

## РОЛЬ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ОБРАЗОВАНИИ ЛОКАЛЬНЫХ ЭКСИТОННЫХ СОСТОЯНИЙ В КРИСТАЛЛЕ НАФТАЛИНА

И. В. Бровченко, Н. И. Остапенко, М. Т. Шпак

Введение примеси в некоторых случаях приводит к образованию локальных экситонных состояний в молекулярных кристаллах. Такие состояния проявляются в виде дополнительных серий полос в спектрах поглощения и люминесценции, смещенных относительно соответствующих серий в спектрах чистого кристалла [1]. Появление локальных экситонных состояний связано с изменением межмолекулярного взаимодействия вблизи молекул примеси. Однако до сих пор неизвестно, какими именно свойствами примесной молекулы определяются условия возникновения полос локальных экситонов и их положение в спектре. Выяснению этого вопроса и посвящена данная работа.

Проведено исследование оптических спектров поглощения и люминесценции примесных кристаллов нафталина в области первого синглетного перехода. В качестве примесей было использовано 50 различных соединений (ароматические и гетероциклические соединения). Для 30 примесных систем обнаружено появление полос локальных экситонов.

На рис. 1 приведен начальный участок спектра поглощения кристалла нафталина с примесью антрацена. Здесь  $A$  и  $B$  — компоненты давидовского расщепления чисто электронного перехода;  $M$  и  $D$  — одночастичная и двухчастичная вибронные полосы, соответствующие переходам с участием неполносимметричного колебания соответственно в возбужденном и основном ( $\omega_0 = 509 \text{ см}^{-1}$ ); вибронная  $A'$  — полоса ( $\nu_{A'} = 31\,920 \text{ см}^{-1}$ ) по своим параметрам (поляризация, интенсивность, полуширина) подобна экситонной  $A$ -полосе (в [2] предполагалось, что эта полоса является  $a$ -компонентой вибронного перехода с участием полносимметричного колебания ( $\omega_0 = 512 \text{ см}^{-1}$ )). Введение примеси приводит к появлению в спектре поглощения кристалла электронных и вибронных полос локальных экситонов —  $L$  и  $L'$  (в отдельных случаях одна примесь приводит к появлению нескольких  $L$ - и  $L'$ -полос). Для всех исследованных нами примесных систем появление локальной  $L$ -полосы с длинноволновой стороны от  $A$ -полосы всегда сопровождается появлением локальной  $L'$ -полосы с длинноволновой стороны от  $A'$ -полосы, причем приблизительно на таком же расстоянии. В тех случаях, когда  $L'$ -полоса наблюдается с коротковолновой стороны от  $A'$ -полосы, в области чисто электронного перехода  $L$ -полоса не наблюдается.

Анализ полученных результатов показал явную зависимость положения локальных полос от потенциала ионизации молекул примеси. В то же время не обнаружена зависимость положения локальных полос от таких характеристик примесных молекул, как дипольный момент, поляризуемость, симметрия, наличие или отсутствие гетероатомов или заместителей, положение синглетных или триплетных уровней.

На рис. 2 приведены зависимости положений локальных  $L'$ -полос от потенциала ионизации молекулы примеси для двух рядов примесных молекул.

кул: 1 — ароматические молекулы — производные бензола, нафталина, антрацен, нафтацен; 2 — гетероциклические молекулы — производные тиофена.

Полученные экспериментальные закономерности свидетельствуют о том, что образование локальных экситонных состояний определяется преимущественно взаимодействием с переносом заряда между молекулами кристалла и примеси, причем молекула нафталина является акцептором, а молекула примеси — донором электрона. С этим согласуется тот факт, что для производных тиофена это взаимодействие сильнее, чем для ароматических молекул ряда 1 (рис. 2), поскольку производные тиофена характеризуются более высокой электронной плотностью молекулярных  $\pi$ -орбиталей. Разброс точек на полученных зависимостях связан, по-видимому, главным образом с различием в строении донорных орбиталей примесных молекул.

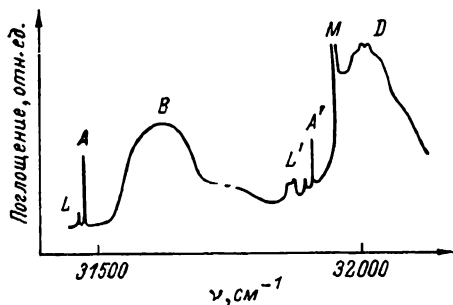


Рис. 1. Начальный участок спектра поглощения кристалла нафталина с примесью антрацена ( $C=1\%$ , 4.2 K).

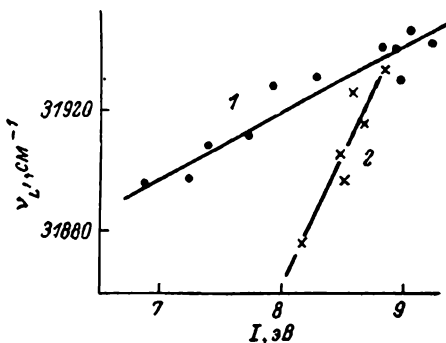


Рис. 2. Зависимость положений локальных  $L^1$ -полос от потенциала ионизации молекул примеси.

Важно отметить, что на зависимости для ряда ароматических молекул ( $I$ , рис. 2) потенциалу ионизации молекулы нафталина (8.12 эВ) приблизительно соответствует положение  $A'$ -полосы. Аналогично в чисто электронной области для этого ряда наблюдается следующая закономерность: локальная  $L$ -полоса появляется с длинноволновой стороны от  $A$ -полосы только в том случае, когда потенциал ионизации молекулы примеси меньше потенциала ионизации молекулы нафталина.

Известно [3], что для рассматриваемого слабого синглетного перехода существенным является конфигурационное смешивание с состояниями с переносом заряда (СТ-состояния). Замещение молекулы нафталина молекулой примеси приводит к изменению энергий СТ-состояний кристалла (такое изменение будет в первую очередь связано с отличием потенциалов ионизации молекул кристалла и примеси). В результате меняется конфигурационное смешивание СТ-состояний с исследуемым синглетным состоянием, что может приводить к появлению полос локальных экситонов.

Таким образом, результаты этой работы свидетельствуют о том, что исследование локальных экситонных состояний может служить источником важной информации как об экситонных зонах, так и о состояниях с переносом заряда в молекулярных кристаллах.

Авторы выражают благодарность Э. Й. Рашба за обсуждение результатов работы.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Остапенко Н. И., Сугаков В. И., Шпак М. Т. В сб.: Экситоны в молекулярных кристаллах. Киев: Наукова думка, 1973, с. 92—140.
- [2] Остапенко Н. И., Черноморец М. П., Шпак М. Т. УФЖ, 1976, т. 21, № 2, с. 272—275.
- [3] Silbey R., Jortner J., Vala M. T., Rice S. A. J. Chem. Phys., 1965, vol. 42, N 8, p. 2948—2959.