

16/138

Osad'ko, I.S., Ždanov, S.A.

TEMPERATURVERBREITERUNG UND -VERSCHIEBUNG DER PHONONENLOSEN
LINIEN IN DEN OPTISCHEN SPEKTREN DOTIERTER KRISTALLE

Übersetzung aus:

Izvestija Akademii nauk SSSR. Serija fizičeskaja. Moskva,
39 (1975), Nr 9, S. 1981 - 1986.

Russ.: **ТЕМПЕРАТУРНОЕ УШИРЕНИЕ И СДВИГ БЕСФОНОННЫХ ЛИНИЙ
В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ ПРИМЕСНЫХ КРИСТАЛЛОВ**

Temperaturnoe uširenje i sdvig besfononnych linij
v optičeskich spektrach primesnych kristallov.

1. Gegenwärtig sind einige Hundert organische Moleküle bekannt, deren Absorptions- und Fluoreszenzspektren aus schmalen phononenlosen Linien (PLL) bestehen, darunter Moleküle verschiedenen Kompliziertheitsgrades von Benzol bis Chlorophyll. Die überwältigende Mehrheit linearer Spektren von organischen Molekülen wurde in den Špolskij-Matrizen erzielt.

Der Temperatureinfluß auf die linearen Spektren ist äußerst bemerkenswert. Er tritt hauptsächlich bei Temperaturverbreiterung und -verschiebung der PLL auf. Diese Wirkung hängt von der Veränderung der elastischen Kräfte ab, die die Moleküle des Lösungsmittels mit der Dotierung verbinden, bei Elektronenanregung der letzteren [1 - 3]. Wenn man deshalb die Temperaturverbreiterung und -verschiebung der PLL untersucht, kann man den Wert der Veränderung der elastischen Kräfte feststellen. Man muß die gemessene Verbreiterung und Verschiebung unbedingt mit den errechneten Werten dafür vergleichen, wobei letztere nach den Formeln errechnet wurden, welche die Theorie anbietet. Ein solcher Vergleich wurde in einigen Arbeiten [4 - 7] durch-

geführt. Dabei wurden Formeln schwacher Bindung, wie sie in [2, 3] ermittelt wurden und bei geringer Veränderung der elastischen Kräfte richtig sind, benutzt. Leider wurde in den Arbeiten [5 - 7] auf diesen letzten Umstand nicht die nötige Sorgfalt und Aufmerksamkeit gerichtet. Deshalb wurden Formeln schwacher Bindung in einigen Fällen außerhalb ihres Anwendungsbereiches eingesetzt. Gegenwärtig ist es uns möglich, die gemessene Verbreiterung und Verschiebung mit den errechneten Werten nach allgemeineren Formeln zu vergleichen. Diese Formeln wurden von einem der Autoren erzielt [8, 9]. Sie sind bei beliebiger Größe der Veränderung der elastischen Kräfte gültig.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, erstens die theoretischen und experimentellen Kriterien für die geringste Veränderung der elastischen Kräfte aufzustellen und daraus folgend die Anwendbarkeit der Formeln schwacher Bindung, und zweitens zu zeigen, wie die Temperaturverbreiterung und -verschiebung der PLL bei starker Veränderung der elastischen Kräfte sein soll. Sodann drittens, eine Verbindung zwischen Temperaturverbreiterung und -verschiebung der PLL einerseits und dem Unterschied in der Form der Phononenflügel (PF), die die PLL im Absorptions- und Fluoreszenzspektrum begleiten, d.h. der spiegelbildlichen Abbildung andererseits aufzustellen.

2. Die Verbreiterung und Verschiebung der PLL und auch die Form der PF im Absorptions- und Fluoreszenzspektrum haben wir berechnet, indem wir folgendes Modell benutzten. Bei Anregung der Dotierung verändert sich der Gleichgewichtsabstand zwischen ihr und einem der Kristallmoleküle, es verändert sich auch die elastische Kraft, die diese beiden Moleküle verbindet. Andere Veränderungen haben wir vernachlässigt, doch können die besagten beliebig groß sein. In diesem Modell sieht die Veränderung Λ der Potentialenergie des Kristalls, die durch die Elektronenanregung der Dotierung bedingt ist, so aus:

$$\Lambda = \alpha \sum_q l_q \varphi_q + \frac{\beta}{2} \left(\sum_q l_q \varphi_q \right)^2, \quad (4)$$

mit φ_q — dimensionslose Normalkoordinate des dotierten Kristalls, und α und β — Parameter, die Energiedimension haben und jeweils die Größe der besagten Veränderung des Gleichgewichtsabstandes und der Veränderung der Kraftkonstante bestimmen. Die Koeffizienten l_q sind uns nicht bekannt, doch dafür kennen wir die Funktion

$$\Gamma(\nu) = \pi \sum_q l_q^2 \delta(\nu - \nu_q), \quad (2)$$

zu der sie gehören (ν_q — Frequenz der Normalschwingung des Kristalls). Tatsächlich ist die Wahrscheinlichkeit, daß die Dotierung in den Hauptelektronenzustand mit gleichzeitiger Phononen-erzeugung mit der Frequenz ν übergeht, proportional zu

$$f^0(\nu) = \frac{\alpha^2}{\pi \nu^2} \Gamma(\nu). \quad (3)$$

Die Funktion $f^0(\nu)$ bestimmt die Form der PF im Fluoreszenzspektrum und kann durch seine Hilfe gefunden werden [10].

Die analoge Funktion $f^e(\nu)$, die man finden kann, wenn die PF-Form im Absorptionsspektrum bekannt ist, ist mit $f^0(\nu)$ durch die einfache Relation

$$f^e(\nu) = \frac{f^0(\nu)}{|1 - \beta D(\nu)|^2}, \quad (4)$$

verbunden, mit

$$D(\nu) = \int_0^\infty \frac{d\omega}{\pi} \frac{2\omega \Gamma(\omega)}{\nu^2 - \omega^2 + i0^+}. \quad (5)$$

So können wir nach Bestimmung der Funktion $f^0(\nu)$ und folglich auch $\Gamma(\nu)$ aus der PF-Fluoreszenz nach Formel (4) bei verschiedenen β faktisch die PF-Form der Absorption errechnen, und nach Formel

$$\frac{\gamma(T)}{2} + i\delta(T) = \int_0^\infty \frac{d\nu}{2\pi} \ln \left(1 + i\beta \frac{2n(\nu)\Gamma(\nu)}{1 - \beta D(\nu)} \right), \quad (6)$$

mit $n(\nu) = [\exp(\nu/kT) - 1]^{-1}$, die entsprechende Temperaturverbreiterung der Halbwertbreite $\gamma(T)$ und die Verschiebung $\delta(T)$ der PLL errechnen. Wir entwickeln den unter dem Integral stehenden Ausdruck in (6) in Reihe nach β und erhalten, daß die ersten nicht verschwindenden Glieder der Entwicklung mit den Formeln der schwachen Kopplung für die Halbwertbreite und die Verschiebung

der PLL zusammenfallen. Folglich ist ihre Anwendung nur dann gerechtfertigt, wenn $f^e(\nu) \approx f^0(\nu)$, d.h. wenn eine schwache Nichtspiegelbildlichkeit vorhanden ist.

Wir errechneten bei verschiedenen β nach Formel (4) die Funktion $f^e(\nu)$. Diese Funktion, die flächenmäßig auf die Einheit normiert ist, ist in Abb. 1 b, c, d dargestellt. Bei der Berechnung haben wir die Funktion $f^0(\nu)$ benutzt, die in Abb. 1 a dargestellt ist. Eine solche Form der Funktion wurde von uns deshalb gewählt, weil die entsprechenden Funktionen, die in [10] aus dem PF der Fluoreszenz von sechs dotierten Kristallen bestimmt wurden, ungefähr ebenso aussehen. Der Hauptteil der Funktion $f^0(\nu)$, der das Intervall (0, 1) einnimmt, beschreibt die Fotoübergänge mit der Erzeugung eines akustischen Phonons (ν_D - Grenzfrequenz der akustischen Phononen; in n-Heptan und n-Hexan ist sie gleich 40 und 50 cm^{-1}), und der Schwanz die Fotoübergänge mit der Erzeugung der Phononen optischer Art. Nach Abb. 1 kommt die Funktion $f^e(\nu)$ der Form nach $f^0(\nu)$ nahe bei

$$|b| = \left| \frac{\beta}{\nu_D} \right| \leq 0,05. \quad (7)$$

Diese Bedingung ist das Kleinheitskriterium für die Veränderung der elastischen Kräfte bei Elektronenanregung der Dotierung.

In Abb. 2 ist die von uns nach Formel (6) bei verschiedenen Werten von b errechnete Temperaturverbreiterung und Verschiebung der PLL dargestellt. Die Funktion $\Gamma(\nu)$, die für eine solche Berechnung notwendig ist, wurde von uns so gewählt, daß die entsprechende Funktion $f^0(\nu)$ mit der in Abb. 1a dargestellten zusammenfällt. Den negativen b entsprechen die Schwächung der elastischen Kraft bei Anregung der Dotierung und die rote Verschiebung der PLL, den positiven b eine Zunahme der Kraft und eine violette Verschiebung. Nach Abb. 2 wird die PLL mit Zunahme der Temperatur wesentlich schneller breiter als sie sich verschiebt.

3. Wir verwendeten die errechneten Kurven und analysierten die gemessene Temperaturverbreiterung von elf PLL. Die diesen PLL entsprechenden Angaben sind in der Tabelle aufgeführt. Alle

PLL wurden bei Temperaturen über 70°K wesentlich schneller breiter, als es die Theorie voraussagt. Der Grund für diese Divergenz besteht anscheinend in folgendem.

Bei 70°K haben die PLL eine Halbwertbreite in der Größenordnung von 20 cm^{-1} , die bei Zunahme der Temperatur noch mehr zunimmt. Offensichtlich kann man von so einer breiten PLL den PF nicht trennen, was zu der Überhöhung der gemessenen Halbwertbreite führt. Diese Annahme bestätigt sich dadurch, daß in [11] eine mit der Temperaturzunahme fortschreitende Zerstörung der Resonanz der PLL im Absorptions- und Fluoreszenzspektrum beobachtet wurde, die nach [9] bei "reinen" PLL nicht stattfinden darf. Wir haben dies berücksichtigt und zur genaueren

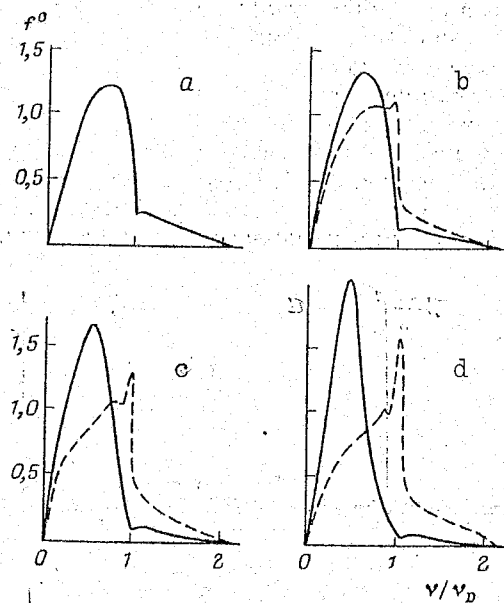


Abbildung 1. Einphononenfunktionen der Fluoreszenz (a) und der Absorption (b, c, d), berechnet bei $b = \pm 0,05$; $c = b = \pm 0,1$; $d = b = \pm 0,15$. Ausgezogene Linien - bei positiven b berechnete Funktionen; gestrichelte - bei negativen b .

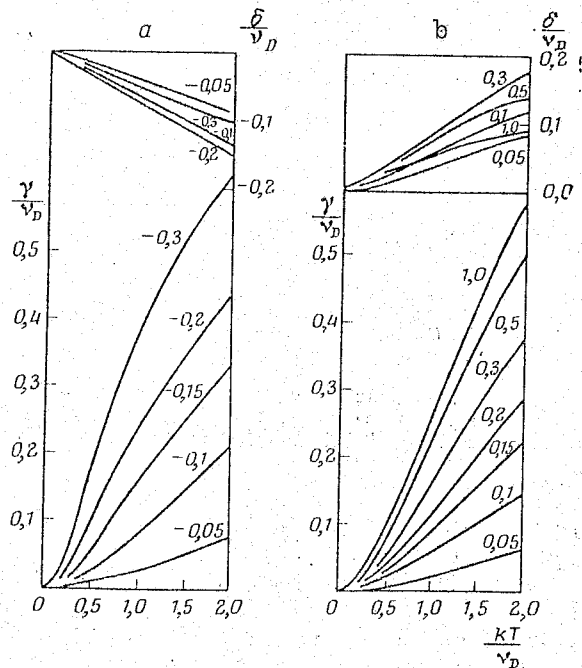


Abbildung 2. Temperaturabhängigkeit der Halbwertbreite γ und der Verschiebung δ der PLL.

Analyse Versuchsdaten über die Verbreiterung der PLL nur bei niedrigen Temperaturen ausgewählt. Diese Angaben gab es nur über vier Linien. Sie sind in Abb. 3 und 4 dargestellt,

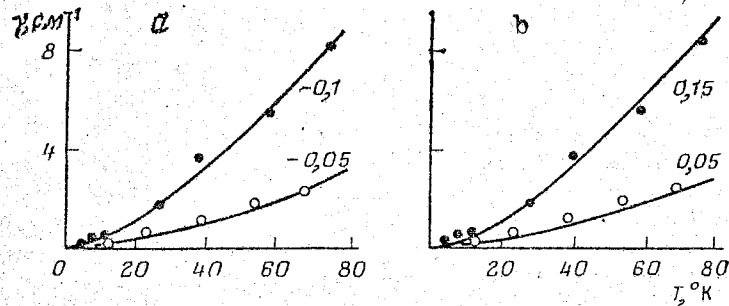


Abbildung 3. Vergleich der errechneten und gemessenen Halbwertbreite der PLL 3812 Å Anthrazen (schwarze Punkte) und der PLL 4449 Å Koronen (helle Punkte) in n-Heptan. Punkte - Differenz der Halbwertbreiten bei jeweiliger und bei Nulltemperatur.

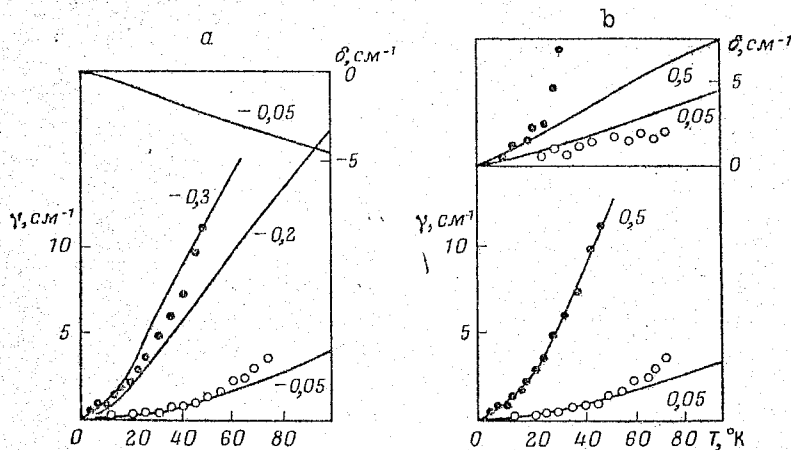


Abbildung 4. Vergleich der errechneten und gemessenen Verschiebung (oben) und Halbwertbreite (unten) der PLL 4518 Å Perylen in n-Oktan (schwarze Punkte) und der PLL 4060 Å 1,12-Benzoperylen in n-Hexan (helle Punkte).

In der Tabelle sind die Werte der Parameter b angegeben, bei denen die errechnete Temperaturabhängigkeit der Halbwertbreite mit der gemessenen übereinstimmt. Wir sehen, daß es in drei Fällen unmöglich ist, das Zeichen der Konstante von b eindeutig auszumachen. Nach Abb. 3 und 4 ist in zwei der vier Fälle die Veränderung der elastischen Kraft ausreichend groß,

damit die Zerstörung der Spiegelbildsymmetrie der PF der Absorption und der Fluoreszenz merklich ist (siehe Abb. 1a, c, d). Das Kriterium (7) für die geringe Veränderung der elastischen Kräfte kann man auf folgende Weise anschreiben, wenn man sich auf Abb. 3 und 4 bezieht: $\Delta\gamma(T)/\Delta T \leq 0,05 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-1}$.

Die in dieser Arbeit untersuchten Hauptcharakteristiken der PLL

Dotierung	$\lambda_{PLL} \text{ \AA}$	Lösungsmittel	$v_D, v_o, \Delta v$	b	Vorz. der Verschieb.	Lit.	
Perylen	4454	n-Hexan	50, 75, 30		+	[11]	
1,2-Benzopyren	5366						
1,12-Benzopyren	4060				+		
Naphthantron	4191				0		[5]
Koronen	4446				+		[7]
1,12-Benzopyren	4060				$\pm 0,05$		+
Anthrazen	3812	n-Heptan	40, 60, 24	-0,1 +0,15	+	[6]	
Koronen	4449			$\pm 0,05$			
Perylen	4518	n-Oktan	50, 75, 30	+0,5	+	[4]	
3,4-Benzopyren	4030				-	[11]	
Dibenzo-peropyren	4138				-	[5]	

Im oberen Teil der Abb. 4 b ist ein Vergleich der experimentellen und theoretischen Daten zur Verschiebung der PLL abgebildet. Die Differenz ist offensichtlich dadurch bedingt, daß zu der gemessenen Verschiebung noch die Verlagerung des Elektrotterms der Dotierung hinzukommt, die durch die thermische Ver-

breiterung des Kristallgitters bedingt ist. Dieser zusätzlichen Verschiebung wurde in [12] Aufmerksamkeit geschenkt. Unlängst wurde sie in [13] für Molekülkristalle geschätzt. Die Schätzungen zeigten, daß die durch die thermische Verbreiterung des Kristalls bedingte Verschiebung in der beobachteten Größenordnung liegt.

Ein Vergleich der gemessenen PLL-Verbreiterung mit der errechneten zeigte folgendes.

1. Die Unmöglichkeit, mit den vorhandenen theoretischen Formeln die Hochtemperaturverschiebung der PLL zu beschreiben, was vor allem mit dem Beitrag des PF zu der zu messenden Halbwertbreite zusammenhängt.

2. Eine nicht schlechte Übereinstimmung von allen untersuchten Niedertemperaturangaben zu der PLL-Verbreiterung mit den theoretischen Kurven, die in dieser Arbeit aufgestellt wurden.

3. Die Möglichkeit, im Versuch die Nichtspiegelbildlichkeit im PF, die durch die Veränderung der elastischen Kräfte bedingt ist, zu beobachten. Tatsächlich erwies sich in zwei von vier Fällen die Veränderung der Kraftmatrix des Kristalls als ausreichend groß, damit die Nichtspiegelbildlichkeit erkennbar wurde.

Moskauer V.I.Lenin-Institut
für Pädagogik

Literatur

1. Silsbee, R.H.: Thermal Broddening of the Mössbauer Line and of Narrow-Line Electronic Spectra in Solids.
In: Physical Review. New York, 128 (1962), Nr 4, S. 1726 - 1733.
2. McCumber, D.E., Sturge, M.D.: Linewidth and Temperature Shift of the RLines in Ruby.
In: Journal of Applied Physics. Lancaster, Pa., 34 (1963), Nr 6, S. 1682 - 1684.
3. Кривоглаз М. А. Физ. твердого тела, 6, 1707 (1964).
Krivoglaз, M.A. In: Fizika tverdogo tela. Char'kov, 6 (1964), Nr 6, S. 1707 - 1717.
engl. Übersetzung: Theory of the Phononless Line Broadening in the Mössbauer or Optical Spectrum.
In: Soviet Physics. Solid State. New York, 6 (1964), Nr 6, S. 1340 - 1347.

4. Альшиц Е. И., Годяев Э. Д., Персонов Р. И., Изв. АН СССР. Сер. Физ., 36, 1117 (1972).
Al'sic, E.I., Godjaev, E.D., Personov, R.I.: Uširenje i sdvig besfononnyh linij v spektrach primesej v n-parafinach v oblasti temperatur niže Debaevskoj.
In: Izvestija Akademii nauk SSSR. Serija fizičeskaja. Moskva, 36 (1972), Nr 5, S. 1117 - 1121.
(Verbreiterung und Verschiebung der phononenlosen Linien in den Spektren von Dotierungen in n-Parafinen in einem Temperaturbereich niedriger als die Debye-Temperatur)
5. Кизель В. А., Сапожников М. Н., Физ. твердого тела, 12, 2083 (1970).
Kizel', V.A., Sapozhnikov, M.N.: Vzaimodejstvie primesnyh centrov s okruženiem i kvazilinejčatye spektry.
In: Fizika tverdogo tela. Char'kov, 12 (1970), Nr 7, S. 2083 bis 2091.
engl. Übersetzung: Interaction of Impurity Centers with their Surroundings as Related to Quasiline Spectra.
In: Soviet Physics. Solid State. New York, 12 (1971), Nr 7, S. 1655 - 1661.
6. Pichards, John L., Rice, Stuart A.: Study of Impurity-Host Coupling in Shpolskij Matrices.
In: Journal of Chemical Physics. Lancaster, Pa., 54 (1971), Nr 5, S. 2014 - 2023.
7. Sapozhnikov, M.N.: Zero-Phonon Lines in the Luminescence Spectra of Impurity Organic Crystals and Electron-Phonon Interaction.
In: Physica Status Solidi. (b) Basic Research. Berlin, 56 (1973), S. 391 - 402.
8. Осадько И. С., Физ. твердого тела, 14, 2927 (1972).
Osad'ko, I.S.: Teorija temperaturnogo uširenija i sdviga optičeskich besfononnyh linij primesi.
In: Fizika Tverdogo tela. Char'kov, 14 (1972), Nr 10, S. 2927 bis 2934.
engl. Übersetzung: Thermal Broadening and Shift of Phononless Impurity Optical Lines.
In: Soviet Physics. Solid State. New York, 14 (1973), Nr 10, S. 2522 - 2526.
9. Осадько И. С., Физ. твердого тела (в печати).
Osad'ko, I.S. In: Fizika tverdogo tela. Char'kov (im Druck).
10. Осадько И. С., Альшиц Е. И., Персонов Р. И., Физ. твердого тела, 16, 1974 (1974).
Osad'ko, I.S., Al'sic, E.I., Personov, R.I.: Fononnaja struktura v spektrach fluorescencii organičeskich molekul v n-parafinovyh matricach.
In: Fizika tverdogo tela. Char'kov, 16 (1974), Nr 6, S. 1974 bis 1985.
engl. Übersetzung: Phonon Structure in the Fluorescence Spectra of Organic Molecules in an n-Paraffin Matrix.
In: Soviet Physics. Solid State. New York, 16 (1975), Nr 7, S. 1286 - 1291.
11. Персонов Р. И., Солодунов В. В., Физ. твердого тела, 10, 1848 (1968).
Personov, R.I., Solodunov, V.V. In: Fizika tverdogo tela. Char'kov, 10 (1968), Nr 6, S. 1848 - 1858.
engl. Übersetzung: Temperature Broadening, Shifts, and Line

Shapes in the Quasilinear Spectra of Organic Molecules in n-Paraffin Solid Solutions.
In: Soviet Physics. Solid State. New York, 10 (1968), Nr 6, S. 1454 - 1461.

12. Fitchen, D.B.: Zero-Phonon Transition.
In: Physics of Color Centers. Ed. W.Beall FOWLER. New York/London: Academic Press, 1968, S. 293 - 350.

13. Лейсаар А. И., Мугра А. К., Сапожников М. Н., Физ. твердого тела, 16, 1155 (1974).

Lajsaar, A.I., Mugra, A.K.-J., Sapožnikov, M.N.: Vlijanie anгармонизма kristallicheskich kolebanij na energiju besfonon-nogo perechoda v spektrach primesnych kristallov n-parafinov.
In: Fizika tverdogo tela. Char'kov, 16 (1974), Nr 4, S. 1155 bis 1158.

engl. Übersetzung: Effect of Lattice Vibration Anharmonicity on Phononless Transition Energies in Impurity Spectra of n-Paraffin Crystals.

In: Soviet Physics. Solid State. New York, 16 (1974), Nr 4, S. 741 - 742.

Stuttgart, den 15. November 1976

übersetzt von:

Ottmar Pertschi

(Ottmar Pertschi)
Dipl.-Übersetzer

Nachtrag zu "Literatur":

9. Osad'ko, I.S.: Besfononnye linii i fononnye kryl'ja v spektrach pogloščeniya i fluorescencii primesi.
In: Fizika tverdogo tela. Leningrad, 17 (1975), Nr 11, S. 3180 - 3187.
(Phononenlose Linien und Phononenflügel in den Absorptions- und Fluoreszenzspektren einer Dotierung.)