

- [6] Дехтяр И.Я., Меламед Б.Я., Силантьев В.И., Шевченко Н.А. // Поверхность. 1982. № 8. С. 55-62.
- [7] Комолов С.А., Панченко О.Ф., Шаталов В.М. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 4. С. 1259-1262.
- [8] Комолов С.А., Панченко О.Ф., Шаталов В.М. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 11. С. 3489-3492.
- [9] Комолов С.А., Панченко О.Ф., Панченко Л.К., Шаталов В.М. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. № 3. С. 17-22.
- [10] Панченко О.Ф., Шаталов В.М. // ЖТФ. 1993. Т. 63. № 10. С. 144-150.
- [11] Пайнс Д., Нозьер Ф. Теория квантовых жидкостей. М.: Мир, 1967. 382 с.
- [12] Shatalov V.M., Panchenko O.F., Artamonov O.M., Vinogradov A.G., Terekhov A.N. // Sol. St. Comm. 1988. V. 68. N 8. P. 719-722.
- [13] Nemoshkalenko V.V., Krasovskii A.E., Antonov V.N., Antonov V.I., Fleck U., Wonn H., Ziesche P. // Phys. Stat. Sol. B. 1983. V. 120. N 1. P. 283-296.

Донецкий физико-технический институт АН Украины
Институт металлофизики АН Украины
Киев

Поступило в Редакцию
4 января 1994 г.

УДК 539.196.3:538.9

© Физика твердого тела, том 36, № 6, 1994
Solid State Physics, vol. 36, N 6, 1994

ИНТЕГРАЛЫ ПЕРЕНОСА ТРИПЛЕТНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В ЛИНЕЙНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

А.Н.Петренко

Спектроскопическая информация, получаемая в современных оптических или магнитно-резонансных исследованиях возбужденных триплетных состояний чистых, а также изотопически или химически замещенных примесных органических молекулярных кристаллов [1,2], вместе с тем требует специальной теоретической интерпретации, в частности включения в рассмотрение расчетных значений межмолекулярных интегралов переноса триплетного возбуждения J . Квантовохимические расчеты J впервые проводились в связи с анализом зонной структуры и давидовских расщеплений возбужденных триплетных состояний органических молекулярных кристаллов [3,4]. Применявшиеся подходы, основанные на формуле Декстера, требовали расчета большого количества двухэлектронных интегралов, что существенно усложняло расчеты и затрудняло интерпретацию полученных результатов. Значительно проще, с вычислительной точки зрения, формула [5]

$$J = (-1/2)S_{AB}I_{ab}, \quad (1)$$

где $S_{AB} = \int \varphi_a^*(1)\varphi_b^*(1)dr_1$ — интеграл перекрытия граничных молекулярных орбиталей (МО) индивидуальных молекул, находящихся в возбужденном триплетном состоянии (φ_a^* , φ_b^*),

$$I_{ab} = \int \left(\varphi_a(2) \frac{d\varphi_b(2)}{dz_2} - \varphi_b(2) \frac{d\varphi_a(2)}{dz_2} \right) \Big|_{z_2=0} dx_2 dy_2 \quad (2)$$

— поверхностный интеграл для граничных МО индивидуальных молекул, находящихся в основном состоянии (φ_a, φ_b). Существенно, что при МО ЛКАО представлении волновых функций $\varphi_a, \varphi_b, \varphi_a^*, \varphi_b^*$ задача расчета S_{AB} и I_{ab} сводится к расчету только двухцентровых интегралов.

К настоящему времени накоплен большой материал по спектроскопическим значениям J между молекулами в органических молекулярных кристаллах [6], причем в большинстве исследований отнесение измеряемых значений взаимодействий выполнено на основании геометрических аргументов исходя из структуры кристалла. Исключения составляют, пожалуй, только кристаллы нафталина и аятрацена, для которых к моменту проведения спектроскопических измерений J в димерах примесных изотопически замещенных молекул в кристаллах [7,8] уже имелись результаты квантовохимических расчетов J . Очевидная недостаточность чисто геометрических, структурных аргументов, учитывая сложность перекрывания волновых функций индивидуальных молекул в молекулярном кристалле, делает актуальной задачу оценки J в целом ряде органических молекулярных кристаллов. Видимо, не в последнюю очередь это относится к молекулярным кристаллам, являющимся примером молекулярных систем с практически одномерной топологией переноса триплетного электронного возбуждения — линейных молекулярных кристаллов.

В настоящей работе квантовохимические расчеты J проведены в кристаллах 1,4-дибромнафталина и 1,2,4,5-тетрахлорбензола, обычно рассматриваемых в качестве примера линейных молекулярных кристаллов [1]. Расчеты проведены по формуле (1) с использованием гауссовского представления атомных орбиталей для трех наиболее важных конфигураций взаимного расположения молекул в каждом кристалле. Димер 1-2 соответствует взаимному расположению ближайших трансляционно-эквивалентных вдоль оси c кристалла, димер 1-3 — расположению ближайших трансляционно-неэквивалентных молекул, а димер 1-4 в кристалле 1,4-дибромнафталина соответствует расположению ближайших молекул из двух соседних подрешеток, а в кристалле 1,2,4,5-тетрахлорбензола — расположению ближайших трансляционно-эквивалентных вдоль оси a кристалла. Молекулы в кристалле группируются в стопки вдоль оси c , так что взаимодействия в димерах 1-2 являются внутристопочными, а в димерах 1-3, 1-4 — межстопочными [9,10].

В таблице приведены результаты расчета интегралов перекрывания, поверхностных интегралов, входящих в выражение (1), а также интегралов переноса J для описанных конфигураций взаимного расположения молекул в кристаллах. При сопоставлении расчетных значений интегралов переноса с экспериментом следует учесть эффект изменения интегралов переноса, обусловленный внутримолекулярными колебаниями. Так, например,

$$J_{00} = JF_{00}, \quad (3)$$

где J_{00} — эффективный интеграл переноса для 0-0 колебательного $S_0 \rightarrow T_1$ перехода, а F_{00} — франк-кондоновский фактор. Спектроскопически наблюдаемая величина максимального эффективного интеграла переноса в кристалле 1,4-дибромнафталина $J_{00} = -6.2 \text{ см}^{-1}$ [11],

$F_{00} = 0.45$. Таким образом, исходя из (3), имеем спектроскопическую оценку $J = -13.8 \text{ см}^{-1}$. Сопоставление с данными таблицы показывает, что это интеграл переноса между трансляционно-эквивалентными вдоль оси с молекулами 1,4-дибромнафталина. Данные таблицы свидетельствуют о высокой степени анизотропии переноса триплетного возбуждения в кристалле 1,4-дибромнафталина, что согласуется с экспериментальными данными.

Табличные расчетные значения J для кристалла 1,2,4,5-тетрахлорбензола также свидетельствуют о высокой анизотропии взаимодействия в этом кристалле, что подтверждается экспериментальными данными, а также указывают на то, что наиболее сильно взаимодействуют трансляционно-эквивалентные оси с молекулы кристалла. Однако расчетная величина этого максимального взаимодействия заметно отличается от оценки по спектроскопическому значению $J_{00} = -0.34 \text{ см}^{-1}$ (отрицательный знак J_{00} соответствует обычной зависимости $E(k)$ в одномерной экситонной зоне $E(k) = E_0 + 2J_{00} \cos ka$ [1], тогда как в оригинальной работе [12] приводится значение $J_{00} = 0.34 \text{ см}^{-1}$ для зависимости $E(k) = E_0 - 2J_{00} \cos ka$). С учетом франк-кондоновского фактора ($F_{00} = 0.23$) значение спектроскопического интеграла переноса между трансляционно-эквивалентными молекулами вдоль оси с кристалла 1,2,4,5-тетрахлорбензола равно $J = 1.5 \text{ см}^{-1}$. Отличие расчетного и экспериментального значений J может быть связано с неучитываемым в расчетах настоящей работы сжатием π -электронных орбиталей в молекуле 1,2,4,5-тетрахлорбензола (за счет отрицательного индуктивного эффекта атомов галогенов по σ -связям в индивидуальных молекулах), больших по сравнению с 1,4-дибромнафталином из-за большей степени галогенирования молекулы 1,2,4,5-тетрахлорбензола. Возможность такого эффекта обсуждалась ранее [13] при анализе кинетических данных по переносу триплетных возбуждений в жидкой фазе между незамещенными и галогензамещенными ароматическими молекулами.

Интегралы перекрытия граничных МО индивидуальных молекул, находящихся в возбужденном триплетном состоянии ($S_{AB} \cdot 10^3$), поверхностные интегралы для граничных МО индивидуальных молекул, находящихся в основном состоянии I_{ab} (eV), и интегралы переноса триплетного возбуждения J (см^{-1}) в димерах молекул в органических молекулярных кристаллах

Димер	S_{AB}	I_{ab}	J
1,4-дибромнафталин			
1-2	-10.8	-0.262	-11.4
1-3	-0.814	0.0503	0.165
1-4	-0.507	0.0174	0.0356
1,2,4,5-тетрахлорбензол			
1-2	-2.45	-0.544	-5.39
1-3	$8.13 \cdot 10^{-2}$	$-1.43 \cdot 10^{-3}$	$4.72 \cdot 10^{-4}$
1-4	$-1.73 \cdot 10^{-5}$	$2.23 \cdot 10^{-4}$	$1.56 \cdot 10^{-5}$

- [1] Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. В 2-х т. М., 1985. Т. 1. 544 с.
- [2] Borczyskovski von C., Kirski T. // J. Lumin. 1987. V. 38. P. 295-299.
- [3] Jortner J., Rice S.A., Katz J.L., Choi S.I. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. N 1. P. 309-324.
- [4] Tiberghien A., Delacote G., Schott M. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. N 7. P. 3762-3769.
- [5] Петренко А.Н., Счастнев П.В. // ЖСХ. 1982. Т. 23. № 1. С. 22-28.
- [6] Петренко А.Н. // ЖПС. 1991. Т. 55. № 2. С. 196-206.
- [7] Dupuy F., Pee Ph., Lalanne R. et al. // Mol. Phys. 1978. V. 35. N 2. P. 595-599.
- [8] Port H., Rund D., Wolf H.C. // Chem. Phys. 1981. V. 60. N 1. P. 81-98.
- [9] Trotter J. // Can. J. Chem. 1961. V. 39. N 8. P. 1574-1578.
- [10] Halac E.B., Burgos E.M., Bonadeo H., D'Alessio E.A. // Acta Cryst. 1977. V. A33. P. 86-89.
- [11] Hochstrasser R.M., Zewail A.H. // Chem. Phys. 1974. V. 4. N 1. P. 142-150.
- [12] Dlott D.D., Fayer M.D. // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 41. N 2. P. 305-310.
- [13] Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л., 1977. 311 с.

Хмельницкий государственный
технологический институт

Поступило в Редакцию
4 января 1994 г.

УДК 537.635

© Физика твердого тела, том 36, № 6, 1994
Solid State Physics, vol. 36, N 6, 1994

СВЕРХТОНКОЕ И КВАДРУПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНА Na^+ С ДЫРОЧНЫМ ЦЕНТРОМ В $\text{CaF}_2:\text{Na}$

Ц.А.Гавашели, Д.М.Дараселия, Р.И.Миррианашвили, Т.И.Санадзе

Недавно методом ЭПР и импульсным методом дискретного насыщения [1] нами был исследован дырочный центр в монокристаллах $\text{CaF}_2:\text{Na}$, образованный γ -облучением при низких температурах [2]. В этой работе была установлена модель V_{KA} -центра и впервые обнаружена ромбичность спектра ЭПР. Было показано, что γ -облучение образца при температурах ниже 170 К приводит к образованию пары $V_{KA}-F_A$ -центров около ионов Na. При нагревании образца выше 170 К F_A -центр мигрирует и остается молекулярный ион F_2^- около иона Na (V_{KA} -центр).

В настоящей работе приводятся более подробно результаты исследования сверхтонкого и квадрупольного взаимодействий иона натрия с V_{KA} -центром, выполненные импульсным методом радиочастотного дискретного насыщения (РЧДН) [3]. Эксперимент проводился на оригинальном спектрометре РЧДН 3-см диапазона при температурах жидкого гелия. Для определения констант ядерного спин-гамильтониана натрия исследовалась угловая зависимость спектра РЧДН при вращении магнитного поля в плоскости (001) кристалла CaF_2 и спектра РЧДН в ориентации $\langle 001 \rangle$.

Спин-гамильтониан системы $\text{Na}-V_{KA}$ -центр имеет вид

$$\mathcal{H} = \beta S \hat{g} \mathbf{H} + S \hat{T} (\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2) + S \hat{B} (\mathbf{I}_3 + \mathbf{I}_4) + \mathcal{H}_n, \quad (1)$$