

ВЛИЯНИЕ РЕЗОНАНСНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ КРИСТАЛЛА И ПРИМЕСЯМИ НА ЭФФЕКТ РАШБА ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Л. Валкунас и Г. Вектарис

Изучается модель примесного центра, в котором уровень локальных экситонов резонансно взаимодействует с примесным уровнем. Для кристаллов со слабой силой осциллятора внутримолекулярного перехода, в случае расположения локального и примесного уровней на определенном расстоянии от экситонной зоны и вблизи друг друга, это взаимодействие определяет оптические свойства локальных уровней. В противном случае, когда локальный уровень расположен вблизи экситонной зоны, имеет место эффект Рашба. Численные расчеты проведены для кристалла нафталина.

В [1] предложена модель примесного центра в молекулярных кристаллах, позволяющая объяснить некоторые наблюдаемые в эксперименте [2] особенности в спектрах локальных экситонов, в частности, отсутствия для них эффекта Рашба [3]. В модели предполагается, что: вблизи уровня локального экситона имеется уровень примеси и сила осциллятора оптического перехода в примес-

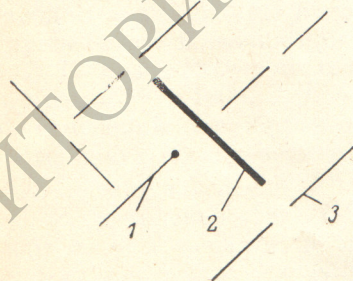


Рис. 1. Конфигурационное расположение примесного центра в кристалле с двумя молекулами в элементарной ячейке.

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

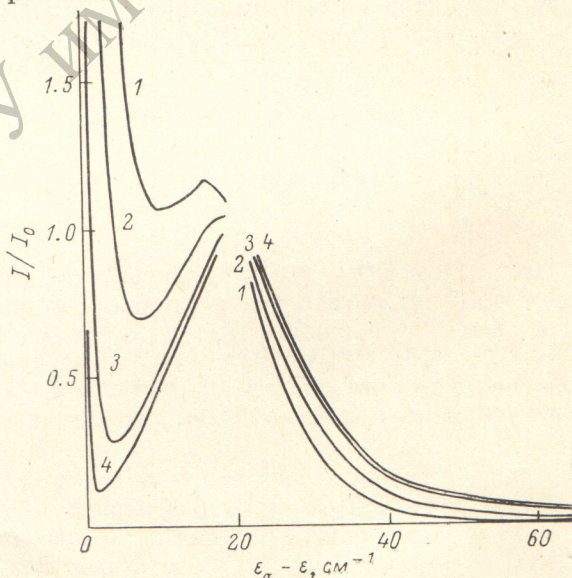


Рис. 2. Зависимость интенсивности от положения уровня в a -поляризации (с изменением параметра Δ_1).

При расчете положено $\Delta_0 = -100 \text{ см}^{-1}$, $M_{n_1\alpha_1}^{\text{пр.}}$, $0\alpha_0 = 10 \text{ см}^{-1}$. 1, 2, 3, 4 — соответствуют значениям $P_a^2/P_0^2 = 0.1; 0.05; 0.01; 0.001$.

ной молекуле намного превышает силу осциллятора перехода в молекуле кристалла. Последнее обстоятельство часто имеет место в кристалле, в котором сила осциллятора нижайшего синглетного перехода мала. Из-за

резонансного взаимодействия между молекулами кристалла и примеси, происходит смешивание примесных уровней и локального экситона. Сила осциллятора локальных уровней в основном определяется силой осциллятора оптического перехода в примеси и относительным расположением примесного уровня и уровня локального экситона.

Однако приведенное рассуждение справедливо для локальных уровней, находящихся на определенном расстоянии от экситонной зоны, ближе которого будет иметь место эффект Рашба.

Настоящая работа посвящена изучению проявления этого эффекта в вышеописанных примесных центрах. Исследование таких состояний позволяет определять параметры примесного центра, изучать взаимодействия между молекулами кристалла и примесями. Экспериментально справедливость такой модели может быть подтверждена с помощью исследований электронно-колебательных спектров [1] или изучения эффекта Штарка для данного центра [4].

Рассмотрим кристалл с двумя молекулами в элементарной ячейке и с примесью, расположенной в ячейке $n=0$ в положении $\alpha=\alpha_0$. Возмущенная примесь молекула, на которой локализуется экситон, расположена в ячейке n_1 в положении α_1 (рис. 1). Гамильтониан кристалла с одной примесью и уравнение для определения энергии локальных состояний приведены в [1].

При изучении эффекта Рашба в расчетах интенсивности поглощения света, таким центром следует учитывать оптические переходы в молекулах кристалла, хотя они и гораздо слабее оптического перехода в примеси.

Дипольный момент оптического перехода i -го локального уровня может быть определен следующим выражением:

$$P_i = \langle 0 | p | i \rangle = \sum_{n\alpha} a_{n\alpha}^i P_\alpha + |a_{0\alpha_0}^i P_{0\alpha_0}^{np}, \quad (1)$$

где p — оператор дипольного момента, $|0\rangle$ и $|i\rangle$ — волновые функции основного и i -го состояний кристалла. Последняя определена в виде суперпозиции молекулярных возбуждений

$$|i\rangle = \sum_{n\alpha} a_{n\alpha}^i b_{n\alpha}^+ |0\rangle. \quad (2)$$

Здесь $b_{n\alpha}^+$ — оператор рождения возбуждения на $n\alpha$ -ой молекуле, коэффициенты $a_{n\alpha}^i$ определяют амплитуду вероятности нахождения $n\alpha$ -ой молекуле в i -ом возбужденном состоянии. Таким образом

$$P_\alpha = \langle 0 | p | n\alpha \rangle, \quad P_{0\alpha_0}^{np} = \langle 0 | p | 0\alpha_0 \rangle, \quad (3)$$

где $|n\alpha\rangle = b_{n\alpha}^+ |0\rangle$. Коэффициенты $a_{n\alpha}^i$ определяются из решения уравнения Шредингера с гамильтонианом (1) в [1] методом, типичным для исследований локальных состояний [5].

$$a_{n\alpha}^i = \left(\tilde{G}_{n\alpha, n_1\alpha_1}^i + \frac{\gamma_{n\sigma, 0\alpha_0}^i \gamma_{0\sigma_0, n_1\alpha_1}^i}{\varepsilon_i - \varepsilon_0^i - \Delta_i} \right) \Delta_1 a_{n_1\alpha_1}^i, \quad (4)$$

$$a_{0\alpha_0}^i = \frac{\gamma_{0\alpha_0, n_1\alpha_1}^i}{\varepsilon_i - \varepsilon_0^i - \Delta_i} \Delta_1 a_{n_1\alpha_1}^i, \quad (5)$$

где

$$\Delta_i = \Delta_0 + \sum_{n'\sigma', n''\alpha''} M_{0\sigma_0, n'\alpha'}^{np} \tilde{G}_{n'\alpha', n''\alpha''}^i M_{n''\alpha'', 0\sigma_0}^{np}, \quad (6)$$

$$\gamma_{n\sigma, 0\sigma_0}^i = \sum_{n'\sigma'} \tilde{G}_{n\sigma, n'\alpha'}^i M_{n'\alpha', 0\sigma_0}^{np}, \quad (7)$$

$$\tilde{G}_{n\alpha, m\beta}^i = G_{n\alpha, m\beta}^i - \frac{G_{n\alpha, 0\alpha_0}^i G_{0\alpha_0, m\beta}^i}{G_{0\alpha_0, 0\alpha_0}^i}, \quad (8)$$

$$G_{n\alpha, m\beta}^i = \frac{1}{N} \sum_{\mu, \mathbf{k}} \frac{a_{\alpha\mu}^{k*} a_{\beta\mu}^k e^{i\mathbf{k}(\mathbf{n}\alpha - \mathbf{m}\beta)}}{\varepsilon_i - \varepsilon_\mu(\mathbf{k})}, \quad (9)$$

N — число элементарных ячеек в кристалле, ε_0^i — положение терма молекулы кристалла, $\varepsilon_\mu(\mathbf{k})$ — закон дисперсии экситонов в μ -ой зоне, $a_{\alpha\mu}^k$ — коэффициенты

преобразования волновой функции от узельного представления к импульсному, Δ_0 — разность энергии примеси и молекулы кристалла, Δ_1 — изменение энергии возбуждения молекулы, возмущенной примесью ($n_1\alpha_1$), $M_{n\alpha, \alpha_0}^{np}$ — матричный элемент резонансного взаимодействия между примесью и $n\alpha$ -ой молекулой.

Подставляя (4) и (5) в (1) для интенсивности μ -ой компоненты i -ого уровня имеем следующее выражение:

$$\frac{I_{i\mu}}{I_0} = \left\{ \frac{\gamma_{\alpha_0, n_1\alpha_1}^i}{\varepsilon_i - \varepsilon_0^0 - \Delta_i} + \frac{P_\mu}{P_{\alpha_0}} \cos \theta_\mu \left[a_{\alpha_0\mu}^0 - a_{\alpha_0\mu}^0 \frac{G_{\alpha_0, n_1\alpha_1}^i}{G_{\alpha_0, \alpha_0}^i} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\gamma_{\alpha_0, n_1\alpha_1}^i}{\varepsilon_i - \varepsilon_0^0 - \Delta_1} \sum_{n\alpha} M_{n\alpha, \alpha_0}^{np} \left(a_{\alpha_0\mu}^0 - a_{\alpha_0\mu}^0 \frac{G_{\alpha_0, n\alpha}^i}{G_{\alpha_0, \alpha_0}^i} \right) \right] \right\}^2 \Delta_1^2 |a_{n_1\alpha_1}^i|^2, \quad (10)$$

где I_0 — интенсивность поглощения света примесью, $P_\mu = \sum_{\alpha} P_{\alpha} a_{\alpha\mu}^0$ — дипольный момент перехода μ -ой экситонной зоны, θ_μ — угол между направлениями P_μ и P_{α_0} , $|a_{n_1\alpha_1}^i|^2$ — вероятность нахождения возбуждения на возмущенной примесью молекуле, определяемая из нормировки волновой функции (2)

$$|\Delta_1 a_{n_1\alpha_1}^i|^2 = \frac{2 \sum_{n\alpha} \tilde{G}_{n\alpha, n_1\alpha_1}^i \gamma_{n\alpha, \alpha_0}^i \gamma_{\alpha_0, n_1\alpha_1}^i |a_{n_1\alpha_1}^i|^2 (1 + \sum_{n\alpha} |a_{n_1\alpha_1}^i|^2)}{\varepsilon_i - \varepsilon_0^0 - \Delta_i} + \frac{1}{(\varepsilon_i - \varepsilon_0^0 - \Delta_i)^2}. \quad (11)$$

Первое слагаемое в выражении (10) определяет вклад в интенсивность поглощения света, обусловленный оптическим переходом в примесной молекуле. Анализ данного явления проведен в [1]. Следующие члены определяют «перекачку» интенсивности от экситонной зоны.

Для количественных расчетов требуется знать закон дисперсии экситонов, Δ_0 , Δ_1 и $M_{n\alpha, \alpha_0}^{np}$. Обычно для локальных уровней диагональная функция Грина ($G_{n_1\alpha_1, n_1\alpha_1}^i$) намного больше недиагональных. Поэтому в формулах (10) и (11) достаточно задать лишь матричный элемент $M_{n\alpha, \alpha_0}^{np}$, положив остальные равными нулю. Это оправдано также тем, что взаимодействие между молекулами α_0 и $n_1\alpha_1$ максимально.

Закон дисперсии определяет функции Грина $G_{n\alpha, n'\alpha'}$, которые для кристалла нафталина известны [5]. Величины параметров Δ_0 и Δ_1 можно менять с помощью дейтерирования кристалла и примеси или внешним электрическим полем [4]. Величина $M_{n\alpha, \alpha_0}^{np}$ в настоящее время не известна. Она может быть определена при сопоставлении расчетных данных с экспериментом.

На рис. 2 приведена зависимость интенсивности локального уровня от его положения, рассчитанная по формуле (10) с варьированием параметра Δ_1 . При расчетах полагалось, что $\Delta_0 = -100 \text{ см}^{-1}$, $M_{n\alpha, \alpha_0}^{np} = 10 \text{ см}^{-1}$. В этом случае имеет смысл рассматривать a -компоненту полосы, и тогда коэффициенты $a_{\mu\alpha} = 1/\sqrt{2}$ [6].

Как видно из рис. 2, вблизи экситонной зоны имеет место эффект Рашба для локального уровня. Расстояние от зоны, меньше которого уровень начинает разгораться, существенно зависит от параметров системы. Таким образом, при экспериментальном исследовании таких центров, могут быть определены не только величины взаимодействия между молекулами кристалла и примесями, но и отношение величин дипольных моментов перехода P_μ/P_{α_0} .

Литература

- [1] Л. Валкунас, В. И. Сугаков. Опт. к спектр., 40, 834, 1976.
- [2] Н. Н. Малыгина, М. Т. Шпак. Укр. физ. ж., 9, 991, 1964.
- [3] Э. И. Рашба. Опт. и спектр., 2, 568, 1957; ФТТ, 4, 3301, 1962.
- [4] Л. Валкунас, В. И. Сугаков. Лит. физ. сб., 19, 345, 1979.
- [5] Н. И. Остапенко, В. И. Сугаков, М. Т. Шпак. В сб.: Экситоны в молекулярных кристаллах. «Наукова думка», Киев, 1973.
- [6] А. С. Давыдов. Теория молекулярных экситонов. «Наука», М., 1968.

Поступило в Редакцию 4 января 1981 г.