

ТЕОРИЯ ЭФФЕКТА ШТАРКА В ПРИМЕСНЫХ  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

К. В. Корсаж и В. И. Сугаков

Показано, что введение в молекулярный кристалл, состоящий из молекул с центром инверсии, дипольных молекул приводит к возникновению линейного эффекта Штарка на молекулах кристалла. Эффект можно использовать для определения модели примесного центра и величины резонансного взаимодействия между молекулами.

Известно, что кристаллы, состоящие из молекул с центром инверсии, обладают квадратичным эффектом Штарка. В данной работе показано, что введение в такой кристалл примесных молекул, обладающих отличным от нуля дипольным моментом в основном состоянии, должно приводить к возникновению линейного эффекта Штарка на молекулах кристалла.

## Т е о р и я

Гамильтониан молекулярного кристалла в постоянном электрическом поле с напряженностью  $E$  имеет следующий вид:

$$H = \sum_{n\alpha} H_{n\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{n\alpha, n'\alpha'} V_{n\alpha, n'\alpha'} - \sum_{n\alpha} (\hat{p}_{n\alpha} E). \quad (1)$$

Здесь  $H_{n\alpha}$  — оператор Гамильтона молекулы, находящейся в ячейке с координатой  $n$  в положении с индексом  $\alpha$ ;  $V_{n\alpha, n'\alpha'}$  — оператор кулоновского взаимодействия между молекулами  $n\alpha$  и  $n'\alpha'$ ;  $\hat{p}_{n\alpha}$  — оператор дипольного момента молекулы  $n\alpha$ .

Для рассмотрения интересующего нас явления необходимо исследовать взаимодействие между молекулами с точностью до второго приближения метода ГЛГ и учесть смешивание различных состояний. В идеальных кристаллах смешивание состояний изучалось в работах [1-3].

Будем искать решение уравнения Шредингера с гамильтонианом (1) в виде

$$\Psi = \sum_{fn\alpha} a_{n\alpha}^f \psi_{n\alpha}^f, \quad (2)$$

где  $\psi_{n\alpha}^f$  — волновая функция кристалла, когда молекула  $n\alpha$  находится в возбужденном состоянии  $f$ , а все прочие молекулы находятся в основном состоянии.

Подставив волновую функцию (2) в уравнение Шредингера с гамильтонианом (1) и отсчитывая энергию от уровня основного состояния идеального кристалла, найденного без учета смешивания при отсутствии внешнего поля, получим следующую систему алгебраических уравнений для определения коэффициентов  $a_{n\alpha}^f$ :

$$(\varepsilon - \varepsilon_{n\alpha}^f) a_{n\alpha}^f - \sum_{f'} D_{n\alpha}^{ff'} a_{n\alpha}^{f'} - \sum_{f'n'\alpha'} M_{n\alpha, n'\alpha'}^{ff'} a_{n'\alpha'}^{f'} + E \sum_{f'} p_{n\alpha}^{ff'} a_{n\alpha}^{f'} = 0. \quad (3)$$



Здесь  $\mathcal{E}_{n\alpha}^f$  — энергия возбуждения молекулы  $n\alpha$  из основного состояния в состояние  $f$ . В идеальном кристалле, состоящем из одинаковых молекул, эта величина не зависит от  $n\alpha$ . Величины  $D_{n\alpha}^{f'f'}$ ,  $M_{n\alpha, n'\alpha'}^{f'f'}$ ,  $P_{n\alpha}^{f'f'}$  в (3) определяются формулами

$$D_{n\alpha}^{f'f'} = \sum_{n'\alpha'} \left( \int \varphi_{n\alpha}^{f*} \varphi_{n'\alpha'}^{0*} V_{n\alpha, n'\alpha'} \varphi_{n\alpha}^0 \varphi_{n'\alpha'}^0 d\tau_{n\alpha} d\tau_{n'\alpha'} - \int |\varphi_{n\alpha}^0|^2 V_{n\alpha, n'\alpha'} |\varphi_{n'\alpha'}^0|^2 d\tau_{n\alpha} d\tau_{n'\alpha'} \right), \quad (4)$$

$$M_{n\alpha, n'\alpha'}^{f'f'} = \int \varphi_{n\alpha}^{f*} \varphi_{n'\alpha'}^{0*} V_{n\alpha, n'\alpha'} \varphi_{n\alpha}^0 \varphi_{n'\alpha'}^0 d\tau_{n\alpha} d\tau_{n'\alpha'}, \quad (5)$$

$$P_{n\alpha}^{f'f'} = \int \varphi_{n\alpha}^{f*} \hat{D}_{n\alpha} \varphi_{n\alpha}^{f'} d\tau_{n\alpha}, \quad (6)$$

где  $\varphi_{n\alpha}^0$  и  $\varphi_{n\alpha}^f$  — волновые функции молекулы  $n\alpha$  в основном и  $f$ -м возбужденном состоянии.

Будем исследовать уровни кристалла, близкие к определенному уровню молекулы  $f=i$ . Можно воспользоваться обычной теорией возмущений, поскольку из-за малости межмолекулярного взаимодействия выполняется неравенство  $D_{n\alpha}^{if}, M_{n\alpha, n'\alpha'}^{if} \ll |\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_f|$ . Применяя теорию возмущений для нахождения коэффициентов  $a_{n\alpha}^{if}$ , получим

$$a_{n\alpha}^{if} = \frac{1}{\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_f} \left( D_{n\alpha}^{fi} a_{n\alpha}^i + \sum_{n'\alpha'} M_{n\alpha, n'\alpha'}^{fi} a_{n'\alpha'}^i - E P_{n'\alpha'}^{fi} a_{n\alpha}^i \right). \quad (7)$$

Подстановка (7) в уравнение (3) приводит к следующей системе уравнений для определения спектра энергий системы:

$$(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0^i - \Delta_{n\alpha}) a_{n\alpha}^i + \sum_{n'\alpha'} (E \delta P_{n\alpha, n'\alpha'} - \tilde{M}_{n\alpha, n'\alpha'} - \delta M_{n\alpha, n'\alpha'}) a_{n'\alpha'}^i = 0. \quad (8)$$

Здесь энергия  $\mathcal{E}$  отсчитывается от уровня основного состояния кристалла, смещенного в электрическом поле при введении в кристалл примесной молекулы, т. е.  $\mathcal{E}$  имеет смысл энергии возбуждения.

$$\mathcal{E}_0^i = \mathcal{E}^i + D^{ii} + \sum_f' \left( \frac{D^{if} D^{fi}}{\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_f} - \frac{D^{0f} D^{f0}}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_f} \right), \quad (9)$$

$$\Delta_{n\alpha} = \mathcal{E}_{n\alpha}^i - \mathcal{E}^i + D_{n\alpha}^{ii} - D^{ii} + \sum_f' \left( \frac{D_{n\alpha}^{if} D_{n\alpha}^{fi} - D^{if} D^{fi}}{\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_f} - \frac{D_{n\alpha}^{0f} D_{n\alpha}^{f0} - D^{0f} D^{f0}}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_f} \right). \quad (10)$$

$D_{n\alpha}^{if}$  — величина (4) в примесном кристалле,  $D^{if}$  — эта же величина в идеальном кристалле, когда она не зависит от  $n\alpha$ .

$$\begin{aligned} \delta P_{n\alpha, n'\alpha'} &= \sum_f' \frac{1}{\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_f} (M_{n\alpha, n'\alpha'}^{fi} P_{n'\alpha'}^{fi} + P_{n\alpha}^{if} M_{n\alpha, n'\alpha'}^{fi}) + \\ &+ \sum_f' \left[ \frac{1}{\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_f} (D_{n\alpha}^{if} P_{n\alpha}^{fi} - D_{n\alpha}^{fi} P_{n\alpha}^{if}) - \frac{1}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_f} (D_{n\alpha}^{0f} P_{n\alpha}^{f0} - P_{n\alpha}^{0f} D_{n\alpha}^{f0}) \right] \delta_{nn'} \delta_{\alpha\alpha'}, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \tilde{M}_{n\alpha, n'\alpha'} &= M_{n\alpha, n'\alpha'}^{ii} + \sum_{fn''\alpha''}' \frac{1}{\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_f} M_{n\alpha, n''\alpha''}^{if} M_{n''\alpha'', n'\alpha'}^{fi} + \\ &+ \sum_f' \frac{1}{\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_f} (D^{if} M_{n\alpha, n'\alpha'}^{fi} + M_{n\alpha, n'\alpha'}^{if} D^{fi}), \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \delta M_{n\alpha, n'\alpha'} &= \sum_f' \left[ \frac{1}{\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_f} (D_{n\alpha}^{if} M_{n\alpha, n'\alpha'}^{fi} + M_{n\alpha, n'\alpha'}^{if} D_{n\alpha}^{fi}) - \right. \\ &\left. - \frac{1}{\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_f} (D^{if} M_{n\alpha, n'\alpha'}^{fi} + D^{fi} M_{n\alpha, n'\alpha'}^{if}) \right]. \end{aligned} \quad (13)$$

Величина  $\tilde{M}_{n\alpha, n'\alpha'}$  — резонансное межмолекулярное взаимодействие, перенормированное за счет высших возбужденных состояний.  $\Delta_{n\alpha}$  — смещение



энергии возбуждения молекулы  $n\alpha$  в присутствии примеси,  $\delta M_{n\alpha, n'\alpha'}$  — изменение резонансного взаимодействия за счет примеси.

Вследствие короткодействующего характера межмолекулярного взаимодействия величины  $\Delta_{n\alpha}$ ,  $\delta P_{n\alpha, n'\alpha'}$  и  $\delta M_{n\alpha, n'\alpha'}$  отличны от нуля лишь для нескольких (наиболее близких к примеси) молекул кристалла. Поэтому решение системы уравнений (8) можно провести по методу Лифшица.

В молекулярных кристаллах величины  $D_{n\alpha}^{if}$  обычно намного больше величин  $M_{n\alpha, n'\alpha'}^{if}$  (так, смещение уровней при переходе от паров к кристаллу больше ширины экситонных зон).

Представив (8) в виде

$$(\varepsilon - \varepsilon_0^0) a_{n\alpha}^i - \sum_{n'\alpha'} \tilde{M}_{n\alpha, n'\alpha'} a_{n'\alpha'}^i = \sum_{n'\alpha'} \Delta_{n\alpha, n'\alpha'}(E) a_{n'\alpha'}^i, \quad (14)$$

где

$$\Delta_{n\alpha, n'\alpha'}(E) = \Delta_{n\alpha} \delta_{nn'} \delta_{\alpha\alpha'} - E \delta P_{n\alpha, n'\alpha'} + \delta M_{n\alpha, n'\alpha'}, \quad (15)$$

решение (14) по методу Лифшица может быть записано

$$a_{n\alpha}^i = \sum_{n'\alpha', n''\alpha''} G_{n\alpha, n'\alpha'} \Delta_{n'\alpha', n''\alpha''}(E) a_{n''\alpha''}^i. \quad (16)$$

Здесь  $G_{n\alpha, n'\alpha'}$  — функция Грина идеального кристалла, соответствующая левой части уравнения (14)

$$G_{n\alpha, n'\alpha'} = \frac{1}{N} \sum_{\mu k} \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mu}(k)} a_{\alpha}^{\mu k*} a_{\alpha'}^{\mu k} e^{ik(n\alpha - n'\alpha')}, \quad (17)$$

где  $\varepsilon_{\mu}(k)$  — закон дисперсии экситонов в  $\mu$ -й экситонной зоне идеального кристалла,  $a_{\alpha}^{\mu k}$  — коэффициенты преобразования волновой функции от узельного представления к импульсному [3],  $N$  — число ячеек кристалла.

Пусть примесные уровни расположены далеко от рассматриваемой экситонной зоны. Возникающие новые уровни обусловлены возмущением молекул кристалла примесной молекулой. Такие состояния, названные локальными экситонами, исследованы в [4].

Пусть примесная молекула находится в узле  $0\alpha_0$ . Применим методику, изложенную в [4]. Для определения спектра и волновых функций локальных экситонов в электрическом поле получим следующую систему уравнений:

$$a_{n\alpha}^i = \sum_{n'\alpha', n''\alpha''} \left( G_{n\alpha, n'\alpha'} - \frac{G_{n\alpha, 0\alpha_0} G_{0\alpha_0, n'\alpha'}}{G_{0\alpha_0, 0\alpha_0}} \right) \Delta_{n'\alpha', n''\alpha''}(E) a_{n''\alpha''}^i. \quad (18)$$

Уровни энергии можно найти из условия равенства нулю определителя системы (18). Порядок определителя равен числу возмущенных примесью молекул, для которых  $\Delta_{n'\alpha', n''\alpha''}(E)$  отлично от нуля.

При этом зависимость  $\Delta_{n'\alpha', n''\alpha''}(E)$  от напряженности внешнего электрического поля приводит к зависимости уровней энергии примесного кристалла от  $E$ .

Для выяснения этой зависимости выделим в  $\Delta_{n'\alpha', n''\alpha''}(E)$  диполь-дипольное взаимодействие между примесной молекулой и окружающими молекулами кристалла. Величины  $D_{n\alpha}^{if}$  можно представить в виде

$$D_{n\alpha}^{if} = \frac{(P_{n\alpha}^{if} P_{0\alpha_0})}{r_{n\alpha, 0\alpha_0}^3} - 3 \frac{(P_{n\alpha}^{if} r_{n\alpha, 0\alpha_0})(P_{0\alpha_0} r_{n\alpha, 0\alpha_0})}{r_{n\alpha, 0\alpha_0}^5}, \quad (19)$$

где  $P_{0\alpha_0}$  — постоянный дипольный момент примесной молекулы (его ориентация зависит от положения примеси),  $r_{n\alpha, 0\alpha_0}$  — радиус-вектор молекулы  $n\alpha$  относительно примеси.

Учитывая последнее соотношение, формулу (15) можно представить в виде

$$\Delta_{n\alpha, n'\alpha'}(E) = \left( \Delta'_{n\alpha} + \sum_{kl=1}^3 T_{k'l}^{\alpha} E'_{n\alpha, k} E'_{n\alpha, l} \right) \delta_{nn'} \delta_{\alpha\alpha'} + \delta M_{n\alpha, n'\alpha'}, \quad (20)$$



где

$$T_{kl}^{\alpha} = \sum_f \left[ \frac{(p_{n\alpha}^{if})_k (p_{n\alpha}^{fi})_l}{\varepsilon_i - \varepsilon_f} - \frac{(p_{n\alpha}^{0f})_k (p_{n\alpha}^{f0})_l}{\varepsilon_0 - \varepsilon_f} \right], \quad (21)$$

$$E'_{n\alpha} = E + E_{n\alpha}^0. \quad (22)$$

Здесь  $\Delta'_{n\alpha}$  — смещение уровней, вызванное примесью и обусловленное более высокими мультипольными взаимодействиями, чем диполь-дипольное взаимодействие.  $E_{n\alpha}^0$  — напряженность электрического поля в узле  $n\alpha$ , создаваемого примесной молекулой с дипольным моментом  $p_{n\alpha}$ . В формуле (20) учтено, что внешнее поле обычно меньше внутреннего поля ( $|E_{n\alpha}^0| \gg |E|$ ), а также что кристалл состоит из недипольных молекул ( $p^{ii} = 0$ ).

Из (20) видно, что положение уровней зависит от квадрата напряженности полного электрического поля, действующего на молекулы кристалла, т. е. эффект Штарка квадратичен по полному полю (22). Обычно  $|E_{n\alpha}^0| \gg |E|$  и  $E_{n\alpha}^2 \approx E_{n\alpha}^0 + 2(EE_{n\alpha}^0)$ , поэтому в (20) имеется слагаемое, линейное по внешнему полю.

Таким образом, вследствие наличия примесной молекулы с отличным от нуля дипольным моментом эффект Штарка в кристалле усиливается по сравнению с эффектом в чистом кристалле и становится линейным по внешнему полю. Для внешнего поля с  $E \sim 10^5$  в/см это усиление может составлять один—два порядка.

Как явствует из (20), величина смещения уровня примесного кристалла во внешнем поле  $E$  зависит от ориентации поля и от относительного расположения примесной молекулы и возмущенных молекул кристалла.

Рассмотрим случай, когда примесная молекула в узле  $0\alpha_0$  возмущает всего одну ближайшую к ней молекулу кристалла в узле  $n_1\alpha_1$ . Такая модель справедлива для ряда примесей в молекулярных кристаллах. Тогда уровни энергии из (18) определяются уравнением

$$\frac{1}{\Delta_{n_1\alpha_1}(E)} = G_{0\alpha_0, 0\alpha_0} \frac{(G_{0\alpha_0, n_1\alpha_1})^2}{G_{0\alpha_0, 0\alpha_0}}, \quad (23)$$

в предположении, что  $D_{n\alpha}^{if} \gg \delta M_{n\alpha, n\alpha'}$ . Здесь

$$\left. \begin{aligned} G_{0\alpha_0, 0\alpha_0} &= \frac{1}{N} \sum_{\mu k} \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mu}(k)} a_{\alpha_0}^{\mu k*} a_{\alpha_0}^{\mu k}, \\ G_{0\alpha_0, n_1\alpha_1} &= \frac{1}{N} \sum_{\mu k} \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mu}(k)} a_{\alpha_1}^{\mu k*} a_{\alpha_0}^{\mu k} e^{ikn_1\alpha_1}, \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

а  $\Delta_{n_1\alpha_1}(E)$  определяется формулами (20)—(22).

Величина смещения уровня локального экситона в электрическом поле не равна смещению уровня отдельной молекулы под действием поля, а определяется сложным уравнением (23). Это обусловлено влиянием резонансного взаимодействия на положение уровней локальных экситонов.

## 2. Обсуждение результатов

Экспериментальное исследование рассмотренных здесь явлений представляется перспективным по следующим причинам.

1. Величина эффекта Штарка зависит от угла между напряженностями внутреннего и внешнего полей. Примесные молекулы внедряются в разные, неэквивалентно расположенные узлы и с разным направлением дипольного момента. В каждом случае создаваемые ими поля имеют разные направления. Поэтому при заданном направлении внешнего электрического поля смещение уровней под действием поля будет различным для центров с различным расположением примесных и возмущенных молекул.

Таким образом, уровни локальных экситонов должны расщепиться. Величина расщепления должна зависеть от угла между внешним полем



и осями кристалла. Число расщепившихся в электрическом поле уровней и угловая зависимость величины расщепления могут быть использованы для определения относительного положения примесных и возмущенных молекул, т. е. для определения модели центра.

2. В работах [4, 5] величина изменения энергии молекул кристалла под воздействием примеси  $\Delta$  была параметром теории. Экспериментальное измерение зависимости  $\Delta(E)$  позволяет ответить на вопрос, может ли величина  $\Delta$  быть объяснена эффектом Штарка молекул кристалла под действием электрического поля примеси.

3. Исследование примесных кристаллов используется, в частности, для изучения экситонных зон чистого кристалла [5, 6]. Метод основан на том, что, наблюдая центры с различными значениями уровня  $\mathcal{E}$ , можно найти функцию Грина как функцию энергии для нескольких точек  $\mathcal{E}$ . Затем по формуле (24) восстанавливается закон дисперсии  $\mathcal{E}_p(k)$ .

Исследование в электрическом поле позволит плавно менять положение уровня и находить функцию Грина для более широкой области энергий.

#### Литература

- [1] D. P. Craig. J. Chem. Soc., 539; 2302, 1955.
- [2] В. М. Агранович. Теория экситонов. Изд. «Наука», М., 1968.
- [3] А. С. Давыдов. Теория молекулярных экситонов. Изд. «Наука», М., 1968.
- [4] Н. И. Остапенко, В. И. Сугаков, М. Т. Шпак. Сб. «Экситоны в молекулярных кристаллах», 92. Изд. «Наукова думка», Киев, 1973.
- [5] N. I. Ostapenko, V. I. Sugakov, M. T. Shpak. Phys. Stat. Sol. (b), 45, 729, 1971.
- [6] В. Л. Броуде, Э. И. Рашба, Е. Ф. Шека. ДАН СССР, 139, 1084, 1961.

Поступило в Редакцию 5 апреля 1974 г.