

УДК 535.33

© 1992

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ АКУСТИЧЕСКОЙ ВОЛНЫ НА СПЕКТР ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ТРИПЛЕТНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

*В. А. Андреев, Ю. И. Прилуцкий*

В рамках СПВ-механизма спин-фононной связи исследуется акустофосфоресцентный двойной резонанс. Данное явление заключается в том, что при прохождении акустической волны в кристалле протекает процесс поглощения фононов с одновременным переходом между спиновыми подуровнями триплетного возбужденного состояния. При этом происходит изменение относительных заселенностей спиновых подуровней, которое проявляется в изменении интенсивности и времени затухания детектируемого спектра фосфоресценции. Для изотопической примеси в кристалле дейтеронафталина получены численные значения вероятностей прямых однофононных переходов при высоких магнитных полях и нулевом поле. Проведен детальный анализ зависимости переходов от направления распространения акустической волны.

Из-за сильной анизотропии межмолекулярных взаимодействий в органических молекулярных кристаллах при трансляционных движениях молекул происходит одновременно вращение молекул вокруг их осей, т. е. имеет место смешивание поступательного и вращательного движений (СПВ). СПВ-механизм обуславливает возможность модуляции энергии взаимодействий тонкой структуры (ТС) спиновых подуровней акустическими фононами и является основным источником низкотемпературной спин-решеточной релаксации (СРР) [1].

В работах [2, 3] СПВ-механизм предложен для объяснения наблюдаемого на эксперименте [4, 5] акустофосфоресцентного двойного резонанса (АФДР). Данное явление возникает из-за того, что при прохождении акустической волны в кристалле протекает процесс поглощения фононов с одновременным переходом между спиновыми подуровнями триплетного возбужденного состояния. Вследствие этого происходит изменение относительных заселенностей спиновых подуровней, которое проявляется в изменении интенсивности и времени затухания детектируемой фосфоресценции с триплетных уровней примесной молекулы. В настоящей работе продолжено развитие теории АФДР на примере изотопической примеси в кристалле дейтеронафталина. Получены численные значения вероятностей соответствующих переходов для прямых процессов первого порядка. Особенностью работы является детальный анализ механизма спин-фононной связи и зависимости скорости переходов от направления распространения акустической волны.

Спин-гамильтониан триплетно-возбужденной примесной молекулы имеет вид

$$H_S = H_Z + H_{FS}, \quad (1)$$

где оператор

$$H_Z = g\beta H S \quad (2)$$

описывает зеэмановское взаимодействие суммарного спина электронов триплетно-возбужденной примесной молекулы ( $S = 1$ ) со стационарным магнитным полем  $H$ ,  $g$  — фактор спектроскопического расщепления,  $\beta$  — магнетон Бора,

$$H_{FS} = \sum_{\mu, \nu} D_{\mu\nu} S_{\mu} S_{\nu} \quad (3)$$

— электронный спин-гамильтониан в нулевом поле, обуславливающий тонкую структуру спектров ЭПР, выраженный через компоненты электронного спина  $S_{\mu}$  и компоненты тензора ТС  $D_{\mu\nu}$ . Величины  $D_{\mu\nu}$  в системе главных осей молекулы выражаются через две константы ТС  $D$  и  $E$  [6]

$$D_{XX} = E - \frac{D}{3} \quad D_{YY} = -E - \frac{D}{3} \quad D_{ZZ} = \frac{2}{3}D. \quad (4)$$

Предположим, что в кристалле распространяется плоская монохроматическая акустическая волна  $j$ -й ветви с волновым вектором  $\mathbf{f}$  и частотой  $\omega_{fj}$ , равной частоте перехода между определенными спиновыми состояниями возбужденного примесного центра, которая значительно меньше дебаевской частоты. Взаимодействие спиновой системы с акустической волной возникает вследствие изменений компонент тензора ТС при поворотах молекул, обусловленных смещением их центров масс. Это взаимодействие описывается гамильтонианом [1]

$$\delta H_{FS} = \sum_{\mu, M} T_M^2 \Pi_{\mu}^M \Theta_{\mu}(t). \quad (5)$$

Здесь  $T_M^2$  — поляризационные операторы [7], записанные в системе координат с осью  $Z$ , направленной вдоль вектора  $H$ ;  $\Pi_{\mu}^M$  — константы, ненулевые значения которых представляют собой линейные комбинации постоянных ТС

$$\Pi_X^{\mp 1} = i(D + E), \quad \Pi_Y^{\mp} = \mp(D - E), \quad \Pi_Z^{\mp} = \mp i2E, \quad (6)$$

$\Theta_{\mu}(t)$  — бесконечно малый угол поворота вокруг  $\mu$ -й молекулярной оси

$$\Theta_{\mu}(t) = \left( \frac{\Pi V_0}{I_{\mu} \nu_{fj}} \right)^{1/2} \frac{e_{\mu}(fj)}{\omega_{fj}} [\exp(-i\omega_{fj}t) + \text{к. с.}], \quad (7)$$

где  $\Pi$  — величина потока акустической энергии,  $V_0$  — объем элементарной ячейки кристалла,  $I_{\mu}$  —  $\mu$ -я компонента момента инерции молекулы,  $\nu_{fj}$  — величина фазовой скорости,  $e_{\mu}(fj)$  —  $\mu$ -я компонента вектора поляризации.

Анализ явления АФДР проведем в двух предельных случаях, а именно в приближении высоких магнитных полей ( $g\beta H \gg D, E$ ) и при нулевом поле ( $H = 0$ ).

В высокополевом приближении вероятность переходов между триплетными подуровнями  $\sigma$  и  $\sigma'$  ( $\sigma, \sigma' = 0, \pm 1$ ) с поглощением фонона, вызываемых возмущением (5), равна

$$W_{\sigma\sigma'} = \frac{\pi V_0 \Pi}{\hbar} |\sigma - \sigma'| \sum_{\mu, \nu} T_{\mu\nu}(\text{fj}) A_{\mu}^{\sigma - \sigma'} \bar{A}_{\nu}^{\sigma - \sigma'} (\hbar\omega_{\sigma\sigma'}), \quad (8)$$

где

$$T_{\mu\nu} = (I_{\mu} I_{\nu})^{-1/2} e_{\nu}(\text{fj}) e_{\nu}(\text{fj}) f^{-2} v_{\text{fj}}^{-3}, \quad (9)$$

$$A_{\mu}^M = \sum_{\gamma} D_{M\gamma}^2 \Pi_{\mu}^{\gamma}, \quad (10)$$

$D_{M\gamma}^2$  — функции Вигнера [7], описывающие ориентацию вектора напряженности магнитного поля по отношению к равновесному положению молекулярных осей;  $\rho(\hbar\omega)$  — функция формы линии;  $\omega$  — ларморовская частота.

В случае нулевого поля

$$W_{\sigma\sigma'} = \pi V_0 \Pi \hbar\omega_{\sigma\sigma'}^2 T_{\mu\mu}(\text{fj}) \rho(\hbar\omega_{\sigma\sigma'}), \quad (11)$$

где  $\sigma, \sigma', \mu$  — несовпадающие индексы  $X, Y, Z$ , нумерующие молекулярные оси. Частоты переходов при  $H=0$

$$\hbar\omega_{XY} = D - E, \quad \hbar\omega_{YZ} = D + E, \quad \hbar\omega_{XZ} = 2E. \quad (12)$$

Значения параметров  $T_{\mu\nu}$ , фигурирующие в формулах (8), (11), были найдены нами в длинноволновом пределе ( $f \rightarrow 0$ ), когда связь поступательных и вращательных движений молекул может быть учтена по теории возмущений, дающей возможность установить связь величин  $T_{\mu\nu}$  с элементами динамической матрицы кристалла  $V^{r'i}$ , описывающих СПВ

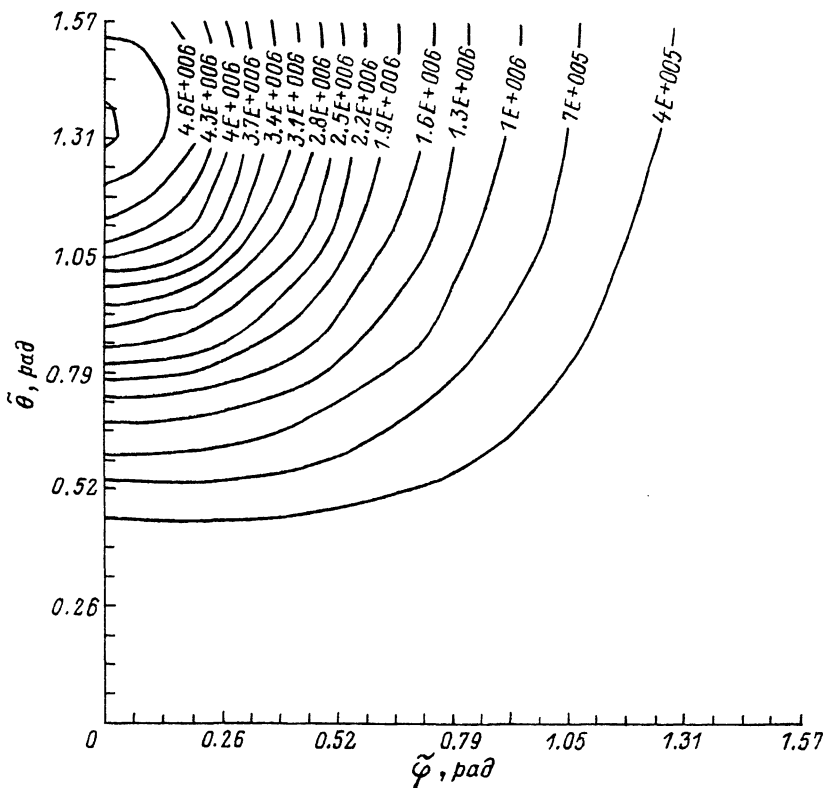
$$T_{\mu\nu} = (I_{\mu} I_{\nu})^{-1/2} \sum_{\lambda, \lambda'} \frac{u_{\lambda\mu} u_{\lambda'\nu}}{\omega_{0\lambda}^2 \omega_{0\lambda'}^2} \sum_j V_{\lambda}^{r'i}(n_j) \cdot V_{\lambda'}^{r'i}(n_j) v_j^{-3}(n) \quad (13)$$

(вывод формулы (13) дан в Приложении).

Для изотопической примеси в кристалле дейтеронафталина величины  $T_{\mu\nu}$  были рассчитаны на ЭВМ с использованием метода атом-атом потенциалов [8] и данных расчетов динамики молекулярных кристаллов [9]. При этом принималось во внимание то обстоятельство, что при низких значениях частоты эффекты примесной молекулы незначительны [10] и при расчетах оправдано использование данных по динамике решетки идеального кристалла.

Наличие центра симметрии у рассматриваемой нами системы приводит к тому, что отличными от нуля будут только диагональные элементы матрицы  $T_{\mu\nu}$ , т. е.  $T_{XX}, T_{YY}$  и  $T_{ZZ}$ . Однако численный расчет показал, что доминирующим является лишь один матричный элемент  $T_{XX}$ . Остальные на 2—3 порядка меньше по величине.

На рисунке приведена зависимость  $T_{XX}$  (изолинии) от направления распространения акустической волны в кристалле ( $\bar{\theta}, \bar{\varphi}$  — углы сферической системы координат). Как видим, значение величины  $T_{XX}$  возрастает с увеличением угла  $\bar{\theta}$  и уменьшением угла  $\bar{\varphi}$ .



Зависимость величины  $T_{XX}$  (изолинии) от ориентации волнового вектора акустической волны в кристалле дейтеронафталина с примесью нафталина.

Анализируя вклады разных слагаемых формулы (13), можно установить, что основной вклад в  $T_{XX}$  дает только одна акустическая ветвь, которая связывает в основном повороты молекулы вокруг ее длинной оси инерции.

Результаты численного анализа параметров  $T_{\mu\nu}$  позволяют получить более простые выражения для вероятностей переходов. В высокополюсовом приближении имеем

$$W_{10} = a \cos^2 2\varphi\rho (\hbar\omega_{10}), \quad (14)$$

$$W_{1-1} = \frac{1}{2} a \sin^2 2\varphi\rho (\hbar\omega_{1-1}), \quad (15)$$

где

$$a = \frac{\pi V_0 T_0 (D + E)^2}{\hbar} \Pi, \quad (16)$$

$\varphi$  — угол между вектором напряженности магнитного поля  $\mathbf{H}$  и длинной осью молекулы. При заданной мощности акустической волны  $\Pi = 10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup> и  $T_0 = 5 \cdot 10^6$  с<sup>3</sup>/(г · см<sup>3</sup>) для примеси нафталина в кристалле дейтеронафталина параметр  $a = 2 \cdot 10^{-18}$  (г · см<sup>2</sup>)/с<sup>3</sup>.

В нулевом магнитном поле доминирует переход между спиновыми состояниями  $Y$  и  $Z$

$$W_{YZ} = \rho (\hbar \omega_{YZ}). \quad (17)$$

Как видим, за резонанс при этом ответственно вращение молекулы вокруг ее длинной оси инерции.

Проведем численную оценку вероятностей переходов по формулам (14), (15), (17), для чего положим  $\varphi = 0$  и  $\rho(\hbar\omega) \sim 1/\hbar\Delta\omega$ , где  $\Delta\omega$  — полуширина линии ЭПР,  $\Delta\omega \sim 10^8 \text{ с}^{-1}$ . Окончательно имеем  $W_{10} = W_{YZ} \sim 20 \text{ с}^{-1}$ .

Таким образом, при высоких магнитных полях в спектре кристалла дейтеронафталина наблюдаются три линии (Зееман-эффект) и явление АФДР будет заключаться в перераспределении интенсивностей этих линий. Следовательно, должны существовать три частоты АФДР. В случае нулевого магнитного поля существенно изменяется интенсивность лишь одной линии. Поэтому должна наблюдаться одна частота АФДР.

Не менее важную роль при формировании АФДР играют релаксационные переходы, индуцируемые тепловыми фононами [11]

$$W_{10} = \frac{1}{4} \tilde{\alpha} \omega^3 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right]^{-1} \cos^2 2\varphi. \quad (18)$$

Для изотопической примеси в кристалле дейтеронафталина  $\tilde{a} = 4.2 \cdot 10^{-34} \text{ с}^2$ . При ориентации магнитного поля  $\varphi = 0$  и  $H = 10^4 \text{ Э}$  в области температур  $T < 20 \text{ К}$  имеем  $W_{10} \sim 1 \div 10 \text{ с}^{-1}$ . Отсюда следует, что релаксационные процессы, вызванные распространением в кристалле акустической волны заданной частоты, могут оказаться доминирующими по отношению к релаксационным процессам, индуцированным тепловыми фононами. Это указывает на то, что акустическая волна может вызвать заметное перераспределение заселенностей спиновых состояний и, следовательно, изменить спектр фосфоресценции. С другой стороны, явление АФДР может быть полезным для изучения связи поступательного и вращательного движений в кристалле, что важно для идентификации СПВ-механизма спин-фононного взаимодействия.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Расчет матрицы $T_{\mu\nu}$ по теории возмущений

Представим амплитудный вектор смещений молекул кристалла в виде вектор-столбца, в котором выделены трансляционная ( $e^t$ ) и вращательная ( $e^r$ ) компоненты, и запишем уравнения движения решетки в форме

$$\begin{pmatrix} \hat{T} & \hat{K} \\ \hat{V}^+ & R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^t \\ e^r \end{pmatrix} = \omega^2 \begin{pmatrix} e^t \\ e^r \end{pmatrix}, \quad (\text{П. 1})$$

где  $\hat{T}$ ,  $\hat{K}$  и  $\hat{V}$  — блоки элементов динамической матрицы, описывающие упругие взаимодействия при поступательных и вращательных движениях молекул, а также СПВ.

Из явного вида элементов динамической матрицы кристалла нафталина [8] следует, что в длинноволновом пределе ( $f \rightarrow 0$ )

$$\widehat{T}(\mathbf{f}) = \widehat{T}(0) + o(f^2),$$

$$\widehat{R}(\mathbf{f}) = \widehat{R}(0) + o(f^2),$$

$$\widehat{V}(\mathbf{f}) = o(f). \quad (\text{П. 2})$$

Таким образом, при  $\mathbf{f} = 0$  СПВ отсутствует и предельные амплитудные векторы подразделяются на две группы, описывающие чистые трансляции и чистые вращения. Компоненты этих векторов удовлетворяют уравнениям

$$\widehat{T}(0) \mathbf{e}'_0 = \omega^2 \mathbf{e}'_0, \quad (\text{П. 3})$$

$$\widehat{R}(0) \mathbf{e}'_0 = \omega^2 \mathbf{e}'_0. \quad (\text{П. 4})$$

Три вектора  $\mathbf{e}'_0 = \mathbf{e}'_{\alpha\lambda, \alpha}$ , соответствующие трижды вырожденному собственному значению  $\omega = 0$ , можно выбрать направленными вдоль кристаллических осей. Векторы  $\mathbf{e}'_0 = \mathbf{e}'_{\text{opt}, \alpha}$ ,  $\omega = \omega_{0 \text{ opt}, \alpha} \neq 0$  и  $\mathbf{e}'_0 = \mathbf{e}'_{\text{lib}, \lambda}$ ,  $\omega = \omega_{0 \text{ lib}, \lambda} \neq 0$ , описывающие предельные оптические и либрационные колебания, рассчитываются из уравнений (П.3)—(П.4).

При  $\mathbf{f} \neq 0$  СПВ приводит к тому, что акустические колебания имеют как трансляционную, так и вращательную компоненты. Используя предельные векторы и частоты в качестве нулевого приближения и учитывая соотношения (П.1)—(П.2), можем найти эти компоненты по теории возмущений. При этом в области линейной дисперсии их трансляционные компоненты не содержат примеси предельных оптических фононов и определяются уравнением

$$\left( \widehat{\Lambda}(\mathbf{n}) - \nu_j^2(\mathbf{n}) \right) \mathbf{e}'_{\text{ak}}(\mathbf{n}j) = 0, \quad (\text{П. 5})$$

в котором  $\nu_j(\mathbf{n})$  — фазовая скорость фонона  $j$ -й ветви, распространяющегося вдоль вектора  $\mathbf{n} = \mathbf{f}/|\mathbf{f}|$ , определяемая из условия обращения в нуль детерминанта уравнения (П.5), а

$$\widehat{\Lambda}(\mathbf{n}) = \frac{\partial^2}{\partial f^2} \left( \widehat{T}(\mathbf{f}) - \widehat{V}(\mathbf{f}) \widehat{R}(\mathbf{f}) \widehat{V}(\mathbf{f}) \right) \Big|_{\mathbf{f} \rightarrow 0}. \quad (\text{П.6})$$

Вращательная компонента амплитудного вектора этого фонона имеет вид

$$\mathbf{e}'_{\text{ak}}(\mathbf{n}j) = \sum_{\lambda} \mathbf{e}'_{\text{lib}, \lambda} \frac{(\mathbf{e}'_{\text{lib}, \lambda}, \widehat{V}(\mathbf{f}) \mathbf{e}'_{\text{ak}}(\mathbf{n}j))}{\omega_{0 \text{ lib}, \lambda}^2}. \quad (\text{П.7})$$

Обозначив  $u_{\mu}$  — проекцию предельного амплитудного вектора  $\lambda$ -го либрационного колебания на  $\mu$ -ю ось молекулы и

$$\nu_{\lambda}^{\text{tr}}(\mathbf{n}j) = \frac{\partial}{\partial f} \left( \mathbf{e}'_{\text{lib}, \lambda}, \widehat{V}(\mathbf{f}) \mathbf{e}'_{\text{ak}}(\mathbf{n}j) \right) \Big|_{\mathbf{f} = 0},$$

получим выражение для амплитуды поворота молекулы вокруг ее  $\mu$ -й оси под действием акустического колебания

$$e_{\mu}(fj) = f \sum_{\lambda} u_{\lambda\mu} V_{\lambda}^{jt} (nj) \omega_{0 \text{ lib}, \lambda}^{-2}. \quad (\text{П.8})$$

Подставляя данное выражение в (9), приходим к искомой формуле (13).

#### Список литературы

- [1] Андреев В. А., Сугаков В. И. // Физика молекулярных кристаллов. Киев: Наукова Думка, 1986. С. 61—70.
- [2] Сугаков В. И. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 6. С. 1877—1878.
- [3] Сугаков В. И. // Спектроскопия молекул и кристаллов. Киев: Наукова Думка, 1978. С. 26—31.
- [4] Buckley M. N., Fransis A. H. // Chem. Phys. Lett. 1973. V. 22. N 4. P. 582—586.
- [5] Attia A. J., Buckley M. N., Panos R. M., Kaney J. M. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. N 4. P. 1239—1247.
- [6] Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972. С. 448.
- [7] Варшалавич Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К. Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. С. 439.
- [8] Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. С. 424.
- [9] Bokhenkov E. L., Rodina E. M., Sheka E. F., Natkaniec I. // Phys. Stat. Sol. B. 1978. V. 85. N 1. P. 331—342.
- [10] Sugakov V. I., Shtera Yu. D. // Phys. Stat. Sol. B. 1983. V. 116. N 2. P. 633—638.
- [11] Андреев В. А., Прилуцкий Ю. И. // Укр. физ. журн. 1992. Т. 37. № 6. С. 905—913.

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко

Поступило в Редакцию  
6 декабря 1991 г.