

SUMMARY. The new macrocyclic systems on base of phthalocyanine complexes of IVB group elements have been obtained that contain out plane coordinated 4-[(E)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)vinyl]-1-methylquinolinium methyl sulphate fragment. Spectral-luminescent properties of the synthesized compounds have been investigated. Influence of the introducing styryl fragment on electronic properties of the system as a whole is exhibited.

1. McKeown N.B. Phthalocyanine Materials – Synthesis, Structure, and Function. -Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
2. Томачинская Л.А., Черний В.Я., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -2000. -66, № 6. -С. 65—67.
3. Черний В.Я., Томачинская Л.А., Герасимчук Ю.С. и др. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 3. -С. 9—11.
4. Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Volkov S.V. // J. Porphyrins Phthalocyanines. -2001. -5, № 10. -P. 731—735.
5. Tomachynski L., Chernii V., Gorbenko H. et al. // Chemistry & Biodiversity. -2004. -1. -P. 862—867.
6. Томачинская Л.А., Горбенко Е.Н., Филоненко В.В. и др. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 3. -С. 11—13.
7. Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Volkov S.V. // J. Porphyrins Phthalocyanines. -2002. -6, № 2. -P. 114—121.
8. Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Korobko S.V. et al. // Inorg. Chem. (Communication). -2005. -44, № 4. -P. 822—824.
9. Томачинская Л.А., Черний В.Я., Волков С.В. // Журн. неорган. химии. -2002. -47, № 2. -С. 254—257.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. -М.: Мир, 1976. -С. 437—444.
11. Гордон А., Форд Р. Там же. -М.: Мир, 1976. -С. 300—303.
12. Kimura M., Narikawa H., Ohta K. et al. // Chem. Mater. -2002. -14. -P. 2711—2717.
13. Ogunsipe A., Maree D., Nyokong T. // J. Molecular Structure. -2003. -650. -P. 131—140.
14. Ogunsipe A., Nyokong T. // Ibid. -2004. -689. -P. 89—97.
15. Wrobel D., Boguta A. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. -2002. -150. -P. 67—76.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, Киев

Поступила 06.06.2005

Институт молекулярной биологии и генетики НАН Украины, Киев

УДК 541.48 : 541.123.1. – 143 : 548.73

В.С. Наумов *

МЕЖЗОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ И "ХВОСТ" ПОГЛОЩЕНИЯ УРБАХА В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РАСПЛАВАХ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

На основании электронных спектров поглощения расплавов ГЩМ показано, что изменение формы их края поглощения позволяет точно передать эмпирическую связь между коэффициентом поглощения и температурой. Характеристики расплавов ГЩМ подтверждают, что при температурах 600—900 °С экспоненциальный хвост показателя поглощения в таких неупорядоченных системах связан с наличием пологого спектра флуктуирующих электронных уровней, простирающихся в запрещенную зону. Показано, что в ряду расплавов ГЩМ значение коэффициента поглощения на "хвостах" спектральных кривых уменьшается от LiCl к CsCl и от LiCl к LiI.

Изучение электронных явлений в неупорядоченных системах — жидких и аморфных полупроводниках, жидких металлах — уже многие годы занимает одно из центральных мест в физике конденсированной среды. Поэтому к настоящему времени сложились основные представления об особенностях электронных процессов в перечисленных выше классах веществ, о структуре их электрического спектра, о поглощении света и некоторых явлениях переноса. Однако из этого

рассмотрения физики конденсированного состояния выпал достаточно широкий класс веществ — солевых ионных соединений. Учитывая целенаправленное использование расплавленных солей во многих современных областях техники, возрастают требования к более углубленному изучению их электронного состояния.

Оптические спектры поглощения конденсированных материалов имеют такое же значение для описания химической связи в этих системах,

* В.С. Наумов — канд. хим. наук (1981), аспирант С.В. Волкова (1977—1980).

как и атомные спектры — для понимания строения атома. В настоящее время предложены корректные модели, объясняющие оптические переходы и природу химической связи в кристаллах и расплавах переходных металлов [1]. Однако несмотря на установившиеся представления об электронном строении, например, кристаллов галогенидов щелочных металлов (ГЩМ), подобное изучение их расплавов не нашло должного продолжения. Вместе с тем при исследовании расплавов ГЩМ приходится сталкиваться с рядом фундаментальных трудностей. С одной стороны, частицы солевого расплава, как и кристалла, несут на себе электрический заряд и их взаимодействие определяется электростатическими силами, а с другой, эти вещества — типичные представители неупорядоченных структур. В связи с хорошей изученностью ГЩМ в газообразном и твердом состояниях [1, 2] расплавы этих солей представляют неисследованное поле для проверки тех или иных моделей строения неупорядоченных веществ при высокой температуре.

Цель данной работы — на основе известных экспериментальных данных рассмотреть влияние структурного беспорядка на характер края оптического поглощения расплавов ГЩМ; проанализировать с единой точки зрения наблюдаемое в кристаллах и расплавах ГЩМ правило Урбаха, объяснить его выполнимость на "хвостах" зон электронных состояний в таких неупорядоченных системах (определение зависимости показателя поглощения от длины волны).

В то время как спектры поглощения щелочно-галогидных кристаллов содержат набор уширенных полос различной энергии в интервале волн 160—230 нм [2, 3], спектры поглощения расплавов имеют резко очерченный длинноволновый край собственного поглощения с максимальным коэффициентом поглощения на кривой 10^5 — 10^6 см⁻¹. При этом полосы поглощения расплавов ГЩМ не имеют каких-либо дополнительных максимумов в ближней УФ-части спектра, а характеризуются в ней лишь крутой бесструктурной полосой края поглощения с сильно размытой длинноволновой границей спектра, простирающейся в виде "хвоста" поглощения. Общей особенностью оптических свойств ГЩМ является закономерное смещение края поглощения в длинноволновую область при переходе от LiX к CsX, где X — Cl, Br, I (рис. 1). Спектрально-температурное поведение рассматриваемых сред подчиняется правилу Урбаха.

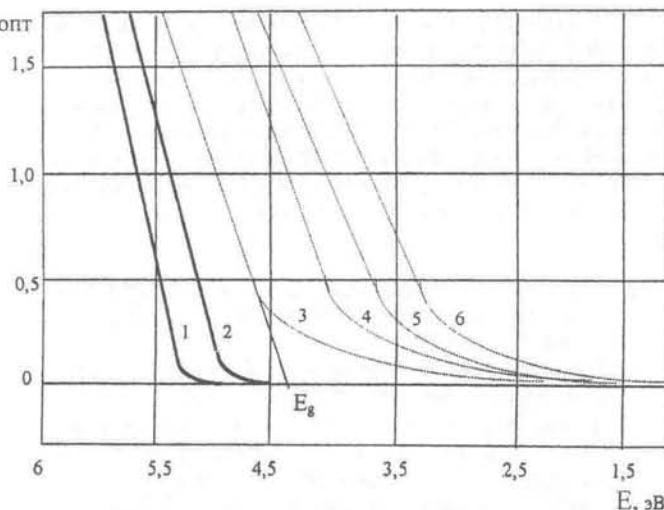


Рис. 1. ЭСП расплавов ГЩМ: 1 — LiCl (953 К); 2 — CsCl (953 К); 3 — LiBr (873 К); 4 — RbBr (773 К); 5 — LiI (923 К); 6 — CsI (923 К).

В расплавах хлоридов щелочных металлов с ростом температуры электронные спектры поглощения смещаются в длинноволновую область. На рис. 2 [4] приведены температурные зависимости ЭСП расплавов KCl, RbCl и CsCl. В исследуемом интервале температур с ее ростом спектры поглощения заметно смещаются в длинноволновую область, при этом наклон кривых поглощения расплавов хлоридов щелочных металлов остается практически постоянным — с пределом

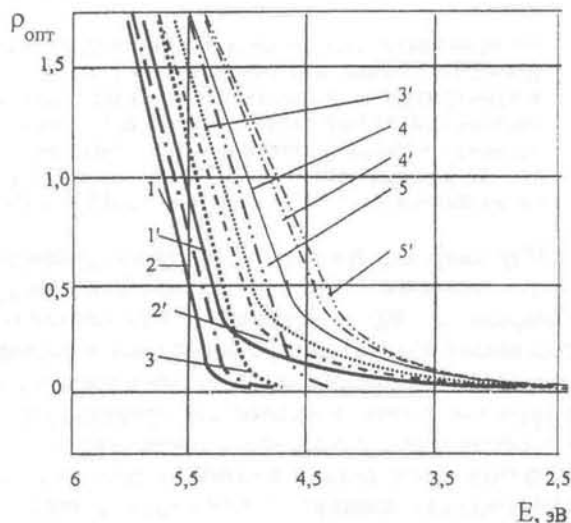


Рис. 2. Температурная зависимость ЭСП расплавов ГЩМ: 1, 1' — LiCl (953, 1053 К); 2, 2' — RbCl (973, 1053 К); 3, 3' — CsCl (953, 1053 К); 4, 4' — LiBr (873, 963 К); 5, 5' — LiI (923, 1010 К).

разброса ~2–3 %. Такие же сдвиги были отмечены для расплавов других ГЦМ, что подтверждает связь батохромного сдвига с резким позиционным разупорядочением при плавлении ГЦМ. Наконец, симбатности между батохромными сдвигами полос поглощения при плавлении, которые связаны с плотностью расплавов ГЦМ, то есть со степенью разупорядочения расплава и параметрами ближнего порядка, показывает, что вблизи точки кристаллизации расплава различие экспериментальных и расчетных данных составляет не более 1–2 % [1,5]. Таким образом, в данном случае не имеет значения, является ли вещество жидким или твердым, так как в обоих случаях применимы одни и те же теоретические представления.

Удлинение "хвоста" поглощения на спектральных кривых и его протяженность в область низких энергий характеризуют степень беспорядка в системе.

В условиях симбатности батохромного сдвига полос поглощения при плавлении и плотности расплавов ГЦМ при различии экспериментальных и расчетных данных в 1–2 % можно принять, что параллельный сдвиг края поглощения, являющийся функцией температуры ($h\nu(T)$), будет совпадать с температурным изменением ширины оптической щели расплава $E_g(T)$. Температурные эффекты в выражении (6) [4] для кристаллов и расплавов определенным образом учитываются через ширину запрещенной зоны, для которой в пределах высоких температур может быть использована ее линейная зависимость от температуры [1, 2, 5]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \beta(T), \quad (1)$$

здесь $E_g(0)$ — ширина запрещенной зоны при нулевой температуре кристалла ГЦМ; $\beta = dE_g/dT$ — температурный коэффициент ширины запрещенной зоны.

В области низких температур, например, для кристаллов ГЦМ, $E_g(T)$ не обязательно является линейной функцией [1, 2]. В общем случае температурная граница применимости данного выражения определяется теми модельными представлениями, которые используются для описания $E_g(T)$.

Экспериментально наблюдаемое температурное смещение кривой поглощения является типичным для большинства кристаллических и неупорядоченных веществ [6]. Данный факт свидетельствует о том, что в длинноволновом сдвиге края оптического поглощения расплавов заметную роль играет тепловое разупорядочение.

Во многих неупорядоченных материалах не-

деформированный край фундаментального поглощения имеет экспоненциальную форму, которая описывается эмпирическим правилом Урбаха. В настоящее время общепризнанно, что наличие урбаховского "хвоста" в указанных веществах непосредственно связано с присущим этим системам структурным беспорядком [7], и в отдельных случаях предложены успешные объяснения его происхождения [8,9].

Экспоненциальная зависимость коэффициента поглощения в УФ-области края пропускания может быть в общем виде выражена формулой Урбаха [9]:

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \exp \left[\frac{h\nu - E_g(T)}{E_0(T, X)} \right]. \quad (2)$$

Функция $E_0(T, X)$ является мерой беспорядка, присущего системе, а X — параметр, определяющий топологическое разупорядочение через смещение атомов от положения равновесия и отражающий в общем случае структурное разупорядочение; α_0 — постоянная; $E_g(T)$ — функция ширины запрещенной зоны, определяемая экспериментально.

Ширину запрещенной зоны как функцию температуры можно получить путем подгонки к температурной зависимости оптической энергетической щели E_g по выражению:

$$[\alpha(E, T)]^{1/2} = C[h\nu - E_g(T)], \quad (3)$$

где $C = 6.9$ (эВ·мкм)^{-1/2} — константа.

Из уравнений (2) и (3) можно получить $E_g(T)$ и $E_0(T)$. В соответствии с (1) температурный коэффициент $\beta = dE_g/dT$ может быть определен по наклону экспериментальной зависимости $E_g(T)$.

При стандартной интерпретации края Урбаха для кристаллических ГЦМ ширина поглощения E_0 пропорциональна $\alpha < U^2 >_T$, где U — смещение атомов от равновесных положений [10]. Влияние структурного разупорядочения учитывают, предполагая, что

$$E_0(T, X) \approx \{ < U^2 >_T + < U^2 >_X \}, \quad (4)$$

где $< U^2 >_X$ — вклад топологического разупорядочения в среднеквадратичное отклонение атомов от идеально упорядоченной кристаллической конфигурации. Так как при плавлении кристаллов ГЦМ реализуется преимущественно тепловое разупорядочение ионной решетки, то $< U^2 >_T \gg < U^2 >_X$ и $E_0(T, X) = \gamma' kT$, где γ' — некоторая константа. Подстановка последнего равенства в (2) приводит к известному уравнению края Урбаха для щелочно-галоидных кристаллов [3]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[\frac{\gamma'(h\nu - E_g)}{kT} \right]. \quad (5)$$

Если принять, что температурная зависимость ширины запрещенной зоны описывается линейным уравнением $E_g = E_g(0) - \beta T$, то коэффициент края поглощения, соответствующий правилу Урбаха для расплавов, запишется в виде:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left\{ \frac{\gamma'[h\nu - E_g(0) - \beta T]}{kT} \right\}. \quad (6)$$

Наблюдаемое совпадение этой формулы с ранее приведенным уравнением (5) для кристаллов ГЦМ вполне закономерно, так как между кристаллами и расплавами одноименных веществ существует скорее количественное, чем качественное различие.

Сравнение положения края полос поглощения расплавов и кристаллов ГЦМ в зависимости от температуры показало [1, 4], что температурные коэффициенты для таких фазовых состояний существенно различаются. При нагревании уменьшение коэффициента поглощения в максимуме полосы поглощения кристаллов может быть обусловлено, главным образом, структурой энергетических зон [10]. Поэтому коэффициент поглощения в кристаллах относительно слабо зависит от температуры и в основном связан с межионным взаимодействием и структурными изменениями в ближайшем окружении ионов. В отличие от кристаллов в расплавах наблюдается более высокое значение температурного коэффициента. Так, при расчетах температурного коэффициента в кристаллическом приближении мы должны были бы наблюдать при повышении температуры на 1000 °С смещение полосы поглощения на 0.7—0.9 эВ, в то время как действительное смещение для расплавов составляет 1—2 эВ.

Ряд качественных характеристик в энергетическом спектре электронов при переходе от кристалла к расплаву приведен в работе [4]. По степени заселенности электронных уровней структурных частиц расплавы ГЦМ можно отнести к жидким изоляторам, особенностью оптических свойств которых является наличие длинноволнового пологого хвоста поглощения. Это позволяет предполагать, что расплавленные ГЦМ имеют намного более высокие концентрации электронных носителей в традиционно запрещенных электронных состояниях, чем кристаллы.

Потеря дальнего порядка в жидком состоянии позволяет рассматривать ионный расплав как непрерывную неупорядоченную среду. Использо-

вание данного представления наиболее оправдано при изучении таких систем методом электромагнитного излучения, что позволяет по коэффициенту поглощения отразить их сложные структурные характеристики беспорядка. Для обоснования этого вывода обратимся к ряду теоретических положений.

Рассмотрим распределение плотности электронных состояний $\rho(\epsilon)$ по аналогии с [5, 6]:

$$\int \rho(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = n,$$

где $f(\epsilon) = [\exp(\epsilon/\Theta) - \mu/\Theta]^{-1}$ — функция распределения; $\Theta = kT$; $\rho(\epsilon)$ — плотность состояний в системе, то есть число разрешенных состояний в интервале энергии $\rho(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$; n — число электронов в единице объема. E_F — энергия Ферми или $\mu(\Theta)$ — уровень химического потенциала. Поскольку $E_{зап} \gg kT$, ясно, что переход носителей заряда (электронов) через запрещенную зону создается в основном не термическим возбуждением, а оптическими переходами.

Вид функции $\rho(\epsilon)$ определяет характер энергетического спектра электронов рассматриваемой системы: в расплавах стехиометрического состава в валентной зоне (ВЗ) и зоне проводимости (ЗП) величина $\rho(\epsilon)$ отлична от нуля и плавно переходит из каждой из этих зон в запрещенную зону в виде "хвоста" плотности состояний. Тогда энергетический спектр индивидуального расплава ГЦМ можно рассматривать как область, в которой не происходит перекрытие "хвостов" плотности электронных состояний валентной зоны и зоны проводимости (рис. 3, б). В этом случае локальное поляризационное взаимодействие между катионами и анионами солевого расплава может приводить к крупномасштабным флуктуациям потенциальной энергии электронов (радиус R_c порядка 10^{-7} см), видоизменяя их энергетический спектр, например, случайным образом искривляя энергетические зоны [5].

Для гладкого вида случайных полей, в соответствии с тем, зависит или не зависит флуктуация потенциальной энергии электрона от локального расположения атомов неупорядоченной структуры, могут реализоваться следующие возможности. Например, потенциальные энергии электронов зоны проводимости и валентной зоны описываются функциями одного вида: $U_c(\mathbf{x}) = U_v(\mathbf{x})$ (ковариантное поле) и $U_c(\mathbf{x}) \neq U_v(\mathbf{x})$, когда флуктуации потенциальной энергии электрона влекут за собой и флуктуации ширины запрещенной зоны. Они связаны с туннелированием электрона через за-

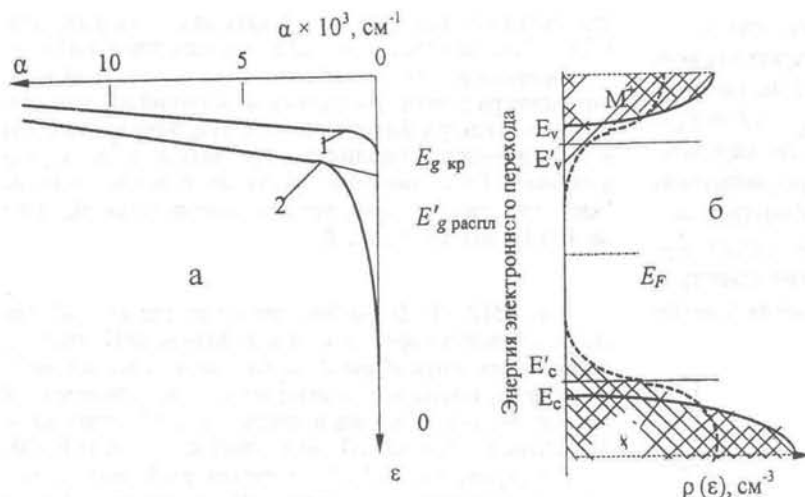


Рис. 3. Схема энергетической щели и плотности электронных состояний в расплавах ГЩМ (на примере LiCl): а — зависимость коэффициента поглощения от оптической энергии в кристалле (1) и расплаве (2) LiCl; б — образование "хвостов" плотности электронных состояний в расплаве LiCl.

прещенную зону, вероятность перехода которого зависит от энергии поглощенного света.

Проведенные нами методом Р. Догондзе [11] оценки флуктуации потенциальной энергии позволяют предполагать, что эта величина для расплавов ГЩМ составляет 0.7—1.0 эВ, то есть соизмерима с $2kT$. Это приводит к сужению запрещенной зоны и сильному размыванию ее границ. Данные модельные представления находят подтверждение при экспериментальном определении коэффициента межзонного поглощения света — в сдвиге и размывании красной границы поглощения света.

Коэффициент поглощения весьма чувствителен к поведению плотности состояний вблизи зон и, следовательно, к вероятности появления флуктуации, соответствующей тем или иным уровням. В соответствии с этим, частотная зависимость коэффициента поглощения повторяет или отличается от энергетической зависимости плотности состояний. При сдвиге и размывании края полосы поглощения расплава в красную область спектра ("хвоста" поглощения Урбаха) это соответствует постепенному убыванию плотности электронных состояний в глубь запрещенной зоны. По определению коэффициента поглощения [8]

$$\alpha(h\nu) = A \sum_i P_{if}(\rho_i - \rho_f), \quad (7)$$

поглощение фотона с заданной энергией $h\nu$ пропорционально вероятности P_{if} перехода из начального состояния плотности электронных уров-

ней ρ_i в конечное ρ_f . Подобно (7), это может быть определено формулой [4]:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (8)$$

которая не связана с какими-либо частными модельными представлениями.

Экспоненциальная зависимость плотности электронных состояний от температуры [6] (отражающей разупорядоченность структуры расплава) предполагает существование такой же зависимости в "хвосте" спектральной кривой для показателя поглощения, которая соответствует известной формуле Урбаха [8, 9]. Подставляя все найденные значения в формулу (8), можно определить зависимость коэффициента поглощения от энергии:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\gamma \frac{h\nu - h\nu_0}{kT}\right)^{1/2}, \quad (9)$$

где $h\nu_0$ — эмпирическая константа, соответствующая значению энергии прямой, проведенной по касательной к ППЗ, α_0 — эмпирическая константа, соответствующая значению коэффициента поглощения в точке отрыва касательной от ППЗ, γ — константа, определяющая угол наклона экспоненциальной кривой. Эти эмпирические константы индивидуальны для каждой соли и, видимо, имеют сложную зависимость от состава соли и температуры расплава.

Используя приведенную выше формулу (6) зависимости коэффициента поглощения от энергии с коэффициентом γ , меняющимся от 4 до 2 при переходе от расплава LiCl к CsCl, и машинную обработку экспериментальных кривых, мы установили, что эти кривые, как показано и в работе [7], хорошо описываются формулой:

$$\rho(h\nu) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m}{\hbar}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(\frac{h\nu - E_g - \Delta E}{kT}\right) (h\nu - E_g - \Delta E)^{1/2}, \quad (10)$$

которая после подстановки в нее необходимых величин в определенной степени отражает переход от кристаллов к расплаву, то есть подчиняется правилу Урбаха [11]:

$$\frac{d(\ln\alpha)}{d(h\nu)} = \frac{1}{kT}.$$

Здесь ΔE учитывает изменение энергии электронных уровней анионов X^- при их термическом возбуждении и случайном характере потенциала межйонного взаимодействия; $E_g - \Delta E = E_c - E'_v = E_{g \text{ распл}}$ — уровни энергии щели подвижности расплава; T — температура регистрации спектра расплава; k — постоянная Больцмана.

В этом случае край полосы поглощения будет определяться как точка, где наклон спектральной кривой коэффициента поглощения максимален. Тогда

$$\frac{d^2\alpha}{d(h\nu)^2} = 0. \quad (11)$$

Из уравнений (5)—(7) для края полосы переноса заряда получаем:

$$\exp \gamma(E_g - h\nu_0) = 1,$$

где параметр $h\nu_0$ эквивалентен энергии, выраженной в длинах волн (нм) или энергиях (эВ), на оси абсцисс в точке пересечения ее касательной, проведенной вдоль резкой границы полосы края поглощения спектральной кривой. Расчеты показывают, что данное значение энергии, без учета флуктуаций электронной плотности вблизи границ зон, соответствует ширине запрещенной зоны (E_0) солевого расплава.

Таким образом, в настоящей работе на основе представления о динамическом характере структурного беспорядка приведено уравнение для коэффициента поглощения края фундаментальной полосы в расплавах ГЦМ. Дано описание "хвоста" Урбаха и спектрально-температурное поведение динамически неупорядоченных материалов. Показано, что в ряду расплавов ГЦМ значение коэффициента поглощения на хвостах спектральных кривых уменьшается от LiCl к CsCl и от LiCl к LiI.

РЕЗЮМЕ. На основі електронних спектрів поглинання розплавів ГЛМ показано, що зміна форми краю поглинання досліджених сольових розплавів дозволяє точно передати емпіричний зв'язок між коефіцієнтом

поглинання і температурою. Характеристики розплавів ГЛМ підтверджують, що при температурах 600—900 °С експоненційний "хвіст" показника поглинання в таких неупорядкованих системах пов'язаний з наявністю пологого спектру флюктуючих електронних рівнів, що простягається в заборонену зону. Показано, що в ряду розплавів ГЛМ значення коефіцієнта поглинання на "хвостах" спектральних кривих зменшується від LiCl до CsCl і від LiCl до LiI.

SUMMARY. It has been shown on the basis of electronic absorption spectra of alkali halides (AH) that the change in the shape of the absorption edge of the salt melts investigated allows one to exactly reproduce the empirical relation between absorption coefficient and temperature. The characteristics of AH melts confirm that at 600—900 °C the exponential tail of absorption coefficient in such disordered systems is associated with the presence of a flat spectrum of fluctuating electronic levels, which extend into forbidden band. It has been shown that in a series of AH melts, the value of absorption coefficient at the tails of spectral curves decreases from LiCl to CsCl and from LiCl to LiI.

1. Волков С.В., Яцимирский К.Б. Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1977.
2. Мотт Н., Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах. -М.: Изд-во иностр. лит., 1950.
3. Зейтц Ф. Современная теория твердого тела. -М.:Л.: Изд-во иностр. лит., 1949.
4. Наумов В.С. // Расплавы. -2003. -№ 4. -С. 38—48.
5. Бонч-Бруевич В.Л., Калашиников С.Г. Физика полупроводников. -М.: Наука, 1977.
6. Джонсон Е. // Оптические свойства полупроводников / Под ред. Р. Уиллардсона и А. Бира. -М.: Мир, 1970. -С. 166.
7. Бонч-Бруевич В.Л., Звягин И.П., Кайнер Р. и др. Электронная теория неупорядоченных полупроводников. -М.: Наука, 1981.
8. Меден А., Шо М. Физика и применение аморфных полупроводников. -М.: Мир, 1991.
9. Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. -М.: Мир, 1982.
10. Наумов В.С. // Расплавы. -2004. -№ 3. -С. 86—93.
11. Догонадзе Р.Р., Кузнецов А.М. // Сб.: Физическая химия. Кинетика (Итоги науки и техники). -М.: ВИНТИ, 1973. -Т. 2. -С. 5—206.

Уральский государственный технический университет "УПИ", Екатеринбург, Россия

Поступила 10.06.2005