

УДК 539.21

## ОРИЕНТАЦИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ДИСПЕРСНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФЕРРИЭЛЕКТРИКАХ

Е. Я. Глушко

Предложена ферриэлектрическая модель фотодиэлектрического эффекта в молекулярных кристаллах с нецентросимметричными молекулами. Теоретически предсказывается ориентационное упорядочение сферических дисперсных частиц молекулярных ферриэлектриков. Проведен расчет когезионной энергии и энергии ориентационной связи квадрупольных сферических частиц.

### 1. Фотодиэлектрический эффект в полярных кристаллах

Освещение кристаллов с нецентросимметричными молекулами в области экситонного резонанса приводит к возникновению поляризации (фотодиэлектрический эффект). Подобный эффект наблюдался вначале в полимерных матрицах с растворенными в них и ориентированными внешним полем полярными молекулами [1]. Теоретические исследования оптических свойств пленок полярных соединений проводились в [2]. Экспериментальные данные о фотодиэлектрическом эффекте в органических монокристаллических молекулярных пленках приведены в [3, 4]. При возбуждении кристаллических пленок тетрааминодифенила (ТАДФ), аминодифенила (АДФ) и диаминодифенила в области синглетного экситонного резонанса возникающая люминесценция сопровождалась меняющимся во времени фотовольтаическим сигналом. Форма отклика зависела от температуры, что указывает на участие фононов в механизме формирования фотоотклика. Низкотемпературные зависимости ( $T \sim 5$  К) отклика от времени давали характерную смену знака поляризации. Измеренные статические дипольные моменты экситонов имели величину 1—5 дБ [3, 5].

Результаты [3, 5] указывают на ферриэлектрическую структуру исследованных полярных молекулярных кристаллов.

При поглощении света молекулярным кристаллом происходит заселение давидовских экситонных подзон, которые в случае ферриэлектрика поляризованы противоположно

$$P_{\mu}(\mathbf{k}) = (-1)^{\mu} d_f \frac{|L_{11}(\mathbf{k}) - L_{22}(\mathbf{k})|}{(4|L_{12}(\mathbf{k})|^2 + |L_{11}(\mathbf{k}) - L_{22}(\mathbf{k})|^2)^{1/2}}, \quad \mu = 1, 2. \quad (1)$$

Здесь  $P_{\mu}(\mathbf{k})$  — статический дипольный момент экситона с волновым вектором  $\mathbf{k}$  в  $\mu$ -подзоне; резонансные интегралы переноса возбуждения определяются, согласно [6],

$$L_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{n}_{\alpha} - \mathbf{m}_{\beta})} V_{\mathbf{n}_{\alpha}\mathbf{m}_{\beta}}, \quad (2)$$

где  $V_{\mathbf{n}_{\alpha}\mathbf{m}_{\beta}}$  — матричный элемент межмолекулярного взаимодействия;  $\mathbf{n}$ ,  $\mathbf{m}$  нумеруют кристаллические ячейки;  $\alpha$ ,  $\beta$  — номера молекул в элементарной ячейке;  $d_f$  — статический дипольный момент молекулы в возбуж-

денном состоянии  $f$ . Как следует из (1), поляризация давидовских подзон определяется различием переноса возбуждения по молекулам  $\alpha=1$  и  $\alpha=2$ . При однородном заселении экситонной зоны поляризации подзон компенсируются. По мере установления термодинамического равновесия в экситонной подсистеме в кристалле возникает поляризация, соответствующая нижайшей давидовской подзоне. Если кристалл возбуждается светом с частотой выше потолка экситонной зоны, то процесс релаксации, в особенности при низких температурах, может проходить через начальную инверсную стадию, в которой заселенность верхней подзоны выше. Этому случаю отвечает изменение знака фотодиэлектрического сигнала в момент, когда заселенность нижней зоны начинает превалировать. Ферриэлектрическая модель допускает многократное изменение знака поляризации кристалла в процессе релаксации экситонов к равновесному распределению, например, когда одна из подзон заключена внутри другой.<sup>1</sup> На ферриэлектрическую природу фотодиэлектрического эффекта в ТАДФ и АДФ, исследованного в [3, 5], указывает также отсутствие фотоотклика в аморфных структурах этих веществ.

Заметим, что условие полной компенсации статического дипольного момента в элементарной ячейке не является определяющим. Принципиальная картина возникновения фотоэлектрического сигнала останется прежней и в случае ферроэлектрика. Фотовольтаический эффект здесь связан с изменением поляризации кристалла при переходе в возбужденное состояние. Фотоотклик может наблюдаться также в тонких пленках молекулярных кристаллов с центросимметричными молекулами или в дисперсных структурах на их основе. Из-за большой относительной доли приповерхностных областей в таких материалах начинает сказываться влияние деформированных молекул в этих областях на объемные эффекты. О наличии существенной деформации приповерхностных молекул свидетельствует сдвиг частоты экситонного резонанса [8]. Нарушение симметрии молекул проявляется в фото- и пиродиэлектрических эффектах [4].

## 2. Энергия взаимодействия частиц дисперсного молекулярного ферриэлектрика

Пусть в элементарной ячейке невозбужденного молекулярного ферриэлектрика противоположно ориентированные диполи  $P_1$  находятся на расстоянии  $a_0$  друг от друга. Квадрупольный момент такой системы

$$Q_{\gamma\delta} = 3(a_{0\gamma}P_{1\delta} + a_{0\delta}P_{1\gamma}) - 2(P_1 a_0)_{\delta\gamma\delta}. \quad (3)$$

Энергия взаимодействия двух квадрупольей, находящихся на расстоянии  $r$ , в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  имеет вид

$$V_{qq} = \frac{1}{12\epsilon r^5} \sum_{\gamma\delta\lambda\tau} Q_{\gamma\delta}^{(1)} \langle \gamma\delta | \lambda\tau \rangle Q_{\lambda\tau}^{(2)}, \quad (4)$$

где

$$\langle \gamma\delta | \lambda\tau \rangle = 35n_\gamma n_\delta n_\lambda n_\tau - 20n_\gamma n_\tau \delta_{\lambda\delta} + 2\delta_{\lambda\delta} \delta_{\gamma\tau}, \quad n = r/r. \quad (5)$$

Вычисление взаимодействия двух изолированных квадрупольных частиц требует весьма громоздкого учета сил изображения, возникающих из-за наличия границ раздела сред [9]. Однако в дисперсной диэлектрической среде вклад сил изображения мал в меру величины коэффициента заполнения объема дисперсными частицами, в особенности если иметь в виду более мелкие фракции, заполняющие пространство между частицами. Имеет значение и тот факт, что взаимодействие частиц мелкой фракции с относительно крупными непропорционально мало (см. ниже). В частности, квадрупольная частица практически не взаимодействует с плоской поверхностью. Поэтому правомерна постановка задачи о ферриэлектрических частицах, взаимодействующих друг с другом в маскирующей

<sup>1</sup> Например, в автрацене подзона  $\mu=2$  включает в себя подзону  $\mu=1$  [7].

щей среде с такой же  $\varepsilon$ . В рассматриваемой модели предполагается, что силы сцепления между дисперсными частицами обусловлены квадрупольными моментами элементарных ячеек. Вклад старших мультиполей, существенный на малых расстояниях [10], пренебрежим для макроскопических частиц размерами свыше 100 Å. Флуктуационные составляющие сил когезии — дисперсионные силы [11] — зависят от перекрывания спектров излучения и поглощения взаимодействующих частиц. Однако выражение для дисперсионной силы [11] содержит малый параметр  $(\Gamma/\omega_0)^2$ , где  $\Gamma$  — ширина уровня,  $\omega_0$  — энергия уровня.

После интегрирования (4) по квадрупольям  $Q^{(2)}$  внутри сферической частицы с радиусом  $a_2$  (рис. 1) получаем для взаимодействия квадруполья  $Q^{(1)}$  с ферриэлектрической частицей А

$$V_{QA} = -\frac{\pi a_2^3}{9\varepsilon v_{01} R^5} [16(Q_{13}^{(1)}Q_{13}^{(2)} + Q_{13}^{(1)}Q_{13}^{(2)} + Q_{23}^{(1)}Q_{23}^{(2)}) - 17Q_{33}^{(1)}Q_{33}^{(2)} - 2Q_{11}^{(1)}Q_{11}^{(2)}], \quad (6)$$

$$Q_{\gamma\delta}^{(1)} = 3a_0 P_1 \begin{pmatrix} -\cos \chi_1 \sin 2\theta_1 & \sin \chi_1 \sin^2 \theta_1 & -\cos \chi_1 \cos 2\theta_1 \\ \sin \chi_1 \sin \theta_1 & 0 & \sin \chi_1 \cos \theta_1 \\ -\cos \chi_1 \cos 2\theta_1 & \sin \chi_1 \cos \theta_1 & \cos \chi_1 \sin 2\theta_1 \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Здесь  $v_{01}$  — объем элементарной ячейки;  $\theta_1$  — сферический угол вектора  $P_1$  в штрихованной системе координат;  $\chi_1$  задает ориентацию плоскости квадруполья относительно направления  $P_1$ . Тензор квадрупольного момента  $Q^{(2)}$  связан с  $Q^{(1)}$  соотношением

$$\hat{Q}^{(2)} = \hat{T} \hat{Q}^{(1)} \hat{T}^+, \quad (8)$$

где  $\hat{T}$  — оператор поворота вектора на углы  $\theta_0, \varphi_0$

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} \cos \varphi_0 \cos \theta_0 & -\sin \varphi_0 \cos \theta_0 & \sin \theta_0 \\ \sin \varphi_0 & \cos \varphi_0 & 0 \\ -\cos \varphi_0 \sin \theta_0 & \sin \varphi_0 \sin \theta_0 & \cos \theta_0 \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Кроме того, в окончательном выражении (8) следует сделать замену  $\chi_1 \rightarrow \chi_2$ . Результат весьма громоздкого интегрирования (6) по квадрупольям  $Q^{(1)}$  первой частицы можно легко получить, если воспользоваться симметрией задачи относительно индексов частиц. Учитывая, что ответ пропорционален  $a_1^3 a_2^3$ , отбираем в  $V_{QA}$  слагаемые, вносящие ненулевой вклад в интеграл. Формально этот отбор производится предельным переходом  $r \rightarrow 0$  в  $V_{QA}$ . При этом (рис. 1) штрихованная система координат переходит в нештрихованную,  $\theta_1 \rightarrow \omega$ ,  $R \rightarrow R_0$ ; углы  $\theta_0, \varphi_0, \chi_1, \chi_2$  определяют относительную ориентацию квадрупольей  $Q^{(2)}$  и  $Q^{(1)}$  в новой системе

$$V_{AA} = -\frac{4\pi^2 a_1^3 a_2^3}{27\varepsilon v_{01} v_{02} R_0^5} [16(Q_{13}^{(1)}Q_{13}^{(2)} + Q_{13}^{(1)}Q_{13}^{(2)} + Q_{23}^{(1)}Q_{23}^{(2)}) - 19Q_{11}^{(1)}Q_{11}^{(2)}] = \\ = -\frac{N_1 N_2}{R_0^5} \eta \Phi(\omega, \varphi_0, \theta_0, \chi_1, \chi_2), \quad (10)$$

где  $N_1, N_2$  — количество элементарных ячеек в частицах;  $\eta = 3a_0 b_0 P_1 P_2 / 4\varepsilon$ ;  $\Phi$  — угловая часть взаимодействия. Энергия когезии одинаковых частиц приведена в таблице. Приняты значения параметров:  $a_0 = b_0 = 3$  Å,  $P_1 = P_2 = 4$  дБ,  $v_{01} = v_{02} = 5 \cdot 10^{-22}$  см<sup>3</sup>. Угловой множитель полагается равным 10. В последнем столбце таблицы приведена энергия взаимодействия 400-ангстремной частицы с указанными в первом столбце. Как следует из таблицы, при комнатной температуре происходит тепловая десорбция таких частиц с более крупных  $a \geq 10^{-4}$  см. Множитель  $\Phi$ , определяющий взаимную ориентацию частиц, изменяется от  $-19$  до  $16$ . Для одинаково ориентированных квадрупольей  $\theta_0 = \varphi_0 = 0$ ,  $\chi_1 = \chi_2 = \chi$  имеем

$$\Phi = 16 - 35 \cos^2 \chi \sin^2 2\omega. \quad (11)$$

В случае  $\chi = \pi/2, 3\pi/2$  ( $s$ -ориентированные квадруполь) энергия притяжения частиц не зависит от  $\omega$ . Случай  $\chi = 0, \pi$  ( $p$ -ориентация) отвечает квадруполям, расположенным в параллельных (несовпадающих) плоскостях. Для  $p$ -ориентированных квадруполей при  $\omega = \pi/4, 3\pi/4$  имеет место ориентационное отталкивание, разворачивающее частицы так, что  $\omega$  стремится к одному из значений  $0, \pi/2, 3\pi/2, \pi$ . В случае противо-

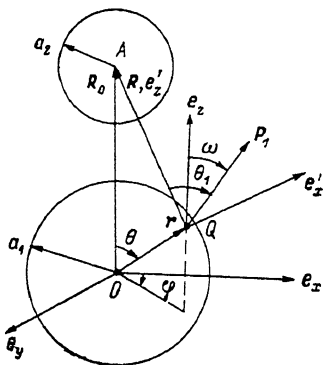


Рис. 1. Геометрия взаимодействия квадруполь  $Q$  со сферической частицей  $A$ .

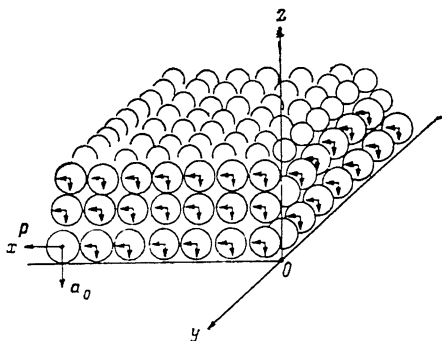


Рис. 2. Кубическая ферроупорядоченная система сферических частиц молекулярного ферриэлектрика.

Направление оси квадруполей частиц  $P \parallel OX$ . Вдоль  $OY$  частицы  $s$ -ориентированы; в направлениях  $OX$  и  $OZ$  имеет место  $p$ -расположение.

ложной ориентации частиц  $\theta_0 = \pi, \varphi_0 = 0, \chi_1 = \chi_2 = \gamma$  знак правой части (11) меняется. Теперь  $s$ -ориентация неустойчива, а области устойчивости при  $p$ -ориентации располагаются вблизи  $\omega = \pi/4, 3\pi/4$ . Формулы (10), (11) определяют энергию адсорбции квадрупольной частицы на металлической пленке, если положить  $N_1 = N_2, \theta_0 = \pi, \chi_1 = \chi_2 + \pi$ . Наиболее вероятным является  $s$ -расположение адсорбированной частицы на металле. Характерные энергии адсорбции задаются в таблице (третий столбец).

$a, \text{Å}$	$N$	$10^{13} V_{AA}, \text{эрг}$	$10^{13} V_{\text{суб}}, \text{эрг}$
$10^4$	$9 \cdot 10^9$	92	$10^{-2}$
6000	$1.7 \cdot 10^9$	42	0.29
3000	$2 \cdot 10^8$	18.6	0.79
1600	$3 \cdot 10^7$	9.60	1.69
800	$4 \cdot 10^6$	5.51	2.94
400	$5 \cdot 10^5$	2.76	—
200	$7 \cdot 10^4$	1.73	1.72
100	$9 \cdot 10^3$	0.92	0.52
50	$10^3$	0.36	$10^{-2}$

### 3. Система дисперсных частиц

Проведенный выше анализ угловой зависимости взаимодействия ферриэлектрических частиц позволяет сделать вывод об ориентационном упорядочении в системе одинаковых ферриэлектрических частиц. Наибольшим статистическим весом обладает ферроупорядоченная структура с  $s$ -ориентацией части в одной из плоскостей (например,  $XY$ ; рис. 2).<sup>2</sup> Энергия ориентационной связи частицы в такой решетке  $\approx -7V_{AA}$ , где следует считать  $\Phi = 10$ . Энергия ферриупорядоченной структуры с аналогичной  $s$ -ориентацией несколько больше  $\approx -8V_{AA}$ , однако фазовый объем, занимаемый этой конфигурацией, примерно в 4 раза меньше, чем в предыдущем случае. Тепловая устойчивость упорядочения при комнатных температурах достаточно велика даже для  $a = 50 \text{ Å}$  (см. таблицу).

Упорядочение дисперсной структуры может регулироваться комбинированным воздействием излучения в резонансе с одной из давидовских

<sup>2</sup> Здесь рассматривается упаковка, соответствующая простой кубической решетке.

подзон и внешнего электростатического поля — гирозкситонный эффект памяти [12].

Автор благодарен В. М. Аграновичу и участникам семинара теоротдела ИСАН за обсуждение работы.

#### Список литературы

- [1] Having E. E., van Vledder I. A. // Sol. St. Comm. 1981. V. 39. N 12. P. 885—887.
- [2] Fuchs R., Kliever K. L., Parlee W. J. // Phys. Rev. 1966. V. 150. N 1. P. 589—601.
- [3] Пирятинский Д. П., Чайнов Б. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 3. С. 840—846; Хим. физика. 1984. Т. 3. № 5. С. 858—866.
- [4] Завацкий С. В., Курик М. В., Пирятинский Д. П. // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. № 5. С. 297—302.
- [5] Гридунова Г. В. и др. // Кристаллография. 1982. Т. 27. № 2. С. 477—482.
- [6] Агранович В. М. Теория экситонов. М.: Наука, 1968. С. 382.
- [7] Давыдов А. С. Теория молекулярных экситонов. М.: Наука, 1968. С. 296.
- [8] Сугаков В. И. // УФЖ. 1970. Т. 15. № 2. С. 260—266; ФТТ. 1972. Т. 14. № 7. С. 1977—1988.
- [9] Ефремов Н. А., Покутний С. И. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 1. С. 48—56.
- [10] Глушко Е. Я. // Опт. и спектр. 1988. Т. 65. № 6. С. 1269—1272.
- [11] Лифшиц Б. М., Пятаевский Л. П. Статистическая физика. Т. IX. М.: Наука, 1978. С. 447.
- [12] Глушко Е. Я. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 2. С. 47—51.

Криворожский государственный  
педагогический институт  
Кривой Рог

Поступило в Редакцию  
2 января 1989 г.