

К ВОПРОСУ О РОЛИ ДЕФЕКТОВ В ПРОЦЕССЕ ЭКСИТОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

В. М. Агранович

При интерпретации экспериментальных данных по спектрам люминесценции кристаллов все чаще используется понятие экситона, которое впервые было введено Я. И. Френкелем¹ и развито в дальнейшем в работах многих авторов².

В этих работах основной является проблема отыскания наимизших элементарных возбуждений, соответствующих гамильтониану электронов и ядер кристалла. Однако

при написании этого гамильтониана обычно не учитывается запаздывающее взаимодействие между электронами кристалла. Такое рассмотрение эквивалентно описанию электрического взаимодействия между зарядами с помощью кулоновских сил. Поскольку, в действительности, силы между зарядами не действуют мгновенно, а распространяются с конечной скоростью света, результаты теории, которая учитывает только кулоновское мгновенное взаимодействие, являются лишь приближенными.

Пренебрежение взаимодействием электронов с полем виртуальных поперечных фотонов, обмен которыми и осуществляет запаздывающее взаимодействие между зарядами, приводит к тому, что наименьшими элементарными возбуждениями в кристалле оказываются экситоны и поперечные фотоны.

При малых значениях квазимпульса q энергия экситона $E(q)$ может быть представлена следующим образом:

$$E_{\text{экс}}(q) = E_0 \left(\frac{q}{|q|} \right) + \alpha_i \left(\frac{q}{|q|} \right) q_i + \beta_{ik} \left(\frac{q}{|q|} \right) q_i q_k + \dots \quad (1)$$

(заметим, что линейные по q_i слагаемые могут присутствовать в (1) только у кристаллов, обладающих естественной оптической активностью).

Так как спектр поперечных фотонов определяется выражением

$$E_{\text{фот}}(q) = \hbar |q| c, \quad (2)$$

где c — скорость света в пустоте, в пространстве квазимпульсов ветви энергий экситонов и поперечных фотонов пересекаются и учет даже слабого взаимодействия электронов с поперечными фотонами приводит в области длинных волн к существенным изменениям в форме спектров элементарных возбуждений. Так, например, в кубических кристаллах (см. рис. на стр. 143) поперечные экситонные волны (без учета запаздывания), подобно поперечным колебаниям ионных решеток, «смешиваются» с радиационными (световыми) волнами и образуют наблюдаемые оптические волны.

Описание выше ситуация хорошо известна и тщательно рассмотрена в классической теории дисперсии света в кристаллах, разработанной М. Борном и его учениками³. В работах упомянутых авторов было показано, что обычный электростатический метод оказывается непригодным для вычисления частот тех несущих дипольный момент поперечных колебаний, фазовая скорость которых больше фазовой скорости света в среде. Этот вывод применительно к электронным возбуждениям означает, что учет запаздывания может быть существен для экситонов, которые соответствуют большим длинам волн. Известно, что именно такие длинноволновые экситоны обуславливают оптические свойства кристаллов (см. ²).

Фано⁴ впервые последовательно в рамках квантовой теории учел эффект взаимодействия элементарных возбуждений экситонного типа с поперечными фотонами и таким образом, без привлечения макроскопических уравнений Максвелла, получил выражение для коэффициента преломления света в изотропных средах. В работе Фано для выделения коллективных экситон-фотонных степеней свободы был использован метод Томонага⁵.

В работе⁶, где математический аппарат был заимствован из работы Фано, решена аналогичная проблема для кубических кристаллов с одной молекулой в элементарной ячейке. В этой работе было предложено называть поляритами элементарные возбуждения, которые являются «смесью» экситонов и поперечных фотонов и возникают при учете запаздывающего взаимодействия в нулевом приближении.

В работе автора⁷ были рассмотрены элементарные возбуждения с учетом запаздывания и дисперсия света в неактивных кристаллах произвольной симметрии*). В отличие от упомянутых выше работ^{4, 6}, в работе⁷ были использованы методы рассмотрения гамильтонианов в представлении вторичного квантования, развитые Боголюбовым и Тябликовым (см. ⁸).

Следует отметить, что общие формулы дисперсии света в молекулярных кристаллах, полученные в⁷, могут быть согласованы с результатами выполненной ранее полуклассическим методом (см. ⁹) работы Пекара¹⁰.

В связи с затронутыми выше вопросами рассмотрим ситуацию, которая имеет место в теории поглощения света в кристаллах.

На языке поляритонов процесс поглощения света в кристалле состоит в следующем. Падающая извне на кристалл монохроматическая световая волна возбуждает в кристалле поляритоны, длина квазимпульса которых определяется условием $\hbar\omega = E_{\text{пол}}(q)$, где ω — частота падающего света. Так как, таким образом, энергия в кристалле переносится поляритами, наблюдаемое ослабление света при прохо-

*) В дальнейшем результаты этой работы были обобщены на случай оптически активных кристаллов, в результате чего были получены формулы дисперсии вращения плоскости поляризации.

жекции через кристалл обусловлено взаимодействием поляритонов с колебаниями решетки¹¹. В однофононном приближении это взаимодействие определяется следующим законом сохранения энергии и квазиимпульса:

$$\hbar\omega = E_{\text{пол}}(\mathbf{q} \pm \mathbf{k}) \mp \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{b}), \quad (3)$$

где \mathbf{q} —квазиимпульс поляритона до столкновения с фононом, \mathbf{k} —квазиимпульс фонона, $\varepsilon(\mathbf{k})$ —энергия фонона, \mathbf{b} —целочисленный вектор обратной решетки. В тех расчетах поглощения света в кристалле, где запаздывание при вычислении энергий элементарных возбуждений не учтено, аналог соотношению (3) имеет следующий вид:

$$\hbar\omega = E_{\text{экс}}(\mathbf{Q} \pm \mathbf{k}) \mp \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{b}), \quad (4)$$

где \mathbf{Q} —квазиимпульс поперечного фотона ($|\mathbf{Q}| = \omega/c$).

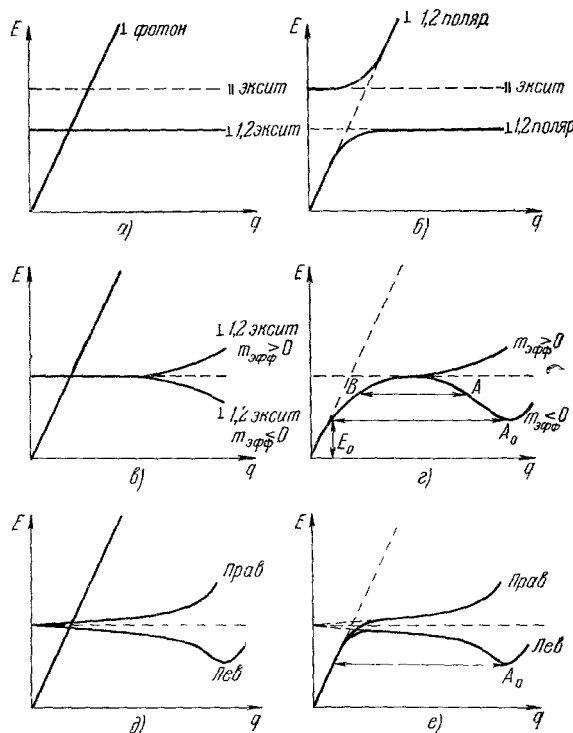
Поэтому при использовании соотношения (3) коэффициент поглощения оказывается несколько отличным от того, который получается при использовании соотношения (4), причем это различие тем значительней, чем больше сила осциллятора перехода, характеризующая силу взаимодействия электронов и поперечных фотонов.

Так, например, использование соотношения (3) при любом знаке эффективной массы экситона приводит, даже при низких температурах, к появлению поглощения в интервале частот шириной порядка ω_0 , который расположен ниже предельной частоты $E_{\text{экс}}(0)/\hbar$ (ω_0 —дисперсионная частота, фигурирующая в дисперсионном соотношении $n^2(\omega) = 1 - \omega_0^2/(E_{\text{экс}}^2(0)/\hbar^2 - \omega^2)$). Это низкочастотное поглощение ($\omega \leq E_{\text{экс}}(0)/\hbar$), которое в некоторых случаях может быть резко поляризованным, целиком обусловлено учетом запаздывания, ибо только в этом случае элементарные возбуждения в кристалле с энергией $< E_{\text{экс}}(0)$ являются не чисто поперечными фотонами, а «смесью» экситонов и поперечных фотонов и поэтому способны непосредственно взаимодействовать с колебаниями решетки (см. рисунок).

Отметим, что указанный выше эффект может быть существенным для формы длинноволнового края экситонных полос поглощения, которым соответствуют большие силы осциллятора. В этом случае в теорию длинноволнового экситонного поглощения, построенную без учета запаздывания¹², следует внести необходимые коррективы.

Перейдем теперь к основной теме—к рассмотрению возможных механизмов экситонной люминесценции молекулярных кристаллов. Попутно постараемся выяснить, в какой степени и здесь могут быть существенными эффекты, связанные с учетом запаздывающего взаимодействия.

Без учета запаздывания, которое приводит к «смешиванию» экситонов и поперечных фотонов, возникновение экситонной люминесценции в молекулярном кристалле может быть представлено следующим образом.



Дисперсия энергии элементарных возбуждений в кристаллах кубической симметрии.

а) Зависимость энергии элементарных возбуждений без учета запаздывания и пространственной дисперсии; б) то же, но с учетом запаздывания; в) зависимость энергий элементарных возбуждений без учета запаздывания, но с учетом пространственной дисперсии; г) то же, но с учетом запаздывания. Фигуры а), б), в), г) соответствуют оптически неактивным кристаллам кубической симметрии. Знаки || и \perp означают продольную и поперечную поляризацию экситонов. Учет запаздывания не влияет на дисперсию продольных экситонов. д) Зависимость энергий элементарных возбуждений в оптически активном кристалле кубической симметрии без учета запаздывания, но с учетом пространственной дисперсии; е) то же, но с учетом запаздывания.

Под действием падающего извне поперечного фотона в кристалле может возбудиться экситон, благодаря законам сохранения имеющий энергию и квазиимпульс, равные соответственно энергии и квазиимпульсу фотона*). Возникший экситон может в свою очередь превратиться в поперечный фотон и т. д.

Такой процесс последовательного превращения фотона в экситон и обратно без утечки энергии и квазиимпульса в решетку формирует обычную оптическую волну в среде (длинноволновый поляритон), которая описывается макроскопическими уравнениями Максвелла с вытекающими из этих уравнений законами преломления и отражения света и т. д.

Если же экситон перед превращением в поперечный фотон успевает в результате взаимодействия с решеткой кристалла изменить свою энергию или квазиимпульс, то, даже если в дальнейшем и возникнет поперечный фотон, условия интерференции этого фотона с падающими фотонами оказывается нарушенными. В этом случае имеет место то, что в эксперименте проявляется как поглощение света в среде.

В идеальном кристалле энергия и квазиимпульс экситонов, способных превратиться в поперечный фотон, определяются, благодаря законам сохранения, как точки пересечения ветви энергии экситонов и поперечных фотонов. Поэтому для экситонов, провзаимодействовавших с колебаниями решетки и существенно изменивших свой квазиимпульс**), превращение в поперечный фотон без дополнительного участия колебаний решетки в дипольном приближении становится невозможным, т. е. становится невозможной экситонная люминесценция. Эта затрудненность экситонной люминесценции, на которую указывал Давыдов¹³ и которая недавно обсуждалась в¹⁴ в связи с новыми экспериментальными данными, становится существенной при низких температурах и особенно в тех случаях, когда область малых квазиимпульсов не соответствует устойчивому минимуму энергии экситона.

В этом случае, как уже указывалось¹³, наличие люминесценции должно быть связано с нарушениями идеальной кристаллической структуры, благодаря которым закон сохранения квазиимпульса может нарушаться, и превращение экситонов в поперечные фотоны становится возможным даже в том случае, когда квазиимпульс экситона не лежит на поверхности «сохранения». Следует заметить, однако, что при этом роль дефектов кристаллической структуры может быть двойной.

Прежде всего наличие упомянутых дефектов приводит, вообще говоря, к появлению локальных уровней электронного возбуждения. Эти уровни при малых концентрациях дефектов могут сравнительно слабо быть представленными в спектре поглощения. Однако в люминесценции их роль может быть существенной благодаря возможности передачи энергии экситонов электронам дефекта с последующим ее высвечиванием. Такой механизм люминесценции с участием дефектов полностью аналогичен механизму, который имеет место в примесных органических люминофорах¹⁵, где за поглощением света в основном веществе следует люминесценция примеси. Имеющиеся экспериментальные данные по спектрам молекулярных кристаллов при низких температурах¹⁴ свидетельствуют о том, что у многих кристаллов действительно имеются слабые длинноволновые полосы поглощения, резонансно совпадающие с головными линиями люминесценции***).

Положение, интенсивность и поляризация этих линий подвержены влиянию внешних факторов.

Поэтому представляется естественным искать объяснение происхождению этих линий путем предположения о том, что эти линии вызваны переходами электронов в дефектах кристаллической структуры.

Однако для обоснования этой точки зрения необходимы тщательные поляризационные измерения спектров поглощения и люминесценции. Спектры, обусловленные локальными уровнями, вообще говоря, определяются симметрией в области дефекта, а не пространственной группой кристалла. Поэтому вряд ли можно считать удовлетворительным описанное выше объяснение происхождения люминесценции в тех случаях, когда поглощение и люминесценция резонансно совпадающих линий ока-

*) Возможными процессами размена энергии фотона ради простоты пренебрегаем.

**) В данном случае под существенным изменением квазиимпульса мы подразумеваем такое его изменение, когда квазиимпульс экситона оказывается вне поверхности «сохранения» в пространстве квазиимпульсов:

$$\hbar q_c = E_{\text{экс}}(q).$$

***) Здесь и в дальнейшем речь идет о спектрах так называемых «чистых» кристаллов, т. е. таких кристаллов, куда специально примеси не вводились. Таким образом, мы здесь не рассматриваем целую группу интересных явлений, которые возникают в спектрах твердых растворов органических соединений при низких температурах и которые наблюдались Э. В. Шпольским с сотрудниками («эффект Шпольского»). Подробнее см.¹⁶.

зываются сильно поляризованными вдоль кристаллографических осей кристалла (см., например,¹⁷⁾.

Приведем еще один любопытный пример. В оптически активных кристаллах в выражении (1) содержатся линейные по q_i слагаемые. Поэтому, например, для правовращающих кристаллов кубической симметрии точка $|q|=0$ соответствует максимуму энергии экситона для левополяризованных экситонов ($E_{\text{лев}}=E_0-|q|q+\dots$) и минимуму для правополяризованных экситонов ($E_{\text{прав}}=E_0+|q|q+\dots$).

Возникающие под влиянием света «правые» и «левые» экситоны имеют малые по модулю квазиимпульсы q ($|q|\approx 0$). Поэтому при низких температурах с колебаниями решетки могут сильно взаимодействовать только левополяризованные экситоны, для энергии которых точка $q=0$ соответствует максимуму и которые поэтому за счет своей энергии способны порождать фотоны решетки и таким образом изменить свой квазиимпульс.

Правополяризованные экситоны, для которых точка $q=0$ соответствует минимуму энергии, не способны столь энергично взаимодействовать с решеткой, ибо необходимые для этого фононы при низких температурах присутствуют в ничтожно малом количестве.

Таким образом, при низких температурах должен наблюдаться круговой дихроизм («левый» свет должен поглощаться сильнее, чем «правый»).

Однако экситонная люминесценция при этом должна быть затруднена, ибо «скатывающиеся» в область больших q «левые» экситоны выходят за поверхность «сохранения» и без вмешательства дефектов уже не могут дать свет люминесценции. Наличие дефектов может привести, согласно упомянутому выше механизму переходов в дефекте, к линиям люминесценции, которые резонансно не должны совпадать с линиями поглощения. (Эти линии должны соответствовать меньшим частотам.) С другой стороны, известно, что Самойлов¹⁸, наблюдая при низких температурах спектр изотропного оптически активного натрийуранилацетата, обнаружил резонансное совпадение длинноволновых линий поглощения с головными линиями люминесценции. Кроме того, оказалось, что эти линии в спектре поглощения характеризуются большим круговым дихроизмом, а в спектре люминесценции эти линии полностью поляризованы по кругу, причем высвечивается как раз та компонента, которая поглощается. Величина кругового дихроизма $\Gamma=(\chi_+-\chi_-)/\chi$ при поглощении на дефектах *) может быть порядка $2\pi l/\lambda$, где χ —коэффициент поглощения света, l —величина размеров дефекта, а λ —длина волны света. Так как Самойлов наблюдал величину $\Gamma \approx 1$, приходим к выводу, что его эксперименты не могут быть объяснены с помощью механизма переходов электронов на дефекте.

В связи с изложенным выше представляет интерес обсудить такой механизм превращения экситонов в поперечный фотон на дефекте, который не сопровождается локализацией энергии электронного возбуждения. Особенно удобно это обсуждение проводить на языке поляритонов, ибо в этом случае единственным возмущением является возмущающее действие дефекта. Взаимодействие между экситонами и поперечными фотонами при любой силе связи учтено уже в нулевом приближении, и рассматриваемый механизм соответствует интразонному переходу при постоянной энергии (рис. 1, з). Этот процесс может стать актуальным в том случае, когда область малых квазиимпульсов не соответствует устойчивому минимуму энергии экситона, т. е. как раз тогда, когда экситонная люминесценция оказывается затрудненной.

Прежде чем переходить к результатам расчетов, сделаем одно замечание. Если произвести анализ энергии поляритонного колебания нижней ветви, обнаруживается следующее. Вне поверхности «сохранения» поляритоны в основном имеют «экситонную» энергию (т. е. энергию движения электронов). Поэтому эти поляритоны могут сильно взаимодействовать с колебаниями решетки, ибо именно электроны, а не поле **) непосредственно взаимодействуют с ядрами решетки и для них вероятны процессы безызлучательной передачи энергии электронного («экситонного») возбуждения в теплоту. Наоборот, почти везде у поляритонов, квазиимпульс которых находится внутри поверхности «сохранения», экситонная часть энергии мала, а энергия поля поперечных фотонов преобладает. Поэтому эти поляритоны слабо взаимодействуют с колебаниями решетки, способны «добираться» до поверхности кристалла и дать наблюдаемый свет.

Из сказанного, таким образом, следует, что указанная выше модель интразонных переходов, т. е. переходов, при которых поляритон с квазиимпульсом вне поверхности «сохранения» превращается в поляритон с квазиимпульсом внутри поверхности «сохранения», может привести к превращению энергии электронного возбуждения в наблюдаемый свет.

Если перед высвечиванием успевает установиться равновесное энергетическое распределение поляритонов, частота линии люминесценции при низких температурах будет определяться энергией поляритона в точке минимума (рис. 1, з, точка A_0).

*) По аналогии с круговым дихроизмом оптически активных молекул в растворе (см., например,¹⁹⁾.

**) Речь идет о поле радиации в области спектра экситонных полос поглощения.

Здесь представляется уместным обратить внимание также на обратный процесс $B \rightarrow A$ (рис. 1, ϵ), который, благодаря экситонной природе поляритонов вне поверхности «сохранения», должен приводить к появлению поглощения, вызванного дефектами, но не связанного с возбуждением локальных состояний. Вероятность переходов $B \rightarrow A$ пропорциональна числу конечных состояний поляритонов на единицу энергии.

Эта величина в кубических кристаллах пропорциональна величине $q^2 \frac{dq}{dE_{\text{пол}}(q)} \Big|_{q=q(\omega)}$, где $q(\omega)$ определяется из условия $\hbar\omega = E_{\text{пол}}(q)$, причем величина q берется вне области «сохранения». Вблизи точки $A_0 E_{\text{пол}}(q) \approx E_0 + \alpha(q - q_0)^2$. Поэтому

$$\frac{dq}{dE} \sim \frac{1}{\sqrt{\hbar\omega - E_0}} \quad (\hbar\omega \gg E_0),$$

и поглощение, таким образом, имеет максимум при $\hbar\omega = E_0$, резонансно совпадающий с линией люминесценции. Естественно, что в рассматриваемом случае поглощение, будучи пропорциональным числу дефектов, может быть значительно слабее поглощения, связанного с возбуждением поляритонов вблизи поверхности «сохранения» (обычное экситонное поглощение).

Здесь представляется уместным отметить, что в рассматриваемом механизме частота E_0/\hbar , которая соответствует резонансно совпадающим поглощению и люминесценции, характеризует положение энергетического минимума экситонной зоны и не связана со структурой дефектов.

В этом смысле эти резонансно совпадающие при частоте E_0/\hbar поглощение и люминесценцию можно назвать экситонными несмотря на то, что их интенсивность, поляризация и положение в спектре могут быть подвержены влиянию внешних факторов (последнее благодаря возможному влиянию внутренних напряжений на форму экситонной зоны).

Для того чтобы произвести численные оценки вероятности перехода $A \rightarrow B$ (рис. 1, ϵ), воспользуемся макроскопической моделью длинноволновых поляритонов, рассмотренной в ²⁰. Эта работа обобщает результаты Хуана ²¹ на кристаллы произвольной симметрии и позволяет учесть пространственную дисперсию.

Рассмотрение, которое было проведено совместно с Ю. В. Конобеевым, состоит в следующем. Как и в работе ²¹, строится гамильтониан, соответствующий связанным уравнениям движения, которые написаны в ²⁰ для векторов дипольного момента единицы объема и электрической индукции. Далее с помощью нормальных колебаний гамильтониан записывается в виде суммы гамильтонианов, каждый из которых имеет вид осциллятора и соответствует одному из возможных видов поляритонов. В идеальном кристалле поляритоны друг в друга переходить не могут (закон сохранения квазимпульса), однако наличие дефектов разрешает такие переходы. При расчетах кристалл ради простоты предполагался кубическим и оптически неактивным. В качестве дефекта была выбрана сферическая полость радиуса l . Искомая вероятность перехода поляритона из состояния A в состояние B определялась с помощью квантовой теории возмущений. В результате оказалось, что эта вероятность за одну секунду на один дефект выражается следующей формулой:

$$W_1 = \frac{8\pi(E_{\text{экс}}^2(0) + \hbar^2\omega_0^2)l^6}{3\hbar^4c^3d^3N} \left(\frac{\hbar^2\omega_0^2}{E_{\text{экс}}^2(0)} \right) \left(\frac{\hbar^2c^2q_B^2}{E_{\text{экс}}^2(0)} \right) \left(\frac{\hbar^2c^2q_A^2}{\hbar^2\omega^2} \right) f^2(qAl). \quad (5)$$

В этом выражении приняты следующие обозначения: N — число молекул в основном объеме кристалла, q_A — квазимпульс поляритона в состоянии A , q_B — квазимпульс поляритона в состоянии B ; функция $f(x)$ определяется соотношением

$$f(x) = \frac{\sin x - x \cos x}{x^3}; \quad (6)$$

$\hbar\omega$ — энергия поляритона в состояниях A и B , d — постоянная решетки кристалла.

Если для численной оценки величины W_1 принять

$$\hbar^2\omega_0^2/E_{\text{экс}}^2(0) \approx 0,1, \quad l \approx 3d, \quad d = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}, \quad E_{\text{экс}}(0) \approx 2,5 \text{ эв}, \\ q_A l = 0,75, \quad \hbar q_B c / E_{\text{экс}} \approx 1, \quad \hbar q_B c / \hbar\omega \gg 1,$$

находим $W_1 \approx \frac{1}{N} 10^{12} \frac{1}{\text{сек}}$. Если $q_A l = 0,6$, $W_1 \approx 2,5 \frac{10^{12}}{N} \frac{1}{\text{сек}}$, и т. д. Полная вероятность рассматриваемого процесса равна произведению $W_1 n$, где n — число дефектов в основном объеме кристалла. Для того чтобы этот процесс успел произойти за время жизни экситона τ ($\tau \approx 10^{-8} \text{ сек}$), необходимо, чтобы концентрация дефектов была такова, чтобы выполнялось неравенство $W_1 n \geq \frac{1}{\tau}$. Из этого неравенства следует, что концен-

трация дефектов $\frac{n}{N}$ должна быть порядка $10^{-5} - 10^{-4}$ или выше.

Проведенная оценка страдает некоторой произвольностью, так как такие величины, как l и q_A , точно неизвестны. Будем поэтому считать, что величина

$$W_1 \approx \frac{1}{N} (10^{10} - 10^{13}) \frac{1}{\text{сек}}.$$

Заметим, что вероятность перехода $B \rightarrow A$ по меньшей мере в $q_A^2/q_B^2 \approx 10^3$ $\left(q_A \approx \frac{1}{4d}\right)$ раз больше, чем вероятность процесса $A \rightarrow B$, благодаря большей плотности конечных состояний.

Рассмотренный выше процесс превращения энергии экситона в свет на дефекте без стадии, которая соответствует локализации энергии экситона на дефекте, конкурирует с процессом захвата экситона на локальный уровень, если таковой существует, связанный с существованием дефекта.

Чтобы оценить роль обоих механизмов, необходимо произвести количественное сравнение вычисленной выше величины вероятности W_1 с вероятностью захвата экситона дефектом при низких температурах.

Для оценки этой вероятности можно попытаться использовать данные о вероятности W_2 захвата экситонов, например, в антрацене примесными молекулами. Так, обработка экспериментов по люминесценции антрацена с примесью нафтацена при комнатной температуре ²² приводит для W_2 к значению $W_2 \approx \frac{10^{13}}{N} \frac{1}{\text{сек}}$. Это значение

согласуется с теоретическими оценками ²³. Однако эти оценки были проведены для комнатной температуры. Для температур порядка 20° К величина, найденная в ^{22, 23}, должна быть уменьшена, согласно ²³, на фактор $\sim e^{-U/kT}$, где U — энергетическое расстояние от дна экситонной зоны $E_{\text{экс}}(0)$ до локального уровня. Если считать, что резонансно совпадающие в люминесценции и поглощении линии в антрацене (см. ¹⁷) обусловлены возбуждением локальных уровней, величина U оказывается по меньшей мере ≥ 100 см^{*}). Это обстоятельство уменьшает найденную в ²² величину W_2 примерно в 10^4 раз ^{**}).

Таким образом, проведенные оценки для антрацена говорят в пользу рассмотренной выше модели переходов $A \rightarrow B$ (рис. 1). Заметим, что эта модель естественным образом объясняет также эксперименты Самойлова ¹⁸, проведенные на оптически активном кристалле натрийурилатацетата. На рис. 1, δ и 1, ϵ указан примерный ход экситонных и поляритонных зон в таком кристалле, вращающем плоскость поляризации вправо. Аномальный круговой дихроизм в этом случае возникает благодаря тому, что для правополяризованных поляритонов с энергией $E < E_{\text{экс}}(0)$ не существует возможности перехода типа $B \rightarrow A$. Поэтому в рассматриваемом случае поглощаться может только левополяризованная компонента.

Следует заметить, что, кроме переходов типа $A \rightarrow B$, возможны также переходы типа $A \rightarrow B_1$, где точка B_1 соответствует такой же, как и у B , энергии, но иной поляризации. Эти переходы оказываются возможными благодаря тому, что направления квазимульсов в точках A и B_1 не должны быть одинаковыми.

Переходы типа $A \rightarrow B_1$ могут приводить к некоторой деполаризации рассмотренных выше длинноволнового поглощения и люминесценции, совпадающих резонансно.

Вероятно, в некоторых кристаллах могут присутствовать группы линий люминесценции, возникающие как в результате локализации энергии электронного возбуждения на дефектах, так и без такой локализации. В связи с этим заметим, что кинетика свечения этих линий в случае разных механизмов должна быть различной.

Действительно, линии, соответствующие переходам в дефектах, обусловленные, таким образом, двуступенчатым механизмом, не должны, вообще говоря, иметь экспоненциальный закон затухания. Наоборот, механизм экситонной люминесценции, не сопровождающийся локализацией энергии на дефекте, должен приводить к экспоненциальному затуханию люминесценции.

В заключение сделаем небольшое замечание относительно возможной роли триплетных состояний в экситонной люминесценции молекулярных кристаллов.

Благодаря обменному взаимодействию между электронами, принадлежащими различным молекулам, триплетное состояние способно перемещаться по кристаллу и может дать, в принципе, зону «триплетных» экситонов. Однако ширина этой зоны будет ничтожно мала по сравнению с шириной зоны «синглетных» экситонов.

Это обстоятельство обусловлено как малостью интегралов перекрытия волновых функций соседних молекул, так и тем, что из-за этой малости интегралов перекрытия

^{*}) Если величину U определить из эксперимента как расстояние от резонансно совпадающих уровней до полосы сильного поглощения в антрацене, то принятое выше значение U должно быть увеличено в несколько раз.

^{**}) В работе ²⁴ было обнаружено, что интенсивная при комнатной температуре передача энергии от антрацена к тетрацену практически исчезает при $T=4^\circ$ К.

триплетное возбуждение будет локализовано на молекуле в течение времени; достаточного для локальной деформации решетки.

Поэтому будем рассматривать триплетное состояние в кристалле как состояние, при котором одна из молекул находится в триплетном состоянии плюс локальная деформация решетки.

При возбуждении люминесценции определенная доля молекул переходит из синглетного возбужденного состояния в триплетное^{25, 26, 27}.

При этом благодаря большому времени жизни триплетных состояний при стационарном освещении в триплетном состоянии может оказаться заметная доля молекул кристалла (речь идет, разумеется, о том приповерхностном слое кристалла, где в основном происходит поглощение света). В этой связи напомним, что, например, в работе²⁸ при использовании возбуждающего света большой интенсивности около 80% всех молекул оказалось в триплетном состоянии и т. д.

При изучении спектров люминесценции при низких температурах интенсивность возбуждающего света может быть и не очень велика. Поэтому число молекул, находящихся в триплетном состоянии, также может оказаться не очень большим. Тем не менее эту возможность не следует игнорировать. Дело в том, что долгоживущая молекула в триплетном состоянии на «синглетные» экситоны будет оказывать влияние, подобное тому, которое оказывает на эти экситоны дефект кристаллической структуры.

Во-первых, в области триплетной молекулы может возникнуть локальный синглетный уровень, на который экситон, вообще говоря, может захватываться с последующим тушением или высвечиванием.

Во-вторых, экситон, для которого люминесценция затруднена правилом отбора по волновому вектору, рассеиваясь на таком дефекте, способен превращаться в свет без локализации на дефекте (механизм, рассмотренный выше).

Для того чтобы роль триплетных состояний стала заметной, необходимо, чтобы по крайней мере в приповерхностном слое, концентрация триплетных молекул была порядка 10^{-5} — 10^{-4} или выше.

Интенсивность линий люминесценции, соответствующих процессам, которые могут иметь место при взаимодействии «синглетных» экситонов с дефектами, возникающими благодаря наличию молекул в триплетном состоянии, должна быть пропорциональна квадрату интенсивности возбуждающего света. Это обстоятельство обусловлено тем, что не только число синглетных экситонов, но и число триплетных молекул пропорционально интенсивности возбуждающего света.

С другой стороны, интенсивность линий люминесценции, обусловленных взаимодействием экситонов с дефектами, существовавшими до облучения, пропорциональна первой степени интенсивности возбуждающего света. Поэтому изучение зависимости интенсивности отдельных линий люминесценции молекулярных кристаллов от интенсивности возбуждающего света позволило бы выяснить вопрос о роли триплетных состояний в экситонной люминесценции молекулярных кристаллов. Разумеется, прежде чем искать эти эффекты, следует точнее оценить возможную концентрацию триплетных молекул в каждом конкретном случае.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Phys. Rev. 37, 17 (1931); 37, 1276 (1931).
2. R. Peierls, Ann. Phys. 13, 905 (1932); G. H. Wannier, Phys. Rev. 52, 191 (1937); N. F. Mott, Trans. Farad. Soc. 34, 500 (1938); А. С. Давыдов, Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Труды ИФАН УССР, вып. 1 (1951); И. М. Дыкман, С. И. Пекар, ДАН СССР 83, 825 (1952); Н. Накен, Forsch. der Phys. 6, 271 (1958).
3. М. Борни К. Хуан, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.
4. U. Fano, Phys. Rev. 103, 1202 (1956).
5. S. Tomonaga, Progr. Theor. Phys. (Japan) 13, 467, 482 (1955).
6. J. J. Hopfield, Phys. Rev. 112, 1555 (1958).
7. В. М. Агранович, ЖЭТФ 37, 430 (1959).
8. Н. Н. Боголюбов, Лекции по квантовой статистике, Киев, 1949.
9. Ф. Зейтц, Современная теория твердых тел, Гостехиздат, 1949.
10. С. И. Пекар, ЖЭТФ 33, 1023 (1957).
11. В. М. Агранович, А. А. Рухадзе, ФТТ, Сборник 2 (1959).
12. R. J. Elliott, Phys. Rev. 108, 1384 (1957).
13. А. С. Давыдов, Сборник памяти С. И. Вавилова, стр. 210, 1952.
14. В. Л. Броуде, А. Ф. Прихотько, Э. И. Рашба, УФН 99, (1959).
15. E. J. Bowen, F. Mikiewicz, F. Smith, Proc. Phys. Soc. 62A, 26 (1949).
16. Э. В. Шпольский и Л. А. Климова, Доклад на VIII конференции по люминесценции, Минск, 1959.

17. А. Ф. Прихотько, И. А. Фугель, ЖОС 4, 335 (1958).
 18. Б. Н. Самойлов, ЖЭТФ 18, 1030 (1948).
 19. М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, Гостехиздат, 1951.
 20. В. М. Агранович, А. А. Рухадзе, ЖЭТФ 35, 982 (1958).
 21. К. Н u a n g, Proc. Roy. Soc. A208, 352 (1951).
 22. В. М. Агранович, И. Я. Кучеров, А. Н. Файдыш, УФЖ 2, 61 (1951).
 23. В. М. Агранович, ЖОС 4, 586 (1958).
 24. L. E. Lyons, J. W. White, J. Chem. Phys. 29, 447 (1958).
 25. A. Jablonski, Nature 131, 839 (1933).
 26. А. Н. Теренин, Acta phys. chim. URSS 18, 240 (1943).
 27. G. N. Lewis, M. Kasha, Am. Chem. Soc. 66, 2100 (1944).
 28. G. N. Lewis, Lipkin, Magel, J. Am. Chem. Soc. 63, 3005 (1941).
-