

УЧЕТ РАЗЛИЧИЙ ЭФФЕКТИВНОГО И СРЕДНЕГО ПОЛЕЙ ПРИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЕРЕХОДОВ ПО ВИБРОННЫМ СПЕКТРАМ КРИСТАЛЛА АНТРАЦЕНА

И. И. Шаганов, В. С. Либов и Н. Г. Бахшиев

На основании развиваемых авторами представлений о соотношении между спектроскопическими характеристиками кристалла и образующих его молекул, основанных на учете различий эффективного и среднего полей световой волны, рассчитаны спектры молекул для кристалла антрацена. Полученные в работе результаты показывают, что расщепления, наблюдаемые в спектрах кристалла антрацена в области первого электронно-колебательного перехода, фактически обусловлены различными соотношениями между эффективным и средним полями световой волны для двух кристаллографических направлений, соответствующих условиям спектроскопического эксперимента.

1. Как известно [1, 2], в кристалле, как и в любой конденсированной среде, различают два вида электромагнитных полей, создаваемых внешним источником радиации: среднее макроскопическое ($E_{\text{ср.}}$), определяющее величину потока радиации или вектор Умова—Пойнтинга, и эффективное микроскопическое ($E_{\text{эфф.}}$), действующее в ограниченной области кристалла и определяемое локальными условиями. Процесс взаимодействия света с кристаллом характеризуется, с одной стороны, ослаблением макроскопического среднего поля $E_{\text{ср.}}$ световой волны, которое регистрируется спектральным прибором, вследствие чего спектр поглощения, определяемый экспериментальным путем, является в общем случае обобщенной макроскопической характеристикой исследуемого кристалла. С другой стороны, элементарный процесс поглощения света является следствием воздействия на молекулу в кристалле локального эффективного поля ($E_{\text{эфф.}}$). Отсюда возникает необходимость учета различий эффективного и среднего полей во всех случаях, когда рассматриваются какие-либо физические параметры, характеризующие элементарные микроскопические процессы взаимодействия электромагнитного поля и конденсированной среды, а также изучается структура этой среды по спектроскопическим данным. В частности, эти представления были использованы при определении эффективного заряда иона в кристалле [1, 3, 4]. В случае оптических явлений учет эффективного поля приводит в конечном итоге к формуле Лоренца—Лоренца, на основании которой может быть найдена поляризуемость соответствующих осцилляторов, характеризующих электронное и ионное движение в кристалле [5]. Наконец, применительно к спектроскопии учет различий $E_{\text{эфф.}}$ и $E_{\text{ср.}}$ позволяет получить спектроскопические характеристики квантовых переходов в кристалле. Для электронных или колебательных спектров в тех случаях, когда в первом приближении можно полагать, что элементарный акт поглощения света в кристалле осуществляется отдельной молекулой, под этими характеристиками следует понимать квадраты матричных элементов дипольных моментов молекулярных переходов $[D(\nu)]$ или непосредственно связанные

с ними спектральные плотности коэффициента Эйнштейна $B(\nu)$, определяющие положение энергетических уровней молекулы в кристалле, их ширину и полные вероятности переходов между ними [6, 7]

$$B(\nu) = \frac{8\pi^3}{h^2} |D(\nu)|^2. \quad (1)$$

Последовательное рассмотрение вопроса о нахождении спектров молекул в конденсированных средах было выполнено в работах [8, 9] и в дальнейшем обобщено в [7]. В этих работах было показано, что соотношение между спектральной плотностью коэффициента Эйнштейна $B(\nu)$ и измеряемым на опыте коэффициентом поглощения $K(\nu)$ содержит зависящий от частоты множитель, позволяющий учесть различия $E_{эфф.}(\nu)$ и $E_{ср.}(\nu)$.

В работах [10, 11] было рассмотрено, каким образом эти общие положения могут быть использованы при определении спектров коэффициентов Эйнштейна для поглощения молекул в изотропных и анизотропных кристаллах. В соответствии с [11] выражение для нахождения спектра $B(\nu)$ молекулы в кристалле через экспериментально измеряемые величины, так же как и в общем случае конденсированной среды, имеют следующий вид:

$$B(\nu) = \frac{n(\nu) K(\nu) c}{N h \nu} \Theta(\nu) = \frac{2\pi}{N h} \varepsilon''(\nu) \Theta(\nu), \quad (2)$$

где $\varepsilon''(\nu) = 2n(\nu) \kappa(\nu)$ — спектральное значение мнимой части комплексной диэлектрической постоянной, N — число молекул в единице объема, h — постоянная Планка, а

$$\Theta(\nu) = \left| \frac{E_{ср.}(\nu)}{E_{эфф.}(\nu)} \right|^2$$

фактор, учитывающий различия эффективного и среднего полей.

Задача нахождения соотношения между средним полем световой волны и эффективным полем в анизотропном кристалле обычно сводится к применению модельных представлений Лоренца и расчету добавочного поля. В рамках этих представлений в работе [11] было получено выражение, позволяющее рассчитать фактор $\Theta(\nu)$ в случае одноосного кристалла молекулярного типа. Можно показать, что и в случае двуосного кристалла фактор эффективного поля для различных компонент наблюдаемого спектра, поляризованных вдоль соответствующих кристаллографических направлений, определяется с помощью выражения, аналогичного полученному в работе [11]

$$\Theta_j(\nu) = |1 + \gamma [\hat{n}_j^2(\nu) - 1]|^{-2}, \quad (3)$$

где $\gamma = C_j/4\pi N + 1/3$; $\hat{n}_j(\nu) = n_j(\nu) - i\kappa_j(\nu)$ — комплексный показатель преломления кристалла в направлении $j = x, y, z$; C_j — структурный коэффициент добавочного поля, зависящий от геометрического строения кристалла в данном направлении; N — число молекул в единице объема. В случае изотропного кристалла коэффициенты $C_j = 0$ и соотношение сводится к известному выражению, следующему из формулы Лоренца для изотропной конденсированной среды [8, 12]

$$\Theta(\nu) = \frac{9}{|\hat{n}^2(\nu) + 2|^2}. \quad (4)$$

Таким образом, с помощью выражений (2) и (3) можно перейти от обобщенной макроскопической характеристики исследуемого кристалла (спектра $\varepsilon''(\nu)$) к спектральной плотности коэффициента Эйнштейна $B(\nu)$, содержащей информацию о спектроскопических характеристиках, ответственных за свойства молекулярных переходов.

2. Данная работа посвящена учету спектральных различий эффективного и среднего полей при определении спектроскопических характеристик первого электронно-колебательного перехода в кристалле антра-

цена. Цель работы состоит в том, чтобы на основании ранее развитых представлений [10, 11] по экспериментальным данным, полученным разными авторами [14, 15], рассчитать спектры коэффициента Эйнштейна для кристалла антрацена и, таким образом, найти частоты и интенсивности (силы осцилляторов) соответствующих молекулярных переходов. Действительно, на основании спектра $B(\nu)$ в соответствии с современными представлениями [6, 7, 13, 16] сила осциллятора молекулярного перехода определяется по следующей формуле:

$$f = \frac{mh}{\pi e^2} \int \nu B(\nu) d\nu = \frac{2m}{Ne^2} \int \nu \varepsilon''(\nu) \Theta(\nu) d\nu, \quad (5)$$

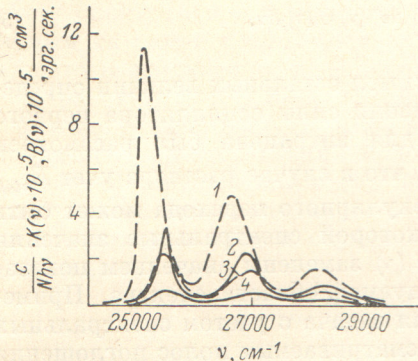
где m и e — масса и заряд электрона, а смысл остальных величин определен ранее. Вопрос о корректном нахождении силы осциллятора первого электронного перехода с учетом $E_{эфф.}$ для антрацена был рассмотрен в работах [13, 14]. В работе [13] показано, что в случае раствора учет $E_{эфф.}$ при определении силы осциллятора молекулярного перехода может быть выполнен с помощью формулы (4), в которой спектральные значения комплексного показателя преломления $\hat{n}(\nu)$ заменены значением показателя преломления растворителя в исследуемой области спектра. Применительно к кристаллу антрацена подобная задача с учетом спектральных различий $E_{эфф.}(\nu)$ и $E_{ср.}(\nu)$ в области рассматриваемых полос поглощения была рассмотрена в работах [14, 17]. Результаты, полученные в указанных работах, свидетельствуют о том, что учет различий $E_{эфф.}(\nu)$ и $E_{ср.}(\nu)$ при определении силы осциллятора молекулярного перехода в случае кристаллов является весьма существенным.

В настоящей работе, по данным об оптических постоянных и структуре кристалла антрацена [14, 15], при температурах 79 и 290° K на основании формул (2) и (3) были рассчитаны поляризованные спектры коэффициента Эйнштейна $B(\nu)$ в области первого электронно-колебательного перехода. Значения структурных коэффициентов добавочного поля, необходимые для расчета фактора $\Theta(\nu)$, для температуры 79° K $C_a=0.0198$, $C_b=0.01375 \text{ \AA}^{-3}$, а для 290° K $C_a=0.01932$ и $C_b=0.01351 \text{ \AA}^{-3}$, заимствованы из работы [14].

Прежде чем перейти к анализу характеристик исследуемого оптического перехода остановимся на особенностях поглощения света в кристалле антрацена. В элементарной ячейке моноклинного кристалла антрацена с базисными векторами \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} содержатся две молекулы с различной ориентацией дипольных моментов переходов [18]. В соответствии с современной теорией [18, 19] наличие резонансных взаимодействий между различно ориентированными дипольными моментами внутримолекулярных переходов приводит к тому, что спектры поглощения кристалла антрацена, измеренные при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ и соответствующие двум волнам экситонного возбуждения, имеют не только разные интенсивности, но и частоты максимумов соответствующих полос. Расщепление между максимумами поглощения одноименных полос в спектрах двух разных поляризацій $\Delta\nu = \nu_a - \nu_b$ является мерой спектрального проявления резонансных взаимодействий в кристалле антрацена. Естественно ожидать, что резонансное расщепление, являющееся следствием специфических особенностей распространения возбуждения в кристалле антрацена, должно отсутствовать в соответствующем спектре $B(\nu)$, характеризующем элементарный акт поглощения молекулы антрацена в кристалле.

Полученные в настоящей работе спектры поглощения молекулы антрацена $B(\nu)$ по всем характеристикам (интегральным интенсивностям, частотам максимумов и форме полос) существенно отличаются от соответствующих спектров поглощения кристалла антрацена (см. рисунок). Как уже было показано [17], силы осцилляторов внутримолекулярных оптических переходов, ответственных за элементарные акты поглощения света в кристалле антрацена, найденные на основании спектров $B(\nu)$ [формула (5)], оказались значительно более низкими, чем силы диспер-

сионных осцилляторов, описывающих интенсивности спектра поглощения кристалла антрацена, найденные по формуле (5) при значении $\Theta(\nu)=1$. Интенсивности отдельных электронно-колебательных переходов, соответствующие спектру кристалла $\epsilon''(\nu)$ и спектру молекулы антрацена в кристалле $B(\nu)$, равные их суммарным значениям для двух компонент поляризованного спектра (a и b), приведены в таблице. Следует отметить, что результаты расчетов сил осцилляторов, выполненные в настоящей работе, хорошо согласуются с данными, полученными авторами работы [14] независимым методом (см. таблицу).



Спектры поглощения кристалла антрацена $K(\nu)$ при 79°K и соответствующие спектры молекулы антрацена в кристалле $B(\nu)$.

$E \parallel b$: 1 — $K(\nu)$, 2 — $B(\nu)$; $E \parallel a$: 3 — $K(\nu)$, 4 — $B(\nu)$.

спектра $B(\nu)$, рассчитанных по экспериментальным данным о спектрах поглощения кристалла антрацена, полученных разными авторами [14, 15], показывает, что расщепления в рассматриваемых спектрах молекул практически отсутствуют (см. также рисунок). Небольшие величины расщеплений в спектрах $B(\nu)$, приведенные в [17], находятся в пределах ошибок расчета ($\pm 30 \text{ cm}^{-1}$), связанных с отсутствием исходных табличных данных об оптических постоянных.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты, свидетельствуют о том, что расщепления, наблюдаемые в спектрах кристалла антрацена, фактически обусловлены различными спектральными соотношениями между эффективным и средним полями световой волны для двух кристаллографических направлений, отвечающих условиям эксперимента. Тем самым развиваемые представления о соответствии между спектроскопическими характеристиками кристалла и образующих его молекул, основанные на учете различий эффективного и среднего полей, позволяют

Интенсивности полос поглощения в спектрах $\epsilon''(\nu)$ и $B(\nu)$ для кристалла антрацена в области первого электронно-колебательного перехода

Температура, $^\circ\text{K}$	Переход	Спектр $\epsilon''(\nu)$		Спектр $B(\nu)$	
		по данным [14]	по данным [15]	расчет по данным [14]	расчет по данным [15]
79	0—0	0.236	0.194	0.03 (0.036 *)	0.03
	0—1	0.138	0.149	0.035 (0.038)	0.034
	0—2	0.054	0.046	0.023 (0.02)	0.013
290	0—0	0.184	0.22	0.026 (0.031)	0.03
	0—1	0.13	0.17	0.033 (0.031)	0.039
	0—2	0.07	0.03	0.017 (0.02)	0.01

* Значения в скобках получены в работе [14] независимым методом.

с иной точки зрения интерпретировать механизм формирования наблюдаемого на опыте спектра поглощения кристалла. Действительно, эти представления дают возможность объяснить расщепления, наблюдаемые в спектре молекулярного кристалла, с помощью простых физических соображений о поляризующем воздействии кристаллической среды на поле световой волны, не привлекая при этом теорию резонансных диполь-дипольных взаимодействий.

Литература

- [1] М. Борн, Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. ИЛ, М., 1958.
- [2] С. Kittel. Introduction to solid state Physics. New York, 1971.
- [3] B. Szigeti. Trans. Farad. Soc., 45, 155, 1949.
- [4] M. Brodsky, E. Burstein. J. Phys. Chem. Solids, 28, 1655, 1967.
- [5] R. Frech, J. Decius. J. Chem. Phys., 51, 5315, 1969.
- [6] М. А. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. Физматгиз, М., 1962.
- [7] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Изд. «Наука», Л., 1972.
- [8] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин, В. С. Либов. Опт. и спектр., 14, 476, 634, 745, 1963.
- [9] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин, В. С. Либов. ДАН СССР, 145, 1025, 1962.
- [10] И. И. Шаганов, В. С. Либов, Н. Г. Бахшиев. ФТТ, 11, 3169, 1969.
- [11] И. И. Шаганов, Г. С. Соловьева, В. С. Либов. Опт. и спектр., 30, 714, 1971.
- [12] В. С. Либов, Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин. Опт. и спектр., 16, 1016, 1964.
- [13] Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 24, 896, 1968.
- [14] A. Matsui, J. Ishii. J. Phys. Soc. Japan, 23, 581, 1967.
- [15] М. С. Бродин, С. В. Марисова, С. А. Штурхецкая. УФЖ, 13, 353, 1968.
- [16] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин, В. С. Либов. Опт. и спектр., 23, 229, 1967.
- [17] И. И. Шаганов. Опт. и спектр., 33, 999, 1972.
- [18] В. М. Агранович. Теория экситонов. Изд. «Наука», М., 1968.
- [19] А. С. Давыдов. Теория молекулярных экситонов. Изд. «Наука», М., 1968.

Поступило в Редакцию 16 мая 1972 г.
