

P56

Anna STRADOMSKA i Piotr PETELENZ

Zakład Chemii Teoretycznej im. K. Gumińskiego, Uniwersytet Jagielloński 30-060 Kraków, ul. Ingardena 3

Elektroabsorpcja stanów o wysokiej intensywności — specyfika i kontrowersje

Wstęp

Tradycyjnie interpretacja fenomenologiczna widm elektroabsorpcyjnych (EA) [1-2] opierała się na spostrzeżeniu, że w polu elektrycznym stany wzbudzone typu Frenkla ulegają przesunięciu, zaś stany charge transfer – rozszczepieniu, co prowadzi do różnego kształtu odnośnych sygnałów EA (odpowiednio pierwszej lub drugiej pochodnej widma absorpcji).

W ostatnich latach zasugerowano w literaturze [3-4], że stany frenklowskie o wielkiej intensywności nie podlegają powyższemu regułom, gdyż (jak arbitralnie twierdzono) dipolowy moment przejścia zachowuje się wówczas jak trwały moment dipolowy, co prowadzi (w przeciwieństwie do przewidywań podejścia tradycyjnego) do sygnału EA o kształcie drugiej pochodnej. Zastosowanie tego postulatu do analizy widma EA filmu heksatiofenu nie doprowadziło jednak do sprzeczności (na poziomie fenomenologicznego dopasowania). Stało się ono natomiast przyczyną silnej kontrowersji z poprzednim podejściem, które pozwoliło obliczyć to samo widmo wychodząc z mikroskopowego hamiltonianu o dobrze uzasadnionych parametrach [5]. Należy zaznaczyć, że z każdego z tych dwóch kolidujących paradygmatów interpretacyjnych wynika inne przypisanie obserwowanych stanów: podejście tradycyjne sugeruje stany CT, zaś podejście „niekonwencjonalne” — stany Frenkla.

Istnienie dwóch, sprzecznych ze sobą, paradygmatów interpretacyjnych dla widm elektroabsorpcji pociąga za sobą konieczność opracowania teorii opartej na solidnych podstawach fizycznych. Jedyną możliwością weryfikacji lub falsyfikacji „nowego” paradygmatu interpretacyjnego jest konstrukcja formalizmu, który pozwalałby wyprowadzić wnioski interpretacyjne z pierwszych zasad, bez konieczności odwoływania się do nieprecyzyjnych argumentów jakościowych i niepewnych analogii. Taki jest cel niniejszej pracy; dla jego osiągnięcia wykorzystujemy formalizm elektrodynamiki klasycznej.

Stany wzbudzone cząsteczek w polu elektrycznym

Zastosowanie równań elektrodynamiki klasycznej wymaga zadania parametrów opisujących przejścia elektronowe w cząsteczce, tj. ich częstości i sił oscylatora, które, jak wszystkie wielkości molekularne, muszą być wyznaczone w oparciu o mechanikę kwantową.

Zewnętrzne pole elektryczne (\mathbf{F}) powoduje zmiany zarówno częstości przejść optycznych, jak i ich sił oscylatora. Dla słabego pola zewnętrznego wyrażenia opisujące te zmiany można wyprowadzić w oparciu o rachunek zaburzeń. Dla hamiltonianu zaburzenia $V = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{F}$ (gdzie \mathbf{d} jest operatorem elektrycznego momentu dipolowego), zmiana częstości przejścia z dokładnością do wyrazów 2-go rzędu w polu elektrycznym dana jest zależnością:

$$\omega_{0m}(\mathbf{F}) = \omega_m(\mathbf{F}) - \omega_0(\mathbf{F}) = \omega_{0m}(0) - \frac{1}{2\hbar} \mathbf{F} \cdot \Delta \mathbf{p}_{0m} \cdot \mathbf{F}, \quad (1)$$

a zmiana siły oscylatora

$$\begin{aligned} \frac{f_m(\mathbf{F})}{f_m(0)} = & 1 - \frac{1}{2\hbar\omega_{0m}(0)} \mathbf{F} \cdot \Delta \mathbf{p}_{0m} \cdot \mathbf{F} + \\ & + \frac{2}{|d_{0m}(0)|^2} \operatorname{Re} \sum_{n \neq m, k \neq 0} \sum_{i, j=1}^3 \frac{\langle 0|d_i|m\rangle \langle m|d_j|n\rangle \langle n|d_k|0\rangle \langle k|d_l|0\rangle}{(\epsilon_0(0) - \epsilon_k(0))(\epsilon_m(0) - \epsilon_n(0))} F_i F_j \end{aligned} \quad (2)$$

Teoria klasyczna

W klasycznym podejściu do sprzężenia między polem fali świetlnej a ekscytonem zlokalizowanym w węzle s , dipolowy moment przejścia $\langle 0|\mathbf{d}|u\rangle$ jest reprezentowany jako klasyczny oscylujący dipol $\mathbf{d}_{su}(t)$. Jeśli pominąć efekty magnetyczne, równanie ruchu tego dipola w polu elektrycznym ma postać:

$$\left[\partial_t^2 + \omega_{su}^2(\mathbf{F}) \right] \mathbf{d}_{su}(t) = \frac{e^2 f_{su}(\mathbf{F})}{m_e} \hat{\mathbf{d}}_{su} \hat{\mathbf{d}}_{su} \cdot \mathbf{E}'(\mathbf{r}_s, t), \quad (3)$$

gdzie ω_{su} i f_{su} oznaczają częstość i siłę oscylatora dla przejścia ze stanu podstawowego do stanu u , $\hat{\mathbf{d}}_{su}$ jest wektorem jednostkowym o kierunku momentu przejścia, a pole elektryczne $\mathbf{E}'(\mathbf{r}_s, t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_s, t) + \mathbf{E}'_a(\mathbf{r}_s, t)$ składa się z pola zewnętrznego \mathbf{E}_0 (tj. pola fali świetlnej i stałego pola elektrycznego) oraz pola \mathbf{E}'_a pochodzącego od wszystkich pozostałych dipoli.

Ponieważ pole elektryczne \mathbf{E}'_a nie jest znane, równanie ruchu dipoli w polu elektrycznym musi być rozwiązywane jednocześnie z równaniami Maxwella, opisującymi pole elektromagnetyczne. Równania te, zapisane dla potencjałów

skalarne i wektorowe ($\varphi(\mathbf{x}, t)$ i $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$) w cechowaniu kulombowskim ($\text{div } \mathbf{A} = 0$) mają postać:

$$\left(\Delta - \frac{1}{c^2} \partial_t^2\right) \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = -\frac{4\pi}{c} \mathbf{j}^\perp(\mathbf{x}, t) \quad (4)$$

$$\Delta \varphi(\mathbf{x}, t) = -4\pi \rho(\mathbf{x}, t), \quad (5)$$

gdzie \mathbf{j}^\perp oznacza poprzeczną (beźródłową, $\text{div } \mathbf{j}^\perp = 0$) część gęstości prądu. Dla rozważanego w tym przypadku nienaładowanego dielektryka źródła pól zadane są przez:

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}, t) = \partial_t \mathbf{P}(\mathbf{x}, t) + c \text{rot } \mathbf{M}(\mathbf{x}, t) \quad (6)$$

$$\rho(\mathbf{x}, t) = -\text{div } \mathbf{P}(\mathbf{x}, t). \quad (7)$$

Polaryzację \mathbf{P} ośrodka łatwo wyrazić poprzez oscylujące dipole:

$$\mathbf{P}(\mathbf{x}, t) = \sum_{su} \mathbf{d}_{su}(t) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}_s). \quad (8)$$

W dalszych rozważaniach pomijamy efekty magnetyczne, przyjmując [6], że $\text{rot } \mathbf{M} = 0$.

Rozwiązanie równania (7) pozwala wyznaczyć podłużną część pola elektrycznego:

$$\mathbf{E}^\parallel(\mathbf{r}_s, t) = -\nabla \varphi(\mathbf{r}_s, t) = -\frac{4\pi}{v_0} \sum_{s'u'} \mathbf{T}_{ss'} \mathbf{d}_{s'u'}(t) + \mathbf{F}, \quad (9)$$

gdzie dla prostoty wprowadzono tensor oddziaływań dipol-dipol (oznaczając $\mathbf{R}_{ss'} = \mathbf{r}_s - \mathbf{r}_{s'}$):

$$\mathbf{T}_{ss'} = \frac{v_0}{4\pi} (1 - \delta_{ss'}) \frac{(1 - 3\hat{\mathbf{R}}_{ss'} \hat{\mathbf{R}}_{ss'})}{|\mathbf{R}_{ss'}|^3}. \quad (10)$$

Z kolei poprzeczna część pola elektrycznego wyraża się przez potencjał wektorowy:

$$\mathbf{E}^\perp(\mathbf{r}_s, t) = -\frac{1}{c} \partial_t \mathbf{A}(\mathbf{r}_s, t). \quad (11)$$

Równania przyjmują prostszą postać po wprowadzeniu polaryzacji na komórkę elementarną

$$\mathbf{P}_s(t) = \frac{1}{v_0} \sum_u \mathbf{d}_{su}(t) \quad (12)$$

oraz zredukowanej polaryzowalności

$$4\pi\alpha_s(\omega) = \frac{e^2}{m_e\nu_0} \sum_u \frac{f_{su}(\mathbf{F})}{\omega_{su}^2(\mathbf{F}) - \omega^2 - i\omega\gamma_{su}} \hat{\mathbf{d}}_{su} \hat{\mathbf{d}}, \quad (13)$$

gdzie wprowadzono także fenomenologiczny parametr tłumienia γ_{su} , powodujący, że polaryzowalność staje się liczbą zespoloną.

Po wyrażeniu równania ruchu dipoli (3) poprzez potencjały za pomocą zależności (9) i (11), a następnie dokonaniu transformacji Fouriera z domeny czasu do domeny częstości równanie ruchu dipoli i równanie Maxwella dla potencjału wektorowego separują się na część statyczną, opisującą odpowiedź układu na przyłożone stałe pole elektryczne oraz część optyczną, opisującą oddziaływanie układu z polem monochromatycznej fali świetlnej o zadanej częstości ω .

W przypadku nieskończonego kryształu, zawierającego jedną cząsteczkę w komórce elementarnej, wszystkie cząsteczki posiadają tę samą polaryzowalność $\alpha_s(\omega) = \alpha(\omega)$. Dla określonego kierunku padania światła, można przyjąć potencjał wektorowy w postaci jednej tylko składowej fourierowskiej w przestrzeni \mathbf{k} : $\mathbf{A}_D(\mathbf{x}) = \mathbf{A}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x})$, gdzie $\mathbf{A}_0 \perp \mathbf{k}$ i \mathbf{k} leży w pierwszej strefie Brillouina.

Po wyrażeniu poprzecznej części polaryzacji przez całkowitą polaryzację i wykonaniu transformaty Fouriera do przestrzeni \mathbf{k} , równania części optycznej przyjmują postać:

$$[\mathbf{I} + 4\pi\alpha(\omega) \cdot \mathbf{T}(\mathbf{k})] \cdot \mathbf{P}_{0D} = \frac{i\omega}{c} \alpha(\omega) \cdot \mathbf{A}_0 \quad (14)$$

$$\left(\frac{\omega^2}{c^2} - \mathbf{k}^2 \right) \mathbf{A}_0 = i \frac{4\pi}{c} \omega (\mathbf{I} - \mathbf{k}\mathbf{k}) \cdot \mathbf{P}_{0D} \quad (15)$$

Ekscytony kulombowskie oraz polarytony

W granicy nieskończenie słabego poprzecznego pola elektrycznego (tj. w nieobecności fali świetlnej) równania (14)-(15) pozwalają wyznaczyć częstości własne układu. Warunek istnienia nietrywialnych rozwiązań tego układu równań wyraża się prostym równaniem:

$$\det[\mathbf{I} + 4\pi\alpha(\omega) \cdot \mathbf{T}(\mathbf{k})] = 0 \quad (16)$$

Rozwiązania tego równania to tzw. ekscytony kulombowskie. Dla modelowego kryształu zbudowanego z cząsteczek, w których tylko jedno przejście wewnątrz-molekularne jest dozwolone (i posiada polaryzację w kierunku \mathbf{d}) rów-

nanie to można rozwiązać analitycznie, otrzymując następujące wyrażenie na częstość takiego ekscytonu:

$$\omega = \omega_u(\mathbf{F}) + \frac{4\pi}{v_0 \hbar} |\mathbf{d}_u(\mathbf{F})|^2 T(\mathbf{k}) \quad (17)$$

gdzie suma sieciowa (transformata Fouriera tensora dipolowego) może zostać zapisana w postaci sumy części analitycznej $t(0)$ oraz wynikającej z uwzględnienia brzegów kryształu części nieanalitycznej (tj. zależnej od kierunku wektora \mathbf{k}) w środku strefy Brillouina $(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{d}})^2$:

$$T(\mathbf{k}) = \hat{\mathbf{d}} \cdot T(\mathbf{k}) \cdot \hat{\mathbf{d}} = t(0) + (\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{d}})^2 \quad (18)$$

Dla skończonych wartości poprzecznego pola elektrycznego, tj. przy uwzględnieniu sprzężenia ekscytonów z fotonami, warunek istnienia nietrywialnych rozwiązań układu równań (14)-(15) ma postać:

$$\det \left[(1 - n^2) \mathbf{I} + [\mathbf{I} + 4\pi\alpha(\omega) \cdot T(\mathbf{k})]^{-1} \cdot 4\pi\alpha(\omega) \cdot (\mathbf{I} - \mathbf{k}\mathbf{k}) \right] = 0 \quad (19)$$

gdzie współczynnik załamania światła (n) dany jest znanym wzorem: $n = c|\mathbf{k}|/\omega$.

Równanie (19) stanowi relację dyspersji dla polarytonów. Dla omówionego wyżej modelowego kryształu, równanie to pozwala wyznaczyć współczynnik załamania światła:

$$[n_\lambda(\mathbf{k}, \omega)]^2 = 1 + \frac{4\pi\alpha(\omega)(\hat{\mathbf{e}}_\lambda \cdot \hat{\mathbf{d}})^2}{1 + 4\pi\alpha(\omega)T(\mathbf{k})} \quad (20)$$

Wektor polaryzacji $\hat{\mathbf{e}}_\lambda$ jest prostopadły do wektorów \mathbf{k} i \mathbf{d} dla promienia zwyczajnego, lub leży w ich płaszczyźnie dla promienia nadzwyczajnego.

Wykorzystując związek pomiędzy współczynnikami załamania i ekstynkcji uzyskujemy:

$$\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) = \frac{2\omega}{c} \text{Im}(n(\mathbf{k}, \omega)) \quad (21)$$

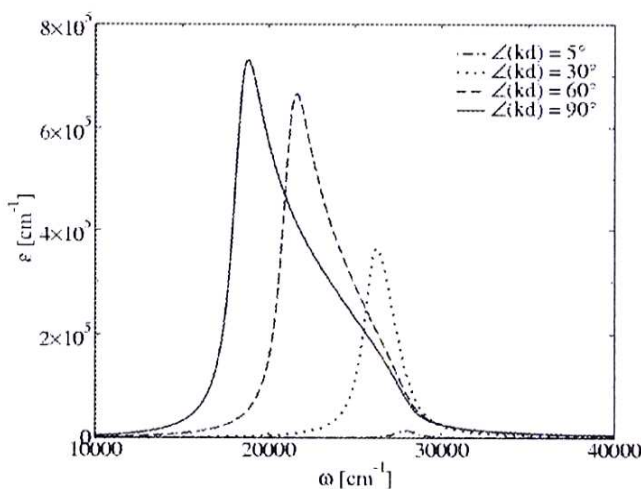
Obliczenia i wyniki

Przedstawiona w poprzednich rozdziałach teoria została zastosowana do obliczenia widm absorpcyjnych i elektroabsorpcyjnych dla najprostszego przypadku modelowego, tj. kryształu zawierającego jedną cząsteczkę w komórce elementarnej, przy czym każda cząsteczkę posiada tylko jedno izolowane

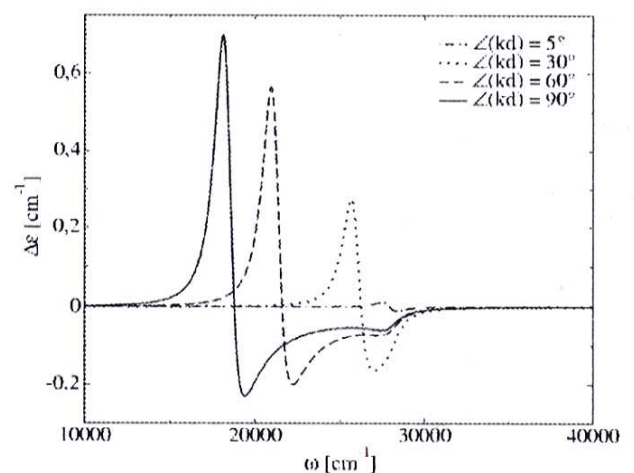
przejście wewnątrzcząsteczkowe. Pozostałe przejścia są uwzględnione tylko efektywnie w poprawkach kwantowych do częstości przejścia i siły oscylatora.

Zestaw parametrów stosowanych w obliczeniach został tak dobrany, by symulować ekscyton $1B_u$ w kryształce heksatofenu.

Dla częstości z zakresu od $10\,000\text{ cm}^{-1}$ do $40\,000\text{ cm}^{-1}$ obliczono wartości współczynnika ekstynkcji (mierzonego jako widmo absorpcji) w nieobecności zewnętrznego stałego pola elektrycznego oraz w obecności pola. Widma elektroabsorpcyjne zostały obliczone jako różnica odpowiednich widm absorpcyjnych w obecności zewnętrznego pola i przy jego braku. Obliczenia wykonano dla kilku różnych wartości kąta między wektorem falowym \mathbf{k} i wektorem dipolowego momentu przejścia \mathbf{d} . Wyniki zamieszczono na rysunkach 1 i 2.



Rys. 1. Obliczone widma absorpcyjne dla różnych kątów między wektorem falowym i dipolowym momentem przejścia



Rys. 2. Obliczone widma elektroabsorpcyjne dla różnych kątów między wektorem falowym i dipolowym momentem przejścia

Wnioski

Charakterystyczną cechą widm absorpcyjnych o wysokiej intensywności (rys. 1) jest zależność energii rezonansu (odpowiadającej energii ekscytonu kulombowskiego o danym wektorze falowym) od kąta między wektorami \mathbf{k} i \mathbf{d} . Najniższa energia rezonansu odpowiada sytuacji, gdy \mathbf{k} jest prostopadły do \mathbf{d} (ekscyton poprzeczny) i rośnie ona do energii ekscytonu podłużnego wraz ze zmniejszaniem kąta między tymi wektorami.

Zgodnie z literaturą, uwzględnienie efektów polarytonowych prowadzi do asymetrycznego kształtu pasm absorpcyjnych — pasmo to jest poszerzone, rozciągając się od energii rezonansu do energii ekscytonu podłużnego.

Kształt sygnałów elektroabsorpcyjnych ewidentnie odpowiada pierwszej pochodnej widm absorpcji. Asymetria dodatniej i ujemnej gałęzi widma wynika z opisaney powyżej asymetrii widm absorpcyjnych; zależność kierunkowa widm absorpcyjnych przekłada się na analogiczną zależność widm elektroabsorpcji.

Uzyskane wyniki ukazują, że sygnał elektroabsorpcyjny stanów Frenkla odpowiada pierwszej pochodnej widma absorpcji, niezależnie od siły oscylatora badanego przejścia. Nie ma więc żadnych podstaw, aby przejścia frenklowskie o wysokiej intensywności traktować w sposób odrębny. Potwierdza to ogólną stosowalność „klasycznego” podejścia interpretacyjnego, a w szczególnym przypadku heksatiofenu — przypisanie obserwowanych przejść stanom z przeniesieniem ładunku.

Literatura

1. Sebastian, L., Weiser, G. i Bäessler, H., *Chem. Phys.*, **61**, 125 (1981).
2. Sebastian, L., Weiser, G., Peter, G. i Bäessler, H., *Chem. Phys.*, **75**, 103 (1983).
3. Möller, S., Weiser, G. i Garnier, F., *Phys. Rev. B*, **61**, 15749 (2000).
4. Möller, S., Weiser, G. i Garnier, F., *Synth. Met.*, **116**, 305 (2001).
5. Andrzejak, M., Petelenz, P., Slawik, M. i Munn, R.W., *J. Chem. Phys.*, **117**, 1328 (2002).
6. Philpott M.R., [w:] *Advances in Chemical Physics*, vol. 23, I. Prigogine, S.A. Rice, (J. Wiley & Sons 1973), s. 227.