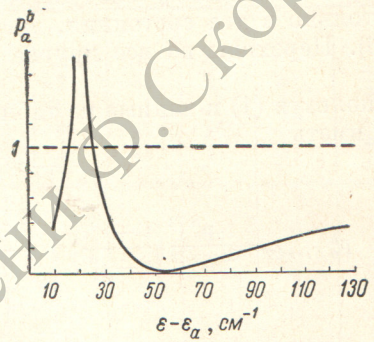


Рис. 3. Поведение поляризационного отношения полос локального биекситона в зависимости от расстояния уровня от дна зоны.  $\lambda_2 = -100 \text{ см}^{-1}$ .

Для вычисления положения уровней локальных биекситонов нужно знать величины  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , значения которых в настоящее время не известны. Поэтому мы провели расчет для различных значений  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . Сопоставление полученных результатов с опытом дает возможность определить эти параметры.

Зависимость положения энергии локального биекситона от параметров взаимодействия между экситонами  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  представлена на рис. 2. При расчетах предполагалось, что  $\lambda_1, \lambda_2$  — отрицательные величины. Для положительных значений этих параметров локальные уровни будут расположены в области больших энергий по отношению к экситонной зоне.

Кривые I, II и III, IV соответствуют решениям уравнений (3), (4) и (5), (6). При получении этих зависимостей использовались экспериментальные значения для  $G_{0\alpha 0\alpha}$  и значения для  $G_{0\alpha n\alpha}$  при  $n \neq 0$  из формул (13) при  $M = 20 \text{ см}^{-1}$ .

В общем случае каждой паре значений  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  соответствуют шесть дискретных уровней локального биекситона, положение которых зависит от величины параметров взаимодействия  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . Положение I и II не зависит от  $\lambda_2$ , III и IV приведены для случая, когда  $\lambda_2 = -100 \text{ см}^{-1}$ . С изменением  $\lambda_2$  кривые сдвигаются: при  $\lambda_2 \rightarrow 0$  верхние ветви приближаются к зоне, нижние к кривым I и II, в пределе  $\lambda_2 = 0$  III и IV определяются из уравнений (9), (10). В этом случае существуют только три уровня, один из которых двукратно вырожден.

При приближении уровня к дну А-зоны поляризационное отношение  $\rho_b^a$  возрастает (рис. 3). Однако этот рост не монотонный. При условии, когда  $\lambda_1 \approx \lambda_2$ , существует сильное резонансное взаимодействие между

молекулами, расположенными в неэквивалентных положениях. В этой области возможны состояния, у которых вероятность возбуждения быть локализованным на молекулах в разных положениях становится одинаковой. Дипольный момент перехода в такие состояния поляризован либо вдоль  $a$ -, либо вдоль  $b$ -осей кристалла. Тогда  $p_b^a$  равно либо бесконечности, либо нулю.

Полученные особенности спектра и поляризационного отношения могут быть использованы при интерпретации опытных данных по поглощению света кристаллами, в которых имеется большая концентрация триплетных возбуждений.

Выше мы рассматривали излучательный распад биэкситона, однако необходимо отметить, что благодаря высокому энергетическому положению и наличию двух возбуждений локальные биэкситоны могут также аннигилировать с переходом кристалла в другое возбужденное состояние. Вероятность такого процесса пропорциональна вероятности нахождения синглетного возбуждения вблизи триплетного, т. е. на искаженных молекулах. С целью иллюстрации зависимости аннигиляции биэкситона от положения локального уровня найдена вероятность нахождения синглетного возбуждения на искаженной молекуле для упрощенной модели, когда учитывается искажение четырех ближайших к примеси молекул. Например, для состояния с энергией, определяемой из (10), эта вероятность равна

$$\left| \frac{a+b}{2} \right|^2 = \left| \frac{a-b}{2} \right|^2 = \left| a - \frac{a+b}{2} \right|^2 = \left| a - \frac{a-b}{2} \right|^2 = \frac{(2K - \pi)^2}{4k^2 K^2 \left( \frac{\pi E}{2K^2(1 - k^2)} - 1 \right)}. \quad (14)$$

В предельных случаях состояний большого и малого радиусов выражения для  $\left| \frac{a+b}{2} \right|^2$  следующие:

$$\left| \frac{a+b}{2} \right|^2 = \frac{1}{4\pi M} \left| \varepsilon - (\varepsilon_0^S \pm 4M) \right| \quad \text{при} \quad \varepsilon \rightarrow (\varepsilon_0^S \pm 4M)$$

и

$$\left| \frac{a+b}{2} \right|^2 = \frac{1}{4} \quad \text{при} \quad \left| \varepsilon - (\varepsilon_0^S \pm 4M) \right| \gg M,$$

где знак «+» берется, если локальные состояния расположены выше, а «-», если ниже экситонной зоны.

Как видно из этих соотношений, с приближением уровня локального биэкситона к зоне благодаря резонансному взаимодействию радиус состояния увеличивается, а вероятность «столкновения» двух возбуждений уменьшается. Наоборот, с удалением уровня от зоны вероятность локализации синглетного возбуждения на искаженных молекулах приближается к своему максимальному значению и увеличивается вероятность его аннигиляции с возбуждением на примеси.

### З а к л ю ч е н и е

Проведенные в данной работе исследования позволяют при сопоставлении теории с экспериментом определить константы взаимодействия между экситонами.

Для обнаружения эффекта следует проводить измерения по поглощению света кристаллами с примесями, триплетные уровни которых расположены ниже зоны триплетных экситонов кристалла. При интенсивном освещении будет создаваться большая концентрация триплетных возбуждений. Тогда спектры триплет-триплетного поглощения должны сопровождаться полосами, связанными с образованием биэкситона: когда в окрестности триплетного состояния вследствие изменения потенциала окружающих молекул локализуется синглетное возбуждение. Эти полосы должны располагаться в окрестности синглетной полосы экситонов, а их интенсивность пропорциональна интенсивности полос триплетных переходов.

Сопоставление положения полос локального биэкситона с теорией дает возможность найти константы взаимодействия между экситонами  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . Затем эти константы можно использовать для других задач: изучение свободных биэкситонов, рассеяние экситонов друг на друге, их аннигиляцию и другие.

#### Литература

- [1] В. Л. Броуде, Э. И. Рашба, Е. Ф. Шека. ДАН СССР, 139, 1085, 1961.
- [2] D. M. Hanson, R. Korelman, G. W. Robinson. J. Chem. Phys., 51, 212, 1969.
- [3] В. И. Сугаков. Опт. и спектр., 28, 695, 1970.
- [4] В. И. Сугаков. Опт. и спектр., 21, 574, 1966.
- [5] Э. И. Рашба. Опт. и спектр., 2, 568, 1957; ФТТ, 4, 3301, 1962.
- [6] H. Port, H. C. Wolf. Zs. Naturf., 23a, 315, 1968.
- [7] D. M. Hanson, G. W. Robinson. J. Chem. Phys., 43, 4174, 1965.
- [8] Е. Ф. Шека. ФТТ, 12, 1167, 1970.
- [9] N. I. Ostapenko, V. I. Sugakov, M. T. Shpak. Phys. Stat. Sol. (b), 45, 729, 1971.
- [10] J. Van Kranendonk. Physica, 25, 1080, 1959.
- [11] Э. И. Рашба. ЖЭТФ, 50, 1064, 1966; 54, 542, 1968.

Поступило в Редакцию 19 ноября 1971 г.