

УДК 539.21.535.343
© 1990

ОСОБЕННОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЛОКАЛЬНЫХ ПОЛОС, СООТВЕТСТВУЮЩИХ СЛАБЫМ ЭКСИТОННЫМ ПЕРЕХОДАМ

И. В. Бровченко

Исследована поляризация большого числа локальных полос, возникающих в оптических спектрах кристаллов нафталина вследствие замещения молекул кристалла химически неидентичными примесями. Обнаружено, что она меняется в широких пределах (от $P_{b/a} < 0.1$ до $P_{b/a} > 10$), причем зависимости поляризации локальной полосы от ее расстояния до экситонной зоны кристалла не наблюдается. Это объясняется тем, что на поляризацию локальных полос, соответствующих слабым экситонным переходам, значительное влияние оказывает резонансное смешивание локальных и примесных состояний.

Поляризация экситонных переходов в молекулярных кристаллах обычно близка к вычисленной на основе модели ориентированного газа. Однако в ряде случаев наблюдаются и существенные отличия, в первую очередь для слабых экситонных переходов. Эти отличия объясняли конфигурационным смешиванием различных возбужденных состояний молекул в кристалле вследствие межмолекулярного взаимодействия (эффект Крайга) [1, 2]. Возможности экспериментального исследования данного явления в чистых молекулярных кристаллах ограничены. Поэтому представляет интерес исследование влияния примесных молекул на поляризацию экситонных переходов.

Наличие примеси в молекулярном кристалле приводит к возникновению локальных экситонных состояний, являющихся возбужденными состояниями молекул кристалла, расположенных вблизи примеси. Такие состояния могут проявляться в оптических спектрах примесных молекулярных кристаллов в виде серий локальных полос, смещенных относительно соответствующих экситонных серий в спектрах чистого кристалла [3].

Исследование локальных состояний позволяет получать информацию о межмолекулярных взаимодействиях, определяющих экситонные свойства молекулярных кристаллов. Так, например, недавно была обнаружена зависимость положения локальной полосы от потенциала ионизации молекулы примеси [4, 5]. Это позволило установить, что в формировании нижней экситонной зоны кристалла нафталина важную роль играют состояния с переносом заряда.

Известные из литературы экспериментальные исследования поляризации локальных полос немногочисленны [3, 6-8]. Наиболее подробно в этом плане исследован нижайший синглетный переход кристалла нафталина. В работе [3] было обнаружено, что с приближением локальной полосы ко дну экситонной зоны ее поляризация существенно меняется в пользу поляризации нижайшей экситонной подзоны (такая зависимость была получена для трех локальных полос, соответствующих примесям триафтаена, индола и бензофурана в нафталине). Это объяснялось резонансным смешиванием локальных и зонных состояний (эффект Рашба) [9]. В то же время наблюдались и значительные отклонения от такого поведения (в случае примесей монопроизводных нафталина и примеси бензселенофена), их связывали с влиянием примесных состояний на поляризацию локаль-

ных полос [7, 8] или с особенностями поляризации поверхностных локальных уровней [10]. Однако имеющихся экспериментальных данных было явно недостаточно для того, чтобы сопоставить влияние различных факторов на поляризацию локальных полос.

В данной работе экспериментально исследована поляризация большого числа локальных полос в оптических спектрах поглощения примесных кристаллов нафталина в области нижайшего синглетного перехода. В качестве примесей использовались различные ароматические и гетероароматические молекулы — производные бензола, тиафена, пиррола, селенофена и т. д. Концентрация примеси определялась навесками исходных веществ и составляла 1 %. Примесные монокристаллы выращивались методом сублимации из газовой фазы и имели развитую *ab*-плоскость. Спектры поглощения регистрировались с помощью спектрографа ДФС-13/2 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-2. Температура образцов 4.2 К. Погрешность в определении положения полос в спектре не превышала $\pm 0.5 \text{ см}^{-1}$.

При анализе полученных результатов мы будем использовать поляризационные отношения следующего вида:

$$P_{b/a} = S_b/S_a, \quad P_{b/(b+a)} = S_b/(S_b + S_a),$$

где S_b , S_a — интегральные коэффициенты поглощения локальных полос соответственно в *b*- и *a*-поляризованных компонентах спектра.

Таблица 1

Поляризация локальных полос в чисто электронной области спектров поглощения примесных кристаллов нафталина

Примесь	$\epsilon_A - \epsilon_x$, см^{-1}	$P_{b/a}$	Примесь	$\epsilon_A - \epsilon_x$, см^{-1}	$P_{b/a}$
Антрацен	12	0.07	2,5-дибромтиофен	5	1.25
5-метоксииндол	16	0.06	Анилин	10	1.42
Карбазол	28	0.04	2-метилбензселенофен	72	1.7
	5	0.20		46	1.0
Дурол	6	0.27		22	1.9
	3	0.14	Тионафтен	30	1.5 [3]
Бензселенофен	72	0.07	3,4-диметилфенол	66	1.5
	46	0.14	Резорцин	78	2.0
	22	0.30	Бензотиазол	22	2.2
2-метилиндол	7	0.35	Тетрабромтиофен	33	2.3
Дибензофуран	44	0.70	<i>o</i> -толуидин	8	2.3
	12	0.27	<i>m</i> -толуидин	5	2.4
2-идтиофен	16	0.52	2-хлорнафталин	30	>10 [7]
Индол	13	0.53 [3]	2-метилнафталин	10	>10 [7]
1,3-фенилендиамин	4	0.66	1-метилиндол	28	16

Примечание. $\epsilon_A = 31\,476 \text{ см}^{-1}$ — положение *A*-полосы кристалла нафталина, соответствующей дву экситонной зоне; ϵ_x — положение локальной полосы.

В табл. 1 приведены полученные нами в данной работе, а также некоторые полученные ранее значения поляризационного отношения $P_{b/a}$ для большого числа чисто электронных локальных полос, соответствующих нижайшему экситонному переходу в примесных кристаллах нафталина. Как видно из таблицы, поляризация локальных полос меняется в широких пределах, причем она в большинстве случаев существенно отличается от поляризации экситонного перехода.

Рассмотрим основные факторы, определяющие поляризацию локальных полос. При этом будем предполагать, что молекула примеси изоморфно замещает молекулу кристалла.

В первом приближении поляризацию локальной полосы (как и поляризацию соответствующего экситонного перехода) можно рассчитать на

основе модели ориентированного газа. Вследствие межмолекулярного взаимодействия в кристалле локальные состояния резонансно смешиваются с другими возбужденными состояниями кристалла, что окажет влияние на поляризацию локальных полос.

Здесь можно выделить резонансное смешивание локальных состояний с соответствующими зонными состояниями (эффект Рашба) [9]. Поскольку локальные полосы обычно лежат на небольших (менее ширины зоны) расстояниях от дна экситонной зоны, то эффект Рашба оказывает существенное влияние на их поляризацию. Этот эффект (в отсутствие других факторов) приводит к регулярной зависимости поляризации локальной полосы от ее расстояния до экситонной зоны.

Необходимо также учесть смешивание локальных состояний с другими синглетными состояниями молекул кристалла, а также с синглетными состояниями молекул примеси. Смешивание различных синглетных состояний молекул чистого кристалла (эффект Крэйга) [1] может существ-

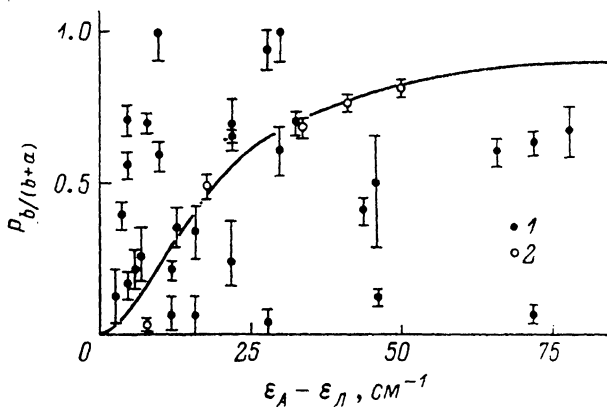


Рис. 1. Зависимость поляризационного отношения $P_{b_l/(b+a)}$ от расстояния полосы до дна экситонной зоны.

венно изменять поляризацию слабых экситонных переходов. Введение в кристалл примеси приводит к изменению указанного смешивания. Это связано с отличиями характеристик синглетных переходов молекулы примеси и замещенной ею молекулы кристалла. Таким образом, примесь изменяет условия эффекта Крэйга в кристалле, и эти изменения зависят от свойств данной примеси. Это скажется в первую очередь на поляризации локальных полос, поскольку они соответствуют переходам в молекулах кристалла, ближайших к примеси. Естественно ожидать, что влияние примеси на поляризацию локальных полос будет тем заметнее, чем сильнее сказывается эффект Крэйга на поляризацию рассматриваемого экситонного перехода в чистом кристалле, т. е. оно будет существенным для локальных полос, соответствующих слабым экситонным переходам.

Таким образом, можно выделить два основных фактора, определяющих поляризацию локальных полос: 1) эффект Рашба, который приводит к регулярной зависимости поляризации локальной полосы от ее расстояния до экситонной зоны; 2) влияние примеси на эффект Крэйга; это влияние существенно только для локальных полос, соответствующих слабым экситонным переходам, и зависит от свойств данной примеси.

В соответствии с вышеизложенным проанализируем полученные нами экспериментальные результаты.

В первую очередь рассмотрим зависимость поляризации локальной полосы от ее расстояния до экситонной зоны. Эффект Рашба для нижней экситонной зоны кристалла нафталина приводит к тому, что с приближением локальной полосы ко дну зоны ее поляризация резко меняется в пользу поляризации нижней экситонной подзоны, т. е. в пользу

a -поляризации. На рис. 1 приведена подобная зависимость для примесных полос в спектрах поглощения изотопно-примесных кристаллов дейтеронафталинов (теоретическая кривая и экспериментальные точки 2) [11]. На этом же рисунке (точки 1) приведены полученные нами экспериментальные значения поляризационных отношений $P_{b/(b+a)}$ для локальных полос (используются значения $P_{b/(b+a)}$, так как поляризация локальных полос меняется в широких пределах).

Как видно из рис. 1, зависимости поляризации локальных полос от их расстояния до экситонной зоны не наблюдается. Это можно наглядно продемонстрировать на следующем примере. В спектрах поглощения кристалла нафталина с примесями бензселенофена и 2-метилбензселенофена наблюдаются соответственно по три локальные полосы в чисто электронной области, причем они практически совпадают по частотам. Однако поляризационные отношения $P_{b/a}$ для локальных полос, расположенных на

одинаковых расстояниях от дна экситонной зоны, отличаются в этих примесных системах соответственно в 25, в ~ 7 и ~ 6 раз (табл. 1, рис. 2).

Полученные результаты позволяют нам предположить, что на поляризацию локальных полос, соответствующих нижней экситонной зоне кристалла нафталина, существенное влияние оказывает другой фактор — изменение условий проявления эффекта Крэйга в результате введения примеси.

Нижайший электронный переход в свободной молекуле нафта-

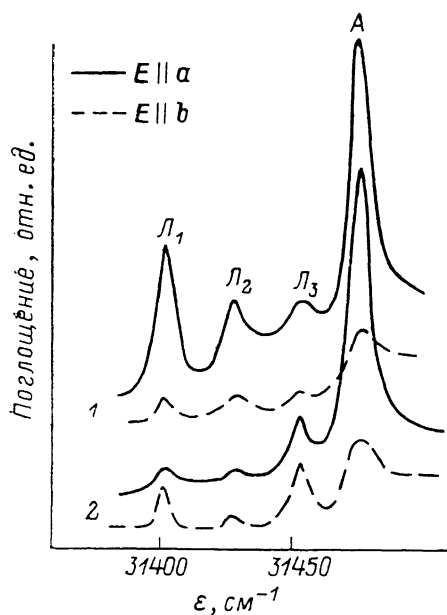


Рис. 2. Начальные участки спектров поглощения кристаллов нафталина с примесями бензселенофена (1) и 2-метилбензселенофена (2).

лина поляризован вдоль длинной оси. В соответствии с этим в модели ориентированного газа поляризация данного перехода в кристалле должна быть равна $P_{b/a}=0.16$. Однако на эксперименте было получено значение $P_{b/a}=100$ [12]. Столь значительное отличие обусловлено эффектом Крэйга [13]: слабый нижайший переход ($f \sim 10^{-4}$) смешивается с более сильными вторым и третьим электронными переходами молекулы нафталина вследствие межмолекулярного взаимодействия в кристалле.

Для оценки влияния примеси на поляризацию локальных полос в результате изменения эффекта Крэйга необходимо учесть отсутствие молекулы кристалла, замещенной примесью, и рассмотреть смешивание локальных и примесных состояний. Это смешивание определяется матричным элементом резонансного взаимодействия между локальным и примесным состояниями, энергетическим расстоянием между ними, силами осцилляторов и поляризациями переходов в эти состояния.

Матричные элементы резонансного смешивания локальных и примесных состояний в общем случае нам неизвестны. Для синглетных локальных уровней нафталина с примесью бензселенофена были получены значения около 50 см^{-1} [8]. В случае триплетных локальных уровней примесных кристаллов нафталина и дифенила были получены значения матричных элементов от нескольких десятков до нескольких сотен см^{-1} [14].

Нижайшие синглетные переходы молекул, использованных нами в качестве примесей, характеризуются значительным разнообразием параме-

Таблица 2

Характеристики нижайших синглетных переходов некоторых органических молекул

Молекула	Положение электронного 0-0 перехода, см ⁻¹	Сила осциллятора f	Направление дипольного момента перехода относительно длинной оси молекулы, град	Примечание
Нафталин [15]	I. 32400 32020	0	0	Расчет
		0.0001	0	Эксперимент, пары
	II. 36200 35900	0.21	90	Расчет
		0.11	90	Эксперимент, пары
Триафтен [16] [17] [18]	I. 35300 33285	0.002	-31	Расчет
		0.495	2	Эксперимент, кристалл
	II. 40800			Расчет
Индол [18] [18] [18]	I. 34600 35239	0.004	74	Расчет
		0.290	-26	Эксперимент, пары
	II. 39400			Расчет
Дибензофуран [16] [19] [18] [19]	I. 34000 33100	0.003	90	Расчет
		0.04	90	Эксперимент, кристалл
	II. 36100 33600	0.226	0	Расчет
		0.29	0	Эксперимент, кристалл
Карбазол [16] [19]	I. 32500 29700 29424	0.02	90	Расчет
		0.04	90	Эксперимент, кристалл
			90	Эксперимент, в кристалле нафталина
	II. 35900 34100	0.211 0.16	0 0	Расчет
2-хлортиофен [16] [19] [26]	I. 39000 41000	0.24		Эксперимент, кристалл
		0.19		Расчет
	II. 44100	0.04		Эксперимент, раствор в гексане
Бензселенофен	I. 32300	0.03		Расчет
2-метилбензселенофен	I. 32900	<0.01		Эксперимент, в кристалле нафталина

тров, которые определяют влияние примесных состояний на поляризацию локальных полос (табл. 2).

Оценки влияния смешивания локальных и приемных состояний на поляризацию локальных полос можно сделать на основе теории, развитой в [8, 21]. Они показывают, что во всех исследованных нами примесных кристаллах нафталина смешивание локальных и примесных состояний может значительно (в несколько раз и более) изменять поляризационное отношение $P_{b/a}$ для локальных полос. Это вполне согласуется с тем фактом, что поляризационное отношение $P_{b/a}$ для рассматриваемого слабого экситонного перехода нафталина ($f \sim 10^{-4}$) изменяется в сотни раз в результате смешивания с другими переходами нафталина, ближайший из которых лежит на расстоянии около 3000 см⁻¹ и имеет силу осциллятора $f=0.11$, а все использованные нами примесные молекулы имеют интенсивные переходы ($f > 0.1$) на расстояниях менее 8000 см⁻¹ от рассматриваемого перехода нафталина.

Таким образом, введение примеси существенно изменяет условия эффекта Крайга для нижайшего экситонного перехода кристалла нафталина. Разнообразие факторов, определяющих смешивание локальных и примесных состояний в различных примесных системах, обуславливает изменение поляризации локальных полос в широких пределах. Наложение этого эффекта на эффект Рашба приводит к тому, что регулярной зависимости поляризации локальной полосы от ее расстояния до экситонной зоны в явном виде не наблюдается (рис. 1).

Теоретические оценки не позволяют нам определить локальные полосы, на поляризацию которых примесь оказывает несущественное влия-

нее. Можно попытаться выделить на рис. 1 регулярную зависимость поляризации локальной полосы от ее расстояния до экситонной зоны для какого-то набора точек и считать, что в этих случаях влияние примеси на поляризацию локальных полос мало. Однако нам это представляется некорректным, поскольку тогда необходимо установить и другой признак, по которому можно выделить данный набор точек, а этого сделать не удается.

Информацию о смешивании локальных и примесных состояний можно также получить на основе анализа электронно-колебательных спектров люминесценции. В работе [21] предполагалось, что значительное смешивание локальных и примесных состояний может приводить к проявлению колебаний примеси в электронно-колебательных спектрах локальных экситонов. Такое явление наблюдалось экспериментально в спектрах люминесценции кристалла нафталина с примесью бензселенофена [8]. В то же время мы не наблюдаем такого явления в случае примеси 2-метилбензселенофена в нафталине. Это можно объяснить тем, что нижайший синглетный переход 2-метилбензселенофена лежит почти в два раза дальше от рассматриваемого перехода нафталина, чем нижайший переход бензселенофена. Кроме того, он значительно слабее по интенсивности (табл. 2). Это обуславливает меньшее смешивание локальных и примесных состояний в случае примеси 2-метилбензселенофена. С этим согласуется и сравнение поляризаций локальных полос в спектрах этих примесных систем. В случае примеси 2-метилбензселенофена поляризация локальных полос ближе к поляризации, ожидаемой в отсутствие смешивания локальных и примесных состояний, чем в случае примеси бензселенофена (табл. 1, рис. 2).

В спектрах поглощения примесных кристаллов нафталина наблюдаются также вибронные локальные полосы в области интенсивного вибронного перехода нафталина с участием неполносимметричного колебания ($\omega_0 = 509 \text{ см}^{-1}$). Исследования поляризации вибронных локальных полос показали, что по сравнению с поляризацией чисто электронных локальных полос она меняется в значительно меньших пределах: от $P_{b/a} = 1$ до $P_{b/a} = 6$. Это можно объяснить тем, что вибронные локальные полосы лежат на небольших (обычно не более 120 см^{-1}) расстояниях от интенсивного вибронного перехода нафталина (для него $P_{b/a} = 5$ [12]), который и оказывает определяющее влияние на их поляризацию.

Необходимо отметить, что на поляризацию локальных полос может также повлиять изменение ориентации молекул кристалла в результате введения примеси. Однако для рассматриваемых примесных систем эти изменения невелики. Так, например, расчеты показывают, что повороты молекул кристалла нафталина, соседствующих с примесной молекулой антрацена или с вакансией, не превышают $2-3^\circ$ [22]. Отметим здесь также, что среди всего набора использованных примесных молекул только в отношении некоторых монопроизводных нафталина можно предполагать, что они не образуют истинного раствора замещения в нафталине [23], и ожидать проявления особенностей поляризации поверхностных локальных уровней [10].

Таким образом, проведенные в данной работе исследования показывают, что на поляризацию локальных полос, соответствующих нижайшему синглетному переходу кристалла нафталина, значительное влияние оказывает резонансное смешивание локальных и примесных состояний. Это приводит к изменению поляризации локальных полос в широких пределах и к отсутствию ее зависимости от расстояния локальной полосы до экситонной зоны. Указанные особенности поляризации локальных полос связаны с тем, что рассматриваемый экситонный переход кристалла нафталина является слабым и подтвержден существенно влиянию других возбужденных состояний кристалла. Критерием «слабости» перехода может служить степень отличия его поляризации в кристалле от вычисленной в приближении модели ориентированного газа. Поляризация локальных полос, соответствующих более сильным экситонным переходам (например, ни-

жайшему синглетному переходу кристалла антрацена, поляризация которого близка к вычисленной в приближении модели ориентированного газа), будет значительно менее чувствительна к влиянию примесных состояний. В этом случае можно ожидать регулярную зависимость поляризации локальных полос от их расстояния до экситонной зоны в соответствии с эффектом Рашба.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что исследования поляризации локальных полос значительно расширяют возможности изучения межмолекулярных взаимодействий, определяющих экситонные свойства молекулярных кристаллов.

Автор выражает благодарность Г. А. Сандулу за обсуждение результатов работы.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Craig D. P. // J. Chem. Soc. Lond. 1955. P. 2302.
- [2] Агранович В. М. Теория экситонов. М., 1968. 384 с.
- [3] Остапенко Н. И., Сугаков В. И., Шпак М. Т. // Экситоны в молекулярных кристаллах. Киев, 1973. С. 92—140.
- [4] Бровченко И. В., Остапенко Н. И., Шпак М. Т. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 1. С. 261—262.
- [5] Бровченко И. В., Остапенко Н. И., Сугаков В. И., Шпак М. Т. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1988. Т. 52. № 4. С. 659—662.
- [6] Brillante A., Craig D. P., Mau A. W.-H., Rajikan J. // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 31. N 2. P. 215—219.
- [7] Малыгина Н. М., Шпак М. Т. // УФЖ. 1964. Т. 9. № 9. С. 991—999.
- [8] Brovchenko J. V., Ostapenko N. J., Shpak M. T., Valkunas L. L., Vektaris G. B. // Phys. St. Sol. (b). 1985. V. 130. P. 281—291.
- [9] Рашба Э. И. // ФТТ. 1962. Т. 4. № 11. С. 3301—3320.
- [10] Сугаков В. И., Товстенко В. И. // ФТТ. 1969. Т. 11. № 5. С. 1425—1427.
- [11] Мелетов К. П., Шека Е. Ф. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 5. С. 1291—1299.
- [12] Sheka E. F., Terenetskaya J. P. // Chem. Phys. 1975. V. 8. P. 99—111.
- [13] Craig D. P., Walmsley S. H. // Mol. Phys. 1961. V. 4. P. 113—124.
- [14] Komada Y., Yamauchi S., Hirota N. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. N 4. P. 1651—1660.
- [15] Броуде В. Л., Рашба Э. И., Шека Е. Ф. Спектроскопия молекулярных экситонов. М., 1981. 248 с.
- [16] Vuemi G., Zuccarello F., Romeo G. // J. Mol. Struct. Theochem. 1983. V. 94. P. 115—126.
- [17] Харитоновна О. П. // Опт. и спектр., люминесценция. 1963. С. 77—83.
- [18] Hager J. W., Demmer D. R., Wallace S. C. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 1375—1382.
- [19] Tanaka M. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1976. V. 49. N 12. P. 3382—3388.
- [20] Nyulaszi I., Veszpremi T. // J. Mol. Struct. 1986. V. 140. P. 353—357.
- [21] Валкунас Л. Л., Сугаков В. И. // Опт. и спектр. 1976. Т. 40. № 4. С. 834—837.
- [22] Craig D. P., Markey B. R., Griewank A. O. // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 62. N 2. P. 223—229.
- [23] Китайгородский А. И. Смешанные кристаллы. М., 1983. 280 с.

Институт физики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
29 ноября 1988 г.
В окончательной редакции
25 июля 1989 г.