

ЭФФЕКТЫ РЕЗОНАНСНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ КРИСТАЛЛА И ПРИМЕСЯМИ

Л. Валкунас и В. И. Сугаков

Изучена модель локального центра в молекулярных кристаллах, в котором уровень локальных экситонов резонансно взаимодействует с примесным уровнем. Для кристаллов со слабой силой осциллятора внутримолекулярного перехода и случая близкого расположения примесного и локального уровней это взаимодействие определяет оптические свойства локальных уровней. Численные расчеты проведены для кристалла нафталина с различными значениями параметров примеси. Результаты используются для объяснения отсутствия эффекта Рашба в некоторых экспериментах.

Теоретическое рассмотрение примесных состояний в молекулярных кристаллах обычно сводится к двум предельным случаям: изучению изотопических примесей [1,2] или примесей, образующих локальный экситон [3]. Кроме специфических особенностей, оба они имеют качественно много общего. В частности, имеет место эффект Рашба [1,2] для обоих типов примесей, т. е. линии разгораются при их приближении к зоне. Эффект объясняется «перекачкой» силы осциллятора от экситонного перехода к примесному. Он подтвержден экспериментально для целого ряда примесей в кристалле нафталина [4, 5]. Однако в том же нафталине с некоторыми примесями обнаружены полосы, очень близкие к  $a$ -зоне нафталина (на расстоянии порядка  $10\div 30$  см<sup>-1</sup>), на которые зона не влияет [6]. Отклонения от теории настолько велики, что они не могут быть объяснены вариацией параметров примесного центра в рамках моделей, изученных в работах [1-3]. В настоящей работе дается возможное объяснение таких отклонений.

В рассматриваемой здесь модели предполагается, что сила осциллятора оптического перехода в примесной молекуле намного превышает силу осциллятора перехода в молекуле кристалла (это часто имеет место для кристалла нафталина, сила осциллятора нижайшего электронного внутримолекулярного перехода в котором ничтожно мала) и вблизи уровней локальных экситонов существуют примесные уровни. Возбуждение локальных уровней в таких системах происходит вследствие смешивания локальных и примесных уровней. Сила осциллятора локальных уровней тогда определяется силой осциллятора примесной молекулы и разгорание уровней, близких к зоне, не происходит.

Учет резонансного взаимодействия между  
молекулами кристалла и примеси  
в локальных центрах

Рассмотрим кристалл с двумя молекулами в элементарной ячейке и с примесью, расположенной в узле с координатой  $\mathbf{n}=\mathbf{0}$  и в положении  $\alpha=\alpha_0$ . Предположим, что симметрия, размеры и форма примесной молекулы таковы, что примесь деформирует лишь одну молекулу кристалла, находящуюся в положении  $\mathbf{n}_1\alpha_1$  (рис. 1). Если при этом собственный уровень примеси расположен далеко от экситонной зоны, мы получим модель

локального экситона, исследованную в [3, 5, 7]. В данной работе рассматривается случай, когда уровень примеси расположен в окрестности экситонной зоны.

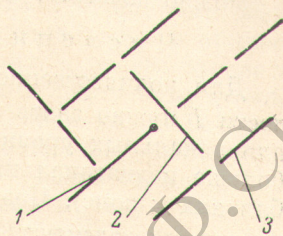
Гамильтониан кристалла с одной примесью можно записать в виде

$$H = \sum_{n\alpha} \varepsilon_0 B_{n\alpha}^+ B_{n\alpha} + \sum_{n\alpha, n'\alpha'} M_{n\alpha, n'\alpha'} B_{n\alpha}^+ B_{n'\alpha'} + \Delta_0 B_{0\alpha_0}^+ B_{0\alpha_0} + \Delta_1 B_{n_1\alpha_1}^+ B_{n_1\alpha_1} + \sum_{n\alpha} (M_{n\alpha 0\alpha_0}^{np} - M_{n\alpha 0\alpha_0}) (B_{n\alpha}^+ B_{0\alpha_0} + B_{0\alpha_0}^+ B_{n\alpha}), \quad (1)$$

где  $B_{n\alpha}$  ( $B_{n\alpha}^+$ ) — оператор уничтожения (рождения) электронного возбуждения на молекуле  $n\alpha$ ,  $\varepsilon_0$  — энергия возбуждения молекулы в кристалле,  $\Delta_0$  — разность термов молекул примеси и кристалла,  $\Delta_1$  — изменение энергии возбуждения молекулы в кристалле, ближайшей к примеси,<sup>1</sup>  $M_{n\alpha, n'\alpha'}$  — матричный элемент резонансного взаимодействия между

Рис. 1. Конфигурационное расположение примесного центра в кристалле с двумя молекулами в элементарной ячейке.

1 — примесная молекула ( $0\alpha_0$ ), 2 — возмущенная примесью молекула ( $n_1\alpha_1$ ), 3 — регулярная молекула кристалла.



молекулами кристалла,  $M_{0\alpha_0, n\alpha}^{np}$  — матричный элемент резонансного взаимодействия между молекулой примеси и молекулой кристалла.

Диагонализация гамильтониана (1) проводится методом, типичным для исследований локальных состояний. Нас интересует положение уровней и интенсивность поглощения света. Для энергии локального уровня  $\varepsilon$  получается следующее уравнение:

$$\left[ \frac{1}{\Delta_1} - \tilde{G}_{n_1\alpha_1, n_1\alpha_1}(\varepsilon) \right] = \frac{\left| \sum_{n\alpha} \tilde{G}_{n_1\alpha_1, n\alpha}(\varepsilon) M_{n\alpha 0\alpha_0}^{np} \right|^2}{\varepsilon - \varepsilon_0 - \Delta_0 - \sum_{\substack{n'\alpha' \\ n''\alpha''}} M_{0\alpha_0, n'\alpha'}^{np} \tilde{G}_{n'\alpha', n''\alpha''}(\varepsilon) M_{n''\alpha'', 0\alpha_0}^{np}}, \quad (2)$$

где

$$\tilde{G}_{n\alpha n'\alpha'}(\varepsilon) = G_{n\alpha n'\alpha'}(\varepsilon) - \frac{G_{n\alpha 0\alpha_0}(\varepsilon) G_{0\alpha_0, n'\alpha'}(\varepsilon)}{G_{0\alpha_0, 0\alpha_0}(\varepsilon)}, \quad (3)$$

$$G_{n\alpha n'\alpha'}(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{\mu, k} \frac{a_{\mu\alpha} a_{\mu\alpha'}^* e^{i\mathbf{k}(\mathbf{n}\alpha - \mathbf{n}'\alpha')}}{\varepsilon - \varepsilon_{\mu}(\mathbf{k})} \quad (4)$$

функция Грина чистого кристалла,  $\varepsilon_{\mu}(\mathbf{k})$  и  $(1/\sqrt{N}) a_{\mu\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}\alpha}$  — закон дисперсии и волновая функция экситона.

Согласно сказанному выше, при расчетах интенсивности поглощения света будем предполагать, что сила осциллятора оптических переходов в молекулах кристалла намного меньше силы осциллятора переходов в молекулах примеси. Тогда интенсивность поглощения в локальном центре определяется вероятностью, что возбуждение в данном состоянии находится на примесной молекуле ( $|a_{0\alpha_0}|^2$ ). Поляризационное отношение локального уровня в этом случае совпадает с поляризационным отношением примесного уровня, а интенсивность поглощения света  $I$  равна

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\left| \sum_{n\alpha} \tilde{G}_{n_1\alpha_1, n\alpha}(\varepsilon) M_{n\alpha 0\alpha_0}^{np} \right|^2 \Delta_1^2 |a_{0\alpha_0}|^2}{\left( \varepsilon - \varepsilon_0 - \Delta_0 - \sum_{\substack{n\alpha \\ n'\alpha'}} M_{0\alpha_0, n\alpha}^{np} \tilde{G}_{n\alpha n'\alpha'}(\varepsilon) M_{n'\alpha', 0\alpha_0}^{np} \right)^2}, \quad (5)$$

где  $I_0$  — интенсивность поглощения света примесной молекулой,

<sup>1</sup> В случае, когда молекула без центра инверсии внедряется в решетку нафталина, возможны два ее неэквивалентных положения, каждое из которых приведет к различным значениям  $\Delta_1$ . Однако часто лишь одно значение удовлетворяет условию отщепления локальных уровней. Именно такое расположение примесной молекулы мы будем рассматривать.

$$\frac{1}{\Delta_1^2 |a_{0\alpha_0}|^2} = \sum_{n\alpha} \tilde{G}_{n\sigma n_1\alpha_1}^2(\varepsilon) + \frac{2 \sum_{n\alpha} \tilde{G}_{n\alpha n_1\alpha_1}(\varepsilon) \left( \sum_{n'\alpha'} \tilde{G}_{n\alpha n'\alpha'}(\varepsilon) M_{n'\alpha'0\alpha_0}^{np} + M_{0\alpha_0 n'\alpha'}^{np} \tilde{G}_{n'\alpha' n_1\alpha_1}(\varepsilon) \right)}{\varepsilon - \varepsilon_0 - \Delta_0 - \sum_{\substack{n'\alpha' \\ n''\alpha''}} M_{0\alpha_0 n'\alpha'}^{np} \tilde{G}_{n'\alpha' n''\alpha''}(\varepsilon) M_{n''\alpha'' 0\alpha_0}^{np}} + \frac{\left| \sum_{n\alpha} \tilde{G}_{n_1\alpha_1 n\alpha}(\varepsilon) M_{n\alpha 0\alpha_0}^{np} \right|^2 \left( 1 + \sum_{n\alpha} \left| \sum_{n'\alpha'} \tilde{G}_{n\alpha n'\alpha'}(\varepsilon) M_{n'\alpha' 0\alpha_0}^{np} \right|^2 \right)}{\left( \varepsilon - \varepsilon_0 - \Delta_0 - \sum_{\substack{n'\alpha' \\ n''\alpha''}} M_{0\alpha_0 n'\alpha'}^{np} \tilde{G}_{n'\alpha' n''\alpha''}(\varepsilon) M_{n''\alpha'' 0\alpha_0}^{np} \right)^2}. \quad (6)$$

Можно показать, что всегда  $I \leq I_0$ .

### Численные результаты и их анализ

Для количественного определения положения уровня  $\varepsilon$  и интенсивности  $I$  нужно знать закон дисперсии экситонов,  $\Delta_0$ ,  $\Delta_1$  и  $M_{n\alpha 0\alpha_0}^{np}$ . Обычно для локальных уровней диагональная функция Грина ( $G_{n_1\alpha_1 n_1\alpha_1}$ ) намного больше недиагональных (за исключением случая уровней, чрезвычайно близких к зоне). Поэтому в формулах (2) и (5) достаточно задать лишь матричный элемент  $M_{n_1\alpha_1 0\alpha_0}^{np}$ , положив остальные равными нулю. Это

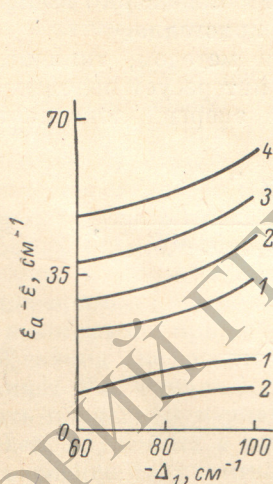


Рис. 2. Зависимость положения уровней от параметра  $\Delta_1$ .

1, 2, 3, 4 соответствуют значениям параметра  $M_{np}^{np} = 10, 20, 30, 40 \text{ см}^{-1}$ . При расчете положено  $\Delta_0 = -100 \text{ см}^{-1}$ . Уровень отсчитывается от дна зоны.

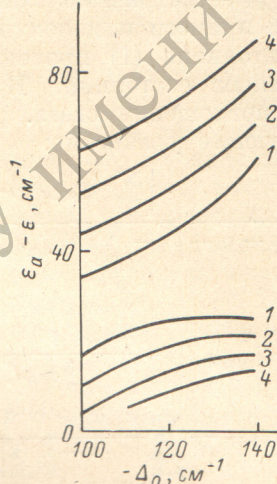


Рис. 3. Зависимость положения уровней от параметра  $\Delta_0$ .

1, 2, 3, 4 соответствуют значениям параметра  $M_{np}^{np} = 10, 20, 30, 40 \text{ см}^{-1}$ . При расчете положено  $\Delta_1 = -100 \text{ см}^{-1}$ . Уровень отсчитывается от дна зоны.

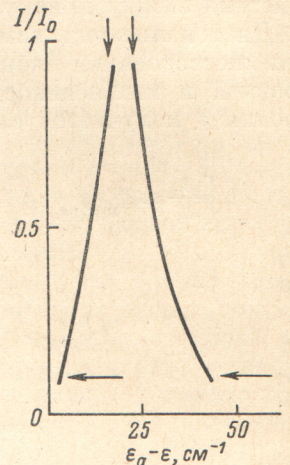


Рис. 4. Зависимость интенсивности от положения уровня (с изменением параметра  $\Delta_1$ ).

При расчете положено  $\Delta_0 = -100 \text{ см}^{-1}$ ,  $M_{np}^{np} = 10 \text{ см}^{-1}$ . Вертикальные стрелки — область положения примесного уровня; горизонтальные стрелки — область локального экситона.

оправдывается также тем, что взаимодействие между молекулами в ячейках  $0\alpha_0$  и  $n_1\alpha_1$  максимально.

Закон дисперсии определяет функции Грина  $G_{n\alpha n'\alpha'}$ . Для определенного закона дисперсии в кристалле нафталина эти функции известны [7]. В реальных системах, дейтерируя нафталин или вводя в него в различной степени дейтерированную примесь, можно менять в широких пределах  $\Delta_0$  и  $\Delta_1$ . Значение  $M_{n_1\alpha_1 0\alpha_0}^{np}$  в настоящее время неизвестно. Поэтому мы проведем расчет  $\varepsilon$  и  $I$  локальных уравнений в кристалле нафталина для различных значений  $\Delta_0$ ,  $\Delta_1$  и  $M_{n_1\alpha_1 0\alpha_0}^{np}$ , рассматриваемых как параметры.

Рассматриваемому нами центру соответствуют два уровня. Если эти уровни достаточно удалены (на расстояние большее ширины зоны)

от зоны, их положения и интенсивности возбуждения определяются формулами, характерными для двух изолированных молекул, взаимодействующих между собой.

Метод расчета изложен в работе [7]. На рис. 2 приведена зависимость положения уровней при фиксированном значении  $\Delta_0$  в зависимости от  $\Delta_1$  при различных значениях  $M_{n_1, \sigma, 0, \sigma 0}^{пр.} = M^{пр.}$ . На рис. 3 показана зависимость положения уровней энергии от  $\Delta_0$  при фиксированном  $\Delta_1$ . Этот случай может реализоваться, когда внедряется в нафталин в различной степени дейтерированная примесь. На рис. 4 представлена зависимость интенсивности поглощения света локальными уровнями от положения уровня для случая, когда  $\Delta_0$  фиксировано, а  $\Delta_1$  меняется. При отсутствии резонансного взаимодействия примесный уровень в этом случае должен быть неподвижен, а локальный уровень смещаться. Однако при наличии резонансного взаимодействия в области перекрывания локального и примесного уровней они расталкиваются (рис. 2). Поэтому классифицировать принадлежность некоторого уровня к примесному или локальному можно лишь вне этой области сильного взаимодействия. Такая классификация дана на рис. 4 стрелочками. Характерной особенностью полученных результатов является то, что не наблюдается резкого возрастания интенсивности поглощения света при приближении уровня ко дну зоны. Наоборот, при приближении локального уровня к зоне наблюдается спад. Это можно объяснить удалением локального уровня от примесного, от которого «перекачивается» интенсивность.

Таким образом, полученные результаты позволяют объяснить наблюдаемые на опыте явления: 1) зависимость направления дипольного момента перехода с возбуждением локального экситона от направления дипольного момента перехода примеси, 2) слабую зависимость поляризации отношения интенсивности поглощения света от положения уровня по отношению к экситонной зоне. В системах, исследованных в работе [6], связь может осуществляться между электронным уровнем деформированной молекулы ( $n_1 \alpha_1$ ) и электронно-колебательным уровнем примеси (например, посредством диполь-квадрупольного взаимодействия), который расположен близко от локального.

В системах, исследованных в работе [7], как электронные, так и электронно-колебательные уровни примеси расположены далеко от локальных уровней, и рассматриваемых здесь явлений не наблюдалось.

В принципе слабая зависимость интенсивности от положения по отношению к зоне возможна еще и в том случае, когда примесь смешивает электронные уровни деформированной молекулы. Тогда слабый переход может стать интенсивным лишь в одной возмущенной примесью молекуле кристалла, и с ростом радиуса состояния (когда уровень приближается к зоне) интенсивность поглощения должна не нарастать, а падать.

Экспериментально это явление от рассмотренной в работе связи локального уровня с примесью через резонансное взаимодействие можно отличить по электронно-колебательным спектрам. При наличии резонансной связи между молекулами примеси и молекулами кристалла в электронно-колебательных спектрах поглощения локальных экситонов должны наблюдаться фоновые повторения как с частотами, равными частотам внутримолекулярных колебаний молекул кристалла, так и примеси.

#### Литература

- [1] Э. И. Рашба. Опт. и спектр., 2, 576, 1957.
- [2] Э. И. Рашба. ФТТ, 4, 3301, 1962.
- [3] В. И. Сугаков. Опт. и спектр., 21, 574, 1966.
- [4] В. Л. Броуде, Э. И. Рашба, Е. Ф. Шека. ДАН СССР, 139, 1084, 1961.
- [5] N. I. Ostarenko, M. T. Shpak. Phys. Stat. Sol., 36, 515, 1969.
- [6] Н. Н. Малыгина, М. Т. Шпак. УФЖ, 9, 991, 1964.
- [7] Н. И. Остапенко, В. И. Сугаков, М. Т. Шпак. Сб. «Экситоны в молекулярных кристаллах». Изд. «Наукова думка», Киев, 1973.