

СВЯЗАННЫЕ СОСТОЯНИЯ ЭКСИТОНА И ПОЛНОСИММЕТРИЧНОГО ФОНОНА ВБЛИЗИ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛА НАФТАЛИНА

*И.В.Бровченко, Л.Л.Валкунас¹⁾, Г.Б.Вектарис¹⁾,
Н.И.Остапенко, М.Т.Шнак*

В спектрах поглощения кристаллов нафталина с примесями гетероциклических соединений в области вибронного перехода ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u} a_g$ обнаружены экспериментально и рассчитаны теоретически связанные и квазилокальные трехчастичные комплексы: дефект + экситон + полносимметричный (ПС) фонон.

На основе динамической теории ¹ вибронные состояния молекулярных кристаллов рассматриваются как связанные и диссоциированные состояния двух квазичастиц: экситона и внутримолекулярного фонона. В примесных кристаллах возможно проявление трехчастичных комплексов. Причем, энергетический спектр таких кристаллов должен зависеть от взаимного расположения дефектных молекул кристалла и примеси, а также симметрии фононов ^{2, 3}.

Данная работа посвящена теоретическому и экспериментальному изучению спектров поглощения кристаллов нафталина с примесями гетероциклических соединений (бензофуран, индол, тионафтен) в области вибронного перехода ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u} a_g$. Такое рассмотрение проводится впервые и основывается на модели локального центра ⁴, связанного с переходами в возмущенных примесью молекулах нафталина. В отличие от задач о локализации экситона вблизи неполносимметричного (НС) фонона ⁴⁻⁶ для ПС фонона необходимо учитывать движение экситона и внутримолекулярного фонона. Гамильтониан рассматриваемой системы имеет вид

$$H = H_0 + H_{ex} - imp + H_{ex}^{(1)} - ph + H_{ex}^{(2)} - ph, \quad (1)$$

где

$$H_0 = \epsilon_0 \sum_{n\alpha} a_{n\alpha}^+ a_{n\alpha} + \sum_{n\alpha \neq m\beta} M_{n\alpha, m\beta} a_{n\alpha}^+ a_{m\beta} + \nu_0 \sum_{n\alpha} b_{n\alpha}^+ b_{n\alpha}, \quad (2)$$

$$H_{ex} - imp = \Delta_0 a_0^+ a_0 + \Delta a_1^+ a_1, \quad (3)$$

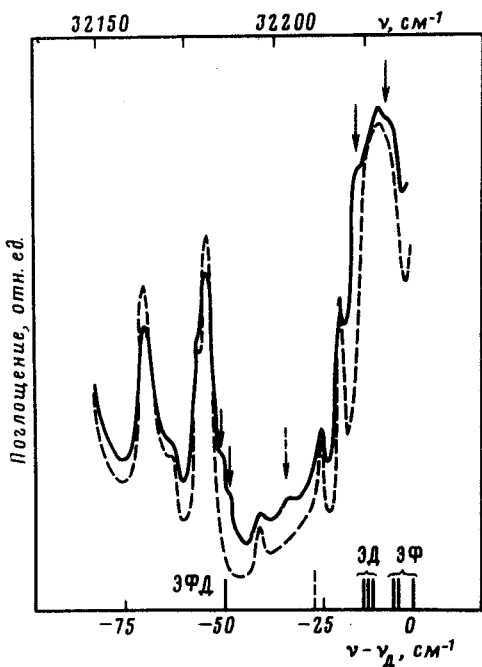
$$H_{ex}^{(1)} - ph = \Delta_\nu \sum_{n\alpha} a_{n\alpha}^+ a_{n\alpha} b_{n\alpha}^+ b_{n\alpha}, \quad (4)$$

$$H_{ex}^{(2)} - ph = \gamma^2 \sum_{n\alpha \neq m\beta} M_{n\alpha, m\beta} a_{n\alpha}^+ a_{m\beta} (b_{n\alpha}^+ b_{m\beta} + b_{m\beta}^+ b_{n\alpha} - b_{n\alpha}^+ b_{n\alpha} - b_{m\beta}^+ b_{m\beta}). \quad (5)$$

¹⁾ Институт физики Академии наук Литовской ССР.

Здесь $a_{n\alpha}^+$ ($a_{n\alpha}$) и $b_{n\alpha}^+$ ($b_{n\alpha}$) — экситонные и фононные операторы рождения (уничтожения) возбуждения на $n\alpha$ -ой молекуле. Индекс 0 отвечает примесному узлу, а индекс 1 — дефекту. ϵ_0 — энергия электронного терма молекулы в кристалле, ν_0 — частота ПС колебания в основном состоянии, $M_{n\alpha, m\beta}$ — матричный элемент резонансного взаимодействия между $n\alpha$ и $m\beta$ молекулами, Δ_0 и Δ — сдвиг энергии электронного возбуждения примеси и дефекта, Δ_ν — сдвиг колебательной частоты молекулы при электронном возбуждении, γ^2 — константа линейной электрон-фононной связи. В виду того, что терм примеси расположен далеко от исследуемой области ($\Delta_0 \gg \Delta$, $M_{n\alpha, m\beta}$), а ПС фонон бездисперсионный, вероятностью локализации на примесном узле и экситона, и фонона можно пренебречь. Для нафталина $\epsilon_0 = 31557 \text{ см}^{-1}$, $\nu_0 = 764 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_\nu = -57 \text{ см}^{-1}$, $\gamma^2 = 0,2$; для индола $\Delta = -72 \text{ см}^{-1}$.

Диагонализация гамильтониана (1) осуществлена в два этапа. В пренебрежении членом $H_{ex-ph}^{(2)}$ было получено нулевое приближение⁴. Затем оно было использовано для численного решения задачи на двумерной сетке (учтено семь конфигурационных сфер) нафталина в приближении взаимодействия ближайших соседей уже с учетом члена $H_{ex-ph}^{(2)}$, который при этом не предполагался малым. Таким образом, расчет выполнен без единого произвольного параметра.



Спектр поглощения монокристалла нафталина с примесью индола в области вибронного перехода с ПС фононом 707 см^{-1} ($C = 1\%$, $T = 4,2 \text{ К}$). Штриховой линией дан спектр кристалла чистого нафталина примерно той же толщины, ординаты произвольны. Полосы, наблюдаемые с длинноволновой стороны от A_2 -полосы, соответствуют слабым электронно-колебательным переходам в нафталине, усиленным за счет значительной толщины образца. Стрелками указаны экспериментально наблюдаемые полосы локальных экситонов, а черточками на шкале частот — расчетные

Для примеси индола расчет дает целый ряд новых уровней. Уровень, наиболее удаленный от дна зоны двухчастичных состояний ($\nu_D = 32240 \text{ см}^{-1}$), описывается, в основном, состоянием, когда экситон и внутримолекулярный фонон локализованы на дефекте, обозначим их ЭФД; состояния с экситоном, локализованным преимущественно на дефекте и движущимся в окрестности фононом обозначим ЭД, а состояния с преобладающей совмещенной конфигурацией экситона и фонона — ЭФ.

Рассмотрим результаты, полученные для системы нафталин + индол. Спектры записаны на спектрографе ДФС-13/2 с фотоприставкой ФЭП-2 (дисперсия $2 \text{ \AA}/\text{мм}$). Монокристаллические лепестки толщиной 10 мкм выращивались возгонкой. На рисунке приведен спектр

поглощения монокристалла нафталина с примесью индола в области вибронного перехода с ПС фононом. Для сравнения дан спектр чистого нафталина, где A_2 -полоса соответствует связанному состоянию экситона и ПС фонона, у которой $\nu_{A_2} - \nu_D = -12 \text{ см}^{-1}$. Видно, что внедрение примеси индола приводит к появлению в спектре новых полос (на рисунке они отмечены стрелками). Интенсивность этих полос растет с увеличением ее концентрации (от 0,3 до 5%). Рассчитанные положения новых полос хорошо совпадают с экспериментальными данными¹⁾. Например, для индола расчет дает $\epsilon_{\text{ЭФД}}^T = -50 \text{ см}^{-1}$ (отсчет идет от ν_D), а на эксперименте $\epsilon_{\text{ЭФД}}^{\text{Э}} = -52 \text{ см}^{-1}$. Для серий ЭД и ЭФ на эксперименте получены полосы, соответствующие огибающей рассчитанных полос, так как разрешить полосы с интервалом в $1 - 2 \text{ см}^{-1}$ наша методика не позволяет. Например, в случае индола $\epsilon_{\text{ЭД}}^T = - (17, 15, 14, 13, 12) \text{ см}^{-1}$, а $\epsilon_{\text{ЭД}}^{\text{Э}} = -17 \text{ см}^{-1}$; $\epsilon_{\text{ЭФ}}^T = - (8, 7) \text{ см}^{-1}$, $\epsilon_{\text{ЭФ}}^{\text{Э}} = -8 \text{ см}^{-1}$. Аналогичные результаты получены для других примесей: тионафтена и бензофурана.

Отметим особенности ЭД и ЭФ состояний. Состояния ЭД являются локальными. На это указывает поведение амплитуд их волновых функций. Расчет, показывает, что, например для ЭД состояния с $\epsilon_{\text{ЭД}} = -17 \text{ см}^{-1}$, волновая функция на узлах решетки убывает для первой, третьей и четвертой конфигурационных сфер соответственно как 0,3; 0,1 и 0,004.

В отличие от ЭД состояний, состояния ЭФ являются квазилокальными, поскольку они попадают внутрь A_2 -зоны, ширина которой составляет 30 см^{-1} . Чтобы подтвердить возможность их наблюдения была рассчитана полуширина квазилокальных уровней в модели зонной структуры с плотностью состояний вида $\sqrt{\nu_{A_2}^2 - \nu_{\text{ЭФ}}^2}$ (ν_{A_2} — дно A_2 -зоны, $\nu_{\text{ЭФ}}$ — положение ЭФ уровня). Такие оценки дают полуширины ЭФ уровней вблизи дна A_2 -зоны $\sim 1 - 2 \text{ см}^{-1}$.

Хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных показывает, что наличие тонкой структуры в вибронных спектрах исследованных кристаллов связано с взаимодействием двух квазичастиц (экситона и внутримолекулярного фонона) вблизи дефекта. Это подтверждает динамическую теорию¹⁾ и правильность модели локальных экситонов⁴⁾ в исследуемых системах. Эти исследования позволили впервые наблюдать квазилокальные состояния трехчастичных комплексов.

Авторы благодарны Э.И.Рашба и В.И.Сугакову за обсуждение работы и ценные замечания.

Литература

1. Рашба Э.И. ЖЭТФ, 50, 1164, 1966; 54, 542, 1968.
2. Бродде В.Л., Рашба Э.И. Шека Е.Ф. Спектроскопия молекулярных экситонов, М.: Энергоиздат, 1981.
3. Кривенко Т.А., Лейдерман А.В., Рашба Э.И., Шека Е.Ф. Письма в ЖЭТФ, 25, 533, 1977.
4. Остапенко Н.И., Сугаков В.И., Шпак М.Т. Сб. "Экситоны в молекулярных кристаллах", "Наукова думка", Киев, 1973, с. 92.
5. Остапенко Н.И., Шпак М.Т. Письма в ЖЭТФ, 1972, 16, 513.
6. Валкунас Л.Л., Сугаков В.И. Литовский физ. сборник, 1975, 15, 647.
7. Бровченко И.В., Валкунас Л.Л., Остапенко Н.И., Третьяков С.Г., Шпак М.Т. ФТТ, 1983, 25, 465.

Поступила в редакцию
3 мая 1983 г.

После переработки
9 ноября 1983 г.

Институт физики
Академии наук Украинской ССР

¹⁾ Полоса, отмеченная штриховой стрелкой на рисунке, по-видимому связана с более сложной структурой центра — возмущением молекулой примеси нескольких молекул кристалла²⁾. Это объяснение согласуется качественно и количественно с аналогичной структурой в области ПС фонона⁵⁾.