

# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

530.145

## ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭКСИТОНОВ

*А. С. Давыдов*

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительно усилился интерес к физике твердого тела в связи с многочисленными практическими применениями диэлектриков и полупроводников. Поэтому возросла необходимость более полного понимания физических явлений, происходящих в твердых телах при их взаимодействии со светом, при их облучении потоком частиц, при прохождении через них электрического тока и т. д. Возникла необходимость дальнейшего развития теории твердого тела.

При построении теории диэлектриков особенно плодотворным оказалось широкое использование представления об экситонах, введенного в 1931 г. Френкелем<sup>1</sup>. Это представление оказалось весьма эффективным при исследовании процессов миграции энергии в твердых телах, в некоторых полимерах и биологических объектах. Изучение механизма миграции энергии необходимо для создания эффективных люминофоров, для выяснения возможностей радиационно-химических процессов в твердых телах и для понимания оптических, фотоэлектрических, фотохимических и биофизических явлений, происходящих в кристаллах и сложных молекулах (полимерах).

В этой статье будет рассмотрено теоретическое описание электронных возбужденных состояний молекулярных кристаллов и их проявления при взаимодействии с электромагнитным излучением. Последнее взаимодействие нельзя относить к малым взаимодействиям, в чем легко убедиться, если вспомнить, что фазовая скорость распространения света в кристаллах в 1,5—2 раза отличается от фазовой скорости распространения в пустоте.

Задача о взаимодействии электромагнитной волны с твердым телом больших размеров относится к типу самосогласованных задач. Световая волна определяется значениями показателя преломления, которые в свою очередь зависят от взаимодействия этой волны с молекулами кристалла.

Вследствие линейности уравнений Максвелла и линейности связи между поляризуемостью кристалла и напряженностью электрического поля волны исследование прохождения света через кристалл часто производится в два этапа: вначале вычисляется удельная поляризуемость кристалла, обусловленная внешней световой волной, а затем с помощью уравнений Максвелла производится согласование параметров световой волны с найденной поляризуемостью.

Для вычисления удельной поляризуемости молекулярного кристалла надо знать спектр энергии и волновые функции его возбужденных

<sup>1</sup> УФН, т. LXXXII, вып. 3

состояний. Знание спектра энергии и волновых функций возбужденных состояний кристалла необходимо и при теоретическом исследовании многих других свойств кристалла. Здесь мы ограничимся исследованием только квантовых состояний кристалла и простейшими их проявлениями в эксперименте, не рассматривая в полном объеме вопрос о прохождении световой волны через кристалл. Последняя задача требует исследования более сложной системы, состоящей из кристалла и излучения.

# 1. ЭКСИТОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В КРИСТАЛЛАХ С ОДНОЙ МОЛЕКУЛОЙ В ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКЕ

Молекулярными кристаллами называются твердые тела, образованные из молекул (или атомов инертных газов), которые взаимодействуют ван-дер-ваальсовыми силами. Энергия таких молекулярных взаимодействий весьма мала по сравнению с энергией связи электронов в молекулах. Типичными молекулярными кристаллами являются кристаллы, образованные из ароматических анизотропных молекул антрацена, нафталина, бензола и др.

Теория должна объяснить, как изменяются энергетические состояния свободных молекул при образовании кристалла и каковы будут свойства таких кристаллов по отношению к взаимодействию с электромагнитным излучением. В кристалле, в отличие от газа, молекулы располагаются в определенном порядке близко друг от друга. Если бы можно было, сохраняя порядок расположения молекул, устремить силы межмолекулярного взаимодействия к нулю, то мы получили бы модель ориентированного газа, которая иногда используется при объяснении некоторых оптических свойств молекулярных кристаллов. Однако, как мы увидим, даже наличие малых межмолекулярных взаимодействий приводит в ряде случаев к весьма своеобразным особенностям реального кристалла, отличающим его от модели ориентированного газа. Эти особенности существенно проявляются при исследовании возбужденных состояний кристалла. В кристалле могут возникнуть экситонные или коллективные возбужденные состояния, не являющиеся простой суперпозицией возбужденных состояний свободных молекул.

Экситонные состояния в твердом теле не являются стационарными. Энергия возбуждения частично излучается, а остальная часть переходит в тепловую энергию, т. е. перераспределяется по многим степеням свободы с малыми частотами, соответствующими колебаниям молекул около равновесных положений. Чтобы упростить расчеты, мы вначале пренебрежем взаимодействием внутримолекулярных возбуждений с колебаниями молекул. Для этого будем считать, что молекулы жестко закреплены в своих равновесных положениях. В этом параграфе будут рассмотрены кристаллы, содержащие по одной молекуле в каждой элементарной ячейке кристалла.

Элементарная ячейка представляет собой параллелепипед с тремя некомпланарными базисными векторами  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$ . Путем периодического повторения элементарной ячейки вдоль направлений трех базисных векторов образуется пространственная решетка кристалла. Положение узлов пространственной решетки определяется вектором решетки

$$\mathbf{p} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i, \quad (1.1)$$

где  $n_i$  — целые числа.

В кристаллах с одной молекулой в каждой элементарной ячейке все молекулы одинаковы и имеют одинаковую ориентацию относительно

базисных векторов. Молекулы располагаются в узлах пространственной решетки, поэтому положение их центров инерции можно характеризовать векторами решетки. Предположим, что кристалл представляет собой большой параллелепипед с ребрами  $N_1 a_1$ ,  $N_2 a_2$ ,  $N_3 a_3$ . Тогда общее число молекул в кристалле равно  $N = (N_1 + 1)(N_2 + 1)(N_3 + 1)$ . В кристаллах больших размеров числа  $N_i$  можно считать четными. Положение молекул (предполагается жесткое закрепление) в такой решетке будет определяться векторами решетки  $(1,1)$  при значениях  $n_i$ , удовлетворяющих неравенствам

$$-\frac{N_i}{2} \leq n_i \leq \frac{N_i}{2}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (1,2)$$

При исследовании объемных свойств в больших кристаллах выбор граничных условий на поверхности кристалла не играет существенной роли. Обычно в качестве граничных условий принимают условия периодичности с большими периодами  $N_i a_i$ .

Пусть  $H_n$  — оператор энергии свободной молекулы, а  $V_{nm}$  — оператор энергии взаимодействия двух молекул, находящихся в узлах  $n$  и  $m$ . Тогда полный оператор энергии кристалла

$$H = \sum_n H_n + \frac{1}{2} \sum'_{n, m} V_{n, m}. \quad (1,3)$$

Суммирование в (1,3) выполняется по всем значениям векторов решетки  $n$  и  $m$ , определяемых равенствами (1,1), при условиях (1,2). Значок «штрих» у второй суммы здесь и в дальнейшем указывает, что в сумме отсутствуют члены с  $n = m$ .

Исследуем вначале часть оператора (1,3) без взаимодействия между молекулами. Такое приближение соответствует модели ориентированного газа с правильным расположением молекул. Пусть операторы энергии  $H_n$  свободных молекул имеют систему собственных функций  $\varphi_n^f(\xi_n)$ , соответствующих собственным значениям энергии  $\epsilon_f$ . Энергии  $\epsilon_f$  характеризуют внутренние электронное, колебательное или электронно-колебательное возбуждения свободной молекулы. Значком  $\xi_n$  указана совокупность координат, соответствующих внутренним степеням свободы молекулы, занимающей узел  $n$ . Значком  $f$  отмечается совокупность квантовых чисел каждого стационарного состояния. Основное состояние молекулы соответствует  $f = 0$ . Вначале для упрощения будем предполагать, что стационарные состояния свободных молекул не имеют вырождения.

В основном и возбужденных состояниях при энергии возбуждения, меньшей энергии ионизации, волновые функции соседних молекул в молекулярных кристаллах перекрываются слабо. Нас будут интересовать только малые электронные возбуждения. Поэтому во избежание значительных усложнений будем пренебрегать перекрыванием волновых функций соседних молекул.

Основное состояние кристалла с оператором энергии  $H_0 = \sum_n H_n$  имеет энергию  $N\epsilon_0$  и описывается волновой функцией

$$\psi^0 = \prod_n \varphi_n^0. \quad (1,4)$$

Возбужденные состояния, соответствующие  $f$ -му возбуждению одной молекулы кристалла, имеют энергию  $(N-1)\epsilon_0 + \epsilon_f$ . Эти состояния  $f$ -кратно вырождены, так как любая из  $N$  молекул кристалла может находиться в  $f$ -м возбужденном состоянии. Если возбуждена молекула  $n$ , то

соответствующая волновая функция имеет вид

$$\psi_n^f = \varphi_n^f \prod_m \varphi_m^0, \quad m \neq n. \quad (1,5)$$

Все молекулы в кристалле одинаковы, поэтому вместо функций (1,5), указывающих место возбужденной молекулы в кристалле, можно ввести  $N$  новых ортонормированных функций

$$|kf\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \psi_n^f e^{ikn}, \quad (1,6)$$

различающихся значениями волнового вектора  $\mathbf{k}$ , определяемого соотношениями

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{2\pi}{N_i} \nu_i \mathbf{b}_i, \quad -\frac{N_i}{2} \leq \nu_i \leq \frac{N_i}{2}, \quad (1,7)$$

где  $\mathbf{b}_i$  — базисные векторы обратной решетки, связанные с базисными векторами прямой решетки равенствами  $\mathbf{b}_i \mathbf{a}_j = \delta_{ij}$ . Совокупность всех векторов (1,7) образует в  $k$ -пространстве первую зону Бриллюэна. Функции

$$N^{-1/2} e^{ikn} \equiv \Omega(\mathbf{k}n)$$

составляют полную систему функций, удовлетворяющих соотношениям

$$\sum_{\mathbf{k}} \Omega(\mathbf{k}n) \Omega^*(\mathbf{k}m) = \delta_{nm}, \quad \sum_n \Omega(\mathbf{k}n) \Omega^*(\mathbf{k}'n) = \delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}.$$

Преобразование (1,6) можно рассматривать как унитарное преобразование к новому представлению волновых функций.

В системе с оператором  $H_0$  все состояния (1,6), различающиеся значениями волнового вектора  $\mathbf{k}$ , имеют одинаковую энергию. Это вырождение снимается, если учесть взаимодействия между молекулами. В молекулярных кристаллах взаимодействие между молекулами является малым, поэтому в первом приближении теории возмущений энергия кристалла равна среднему значению оператора (1,3) в состояниях, соответствующих волновым функциям (1,4) и (1,5) нулевого приближения. Таким образом, получаем энергию основного состояния и энергию возбужденных состояний кристалла, соответствующих функциям (1,6). Взяв их разность, находим энергию возбуждения кристалла при переходе из основного состояния (1,4) в возбужденное состояние (1,6)

$$E^f(\mathbf{k}) = \Delta \varepsilon_f + D_f + L_f(\mathbf{k}), \quad (1,8)$$

где  $\Delta \varepsilon_f$  — энергия возбуждения свободной молекулы,

$$D_f = \sum_m \left\{ \int |\varphi_n^f|^2 V_{nm} |\varphi_m^0|^2 d\tau - \int |\varphi_n^0|^2 V_{nm} |\varphi_m^0|^2 d\tau \right\} \quad (1,9)$$

— изменение энергии взаимодействия одной молекулы со всеми окружающими молекулами при переходе ее в  $f$ -е возбужденное состояние,

$$L_f(\mathbf{k}) = \sum_m M_{mn}^f \exp\{i\mathbf{k}(\mathbf{n} - \mathbf{m})\} \quad (1,10)$$

— добавка к энергии возбуждения, зависящая от волнового вектора  $\mathbf{k}$  возбужденного состояния. Матричный элемент

$$M_{nm}^f = \int \varphi_n^0 \varphi_m^{*f} V_{nm} \varphi_m^0 \varphi_n^f d\tau \quad (1,11)$$

определяет переход возбуждения  $f$  с молекулы  $\mathbf{n}$  на молекулу  $\mathbf{m}$ .

Обычно возбужденная молекула взаимодействует с окружающими молекулами сильнее невозбужденной, поэтому поправка (1,9) к энергии возбуждения кристалла имеет отрицательный знак и приводит к уменьшению энергии возбуждения кристалла. Третье слагаемое в (1,10) зависит от  $N$  значений волнового вектора  $\mathbf{k}$ . Итак, невырожденному возбужденному состоянию свободной молекулы в кристалле соответствует  $N$  различных возбужденных состояний. В кристаллах больших размеров соседние значения  $\mathbf{k}$  мало отличаются друг от друга, поэтому  $N$  значений энергии возбуждения (1,8) образуют квазинепрерывную полосу возбужденных состояний кристалла, состоящую из  $N$  подуровней. Каждое из этих возбужденных состояний, относящееся к определенному значению волнового вектора  $\mathbf{k}$ , является коллективным возбужденным состоянием всего кристалла. Такие элементарные возбуждения впервые были рассмотрены Френкелем<sup>1</sup> и получили название **э к с и т о н о в**.

Экситонные состояния кристалла характеризуются квазиимпульсом  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$  и энергией (1,8). Волновая функция экситона с учетом ее зависимости от времени может быть представлена в виде

$$\Phi_{kf}(\dots \xi_n \dots) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \psi_n^f(\xi_n) (\exp \{i [\mathbf{k} \mathbf{n} - \omega_f(\mathbf{k}) t]\}), \quad (1,12)$$

где  $\omega_f(\mathbf{k}) = E_f(\mathbf{k})/\hbar$ . Из вида функции (1,12) следует, что в образовании экситонного состояния все молекулы кристалла играют одинаковую роль. Другими словами, возбуждение кристалла, соответствующее экситонному состоянию (1,12), распределено по всему кристаллу, а не сосредоточено на одной молекуле.

Состояния кристалла, соответствующие возбуждению некоторой области кристалла, изображаются волновыми пакетами, т. е. линейными комбинациями функций (1,12), например

$$\Psi = \sum_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k}) \Phi_{kf}, \quad (1,13)$$

где  $\omega(\mathbf{k})$  отлично от нуля только для значений  $\mathbf{k}$ , удовлетворяющих условиям  $k_x^0 - \Delta k \leq k_x \leq k_x^0 + \Delta k$ ,  $k_y = k_y^0$ ,  $k_z = k_z^0$ .

Возбуждения, описываемые волновыми пакетами (1,13), не имеют определенной энергии и определенного значения волнового вектора. Чем меньше область возбуждения  $\Delta x$ , тем больше неопределенность значений  $\Delta k$ ,

$$\Delta x \Delta k \approx 2\pi. \quad (1,14)$$

При действии на кристалл электромагнитного излучения возбуждаемая область в кристалле имеет линейные размеры порядка длины волны излучения. Для видимого и ультрафиолетового излучения длина волны значительно больше постоянной решетки, поэтому образующееся возбужденное состояние кристалла описывается волновым пакетом с очень малым разбросом значений волновых векторов  $\mathbf{k}$ . Такие возбуждения можно с хорошим приближением относить к идеализированным экситонным состояниям (1,12), соответствующим определенному значению  $\mathbf{k}$ .

Явная зависимость энергии экситонных состояний кристалла от волнового вектора определяется суммой (1,10). В § 5 будут указаны методы вычисления таких сумм. В области малых значений  $\mathbf{k}$  для каждого заданного направления, которое мы будем отмечать единичным вектором  $\mathbf{s}$ , энергия возбуждения (1,8) квадратично зависит от абсолютного значения  $\mathbf{k}$ :

$$E(\mathbf{s}k) = E(\mathbf{s}0) + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*(\mathbf{s})}. \quad (1,15)$$

Следовательно, при малых  $\mathbf{k}$  зависимость энергии экситонных состояний от квазиимпульса  $\hbar\mathbf{k}$  такова же, как у некоторой частицы с массой  $m^*(\mathbf{s})$ . Величину  $m^*(\mathbf{s})$  называют эффективной массой экситона. Она в общем случае зависит от направления его движения и может быть как положительной, так и отрицательной.

Возбуждение, охватывающее некоторую область кристалла и описываемое волновым пакетом (1,13), в котором  $\omega(\mathbf{k})$  отлично от нуля только для  $\mathbf{k}$ , направленного вдоль  $\mathbf{s}$  и имеющего абсолютное значение в некотором небольшом интервале значений около  $k_0$ , перемещается по кристаллу вдоль направления  $\mathbf{s}$  с групповой скоростью

$$\mathbf{v}(sk_0) = \left( \frac{d\omega_j(sk)}{d\mathbf{k}} \right)_{k=k_0} = \frac{\hbar k_0}{m^*(\mathbf{s})} \mathbf{s}. \quad (1,16)$$

Для грубой оценки указанных выше величин можно рассмотреть кристалл, элементарная ячейка которого образована тремя взаимно перпендикулярными базисными векторами  $\mathbf{a}_i$ . Если при вычислении (1,11) ограничиться учетом матричных элементов  $M_{\mathbf{k}}$  — перепачки возбуждения тогтис

Оператор энергии кристалла с закрепленными молекулами можно записать в виде

$$H = \sum_{n\alpha} H_{n\alpha} + \frac{1}{2} \sum'_{n\alpha, m\beta} V_{n\alpha, m\beta}. \quad (2,2)$$

Суммирование в (2,2) выполняется по всем  $\sigma N$  молекулам кристалла. Знак «штрих» у второй суммы указывает, что в сумме отсутствуют члены, у которых одновременно  $n=m$  и  $\alpha=\beta$ .

Если все молекулы кристалла одинаковы и операторам энергии  $H_{n\alpha}$  свободных молекул соответствуют собственные значения  $\varepsilon_f$  и собственные функции  $\varphi_{n\alpha}^f$ , то волновая функция основного состояния кристалла в нулевом приближении имеет вид

$$\psi^0 = \prod_{n\alpha} \varphi_{n\alpha}^0. \quad (2,3)$$

Энергия этого состояния в первом приближении равна

$$\mathcal{E}_0 = N\sigma\varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum' \int |\varphi_{n\alpha}^0|^2 V_{n\alpha, m\beta} |\varphi_{m\beta}^0|^2 d\tau. \quad (2,4)$$

Состояния кристалла, в которых возбуждена только одна молекула  $n\alpha$ , изображаются в нулевом приближении волновой функцией

$$\psi_{n\alpha}^f = \varphi_{n\alpha}^f \prod_{m\beta} \varphi_{m\beta}^0, \quad m\beta \neq n\alpha. \quad (2,3a)$$

Удобнее вместо системы функций (2,3a) рассмотреть другую систему ортонормированных функций,

$$\psi_{\alpha}^f(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \psi_{n\alpha}^f e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{n}}, \quad (2,5)$$

где волновой вектор определен равенствами (1,7).

Возбужденные состояния кристалла определяются оператором энергии

$$\Delta H = H - \mathcal{E}_0,$$

где  $H$  дается выражением (2,2). Оператор  $\Delta H$  в представлении волновых функций (2,5) имеет вид матрицы с матричными элементами

$$\mathcal{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \equiv \langle \alpha | \Delta H | \beta \rangle = (\Delta\varepsilon_f + D_f) \delta_{\alpha\beta} + L_{\alpha\beta}^f(\mathbf{k}), \quad (2,6)$$

где

$$D_f = \sum'_{n\alpha} \left\{ \int |\varphi_{m\beta}^f|^2 V_{n\alpha, m\beta} |\varphi_{n\alpha}^f|^2 d\tau - \int |\varphi_{m\beta}^0|^2 V_{n\alpha, m\beta} |\varphi_{n\alpha}^0|^2 d\tau \right\},$$

$$L_{\alpha\beta}^f(\mathbf{k}) = \sum'_{\mathbf{n}} M_{m\beta, n\alpha}^f \exp\{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{n}-\mathbf{m})\}. \quad (2,7)$$

В формуле (2,7)

$$M_{m\beta, n\alpha}^f = \int \varphi_{n\alpha}^{0*} \varphi_{m\beta}^f V_{n\alpha, m\beta} \varphi_{m\beta}^0 \varphi_{n\alpha}^f d\tau \quad (2,8)$$

— матричные элементы передачи возбуждения  $f$  с молекулы  $n\alpha$  на молекулу  $m\beta$ . Эти элементы действительны и симметричны относительно индексов  $n\alpha$  и  $m\beta$ . В кристаллах, обладающих центром симметрии, матричные элементы (2,7) являются действительными функциями  $\mathbf{k}$ , симметричными относительно индексов  $\alpha$  и  $\beta$ . Матрицу, образованную из матричных элементов (2,7), будем называть матрицей резонансного взаимодействия, так как ее матричные элементы существенно зависят от (2,8), определяющих переход возбуждения с одной молекулы на другую.

Собственные значения оператора  $\Delta H$  с матричными элементами (2,6) определяют энергию экситонных состояний в кристалле. Для отыскания этих собственных значений надо перейти от базисных функций (2,5) к новым базисным функциям  $\Phi_\mu^f(\mathbf{k})$ , относительно которых оператор  $\Delta H$  является диагональным. Такой переход осуществляется с помощью унитарного преобразования

$$\psi_\alpha^f(\mathbf{k}) = \sum_{\mu=1}^{\sigma} u_{\alpha\mu} \Phi_\mu^f(\mathbf{k}), \quad (2,9)$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\sigma} u_{\alpha\mu}^* u_{\alpha\nu} = \delta_{\mu\nu}. \quad (2,9a)$$

Коэффициенты унитарного преобразования (2,9) определяются из равенств

$$\sum_{\alpha, \beta} u_{\alpha\nu}^* \mathcal{L}_{\alpha\beta}^f(\mathbf{k}) u_{\beta\mu} = E_\mu^f(\mathbf{k}) \delta_{\nu\mu} \quad (2,10)$$

или эквивалентных им равенств

$$\sum_{\beta=1}^{\sigma} \mathcal{L}_{\alpha\beta}^f(\mathbf{k}) u_{\beta\mu} = E_\mu^f(\mathbf{k}) u_{\alpha\mu}. \quad (2,10a)$$

Из (2,10a) следует, что  $\sigma$  коэффициентов  $u_{\alpha\mu}$  при фиксированном  $\mu$  образуют собственные функции матричного эрмитового оператора (2,6) для собственного значения  $E_\mu^f(\mathbf{k})$ . Для определения этих собственных значений и собственных функций надо решить систему  $\sigma$  однородных уравнений

$$\sum_{\beta=1}^{\sigma} \mathcal{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) u_\beta = E^f(\mathbf{k}) u_\alpha.$$

Условие нетривиальной разрешимости этой системы сводится к уравнению степени  $\sigma$  относительно  $E^f(\mathbf{k})$ . Вследствие эрмитовости (2,6) все корни этого уравнения  $E_\mu^f(\mathbf{k})$ ,  $\mu = 1, 2, 3, \dots, \sigma$ , действительны. Они определяют  $\sigma$  полос квазинепрерывных возбужденных состояний кристалла для каждого возбужденного состояния свободной молекулы.  $\mu$ -му корню соответствует  $\mu$ -й столбец матричных элементов матрицы ( $u_{\alpha\mu}$ ) и (согласно (2,9)) волновая функция

$$\Phi_\mu^f(\mathbf{k}) = \sum_{\alpha} \psi_\alpha^f(\mathbf{k}) u_{\alpha\mu}^*. \quad (2,11)$$

Различные полосы возбужденных состояний могут, вообще говоря, перекрываться. Наибольшее и наименьшее значения  $E_\mu(\mathbf{k})$  при заданном  $\mu$  называются краями полосы. Как будет показано ниже, спектральные свойства кристалла определяются в основном только участками полос, соответствующими  $\mathbf{k} \approx 0$ . Если кристалл обладает центром симметрии, то имеют место равенства

$$E_\mu^f(\mathbf{k}) = E_\mu^f(-\mathbf{k}), \quad \Phi_\mu^f(\mathbf{k}) = \Phi_\mu^f(-\mathbf{k}).$$

В качестве иллюстрации приведенных выше соотношений рассмотрим моноклинные кристаллы типа антрацена, нафталина и др., содержащие в элементарной ячейке по две одинаковые молекулы. Матричные элементы оператора (2,6) для таких кристаллов образуют квадратную матрицу второго порядка

$$\begin{pmatrix} \Delta \varepsilon_f + D_f + L_{11}(\mathbf{k}), & L_{12}(\mathbf{k}) \\ L_{21}(\mathbf{k}), & \Delta \varepsilon_f + D_f + L_{22}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (2,12)$$

где  $L_{12} = L_{21}$ .



Как показано в § 4, для направлений волнового вектора, перпендикулярных или параллельных плоскости симметрии кристалла, имеются равенства

$$L_{11}(\mathbf{k}) = L_{22}(\mathbf{k}).$$

В этом случае диагонализация матрицы энергии возбуждения (2,12) осуществляется матрицей преобразования

$$u_{\alpha\mu} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1, & 1 \\ 1, & -1 \end{pmatrix}, \quad (2,13)$$

не зависящей от вектора  $\mathbf{k}$ .

Подставляя (2,13) в (2,10) и (2,11), находим, что молекулярному возбуждению  $\Delta\epsilon_f$  в кристалле соответствует полоса возбужденных состояний

$$E_1^f(\mathbf{k}) = \Delta\epsilon_f + D_f + L_{11}(\mathbf{k}) + L_{12}(\mathbf{k}) \quad (2,14)$$

с волновыми функциями

$$\Phi_1^f(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_1^f(\mathbf{k}) + \psi_2^f(\mathbf{k}) \} \quad (2,15)$$

и полоса возбужденных состояний

$$E_2^f(\mathbf{k}) = \Delta\epsilon_f + D_f + L_{11}(\mathbf{k}) - L_{12}(\mathbf{k}) \quad (2,16)$$

с волновыми функциями

$$\Phi_2^f(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_1^f(\mathbf{k}) - \psi_2^f(\mathbf{k}) \}. \quad (2,17)$$

В общем случае<sup>2</sup> матричные элементы  $L_{11}$  и  $L_{12}$  не являются аналитическими функциями  $\mathbf{k}$  в области  $\mathbf{k} \approx 0$  и их нельзя разложить в ряд в окрестности этой точки. Однако при фиксированном направлении  $\mathbf{k}$  такое разложение провести можно. Пусть  $\mathbf{s}$  — единичный вектор, определяющий одно из направлений, для которого справедливы (2,14) и (2,16). Тогда  $\mathbf{k} = s\mathbf{k}$  и в области малых  $\mathbf{k}$  можно написать

$$E_1(s\mathbf{k}) = E_1(s\mathbf{0}) + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_1^*(s)}, \quad E_2(s\mathbf{k}) = E_2(s\mathbf{0}) + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_2^*(s)},$$

где  $m_1^*(s)$  и  $m_2^*(s)$  — эффективные массы экситонных состояний в направлении  $\mathbf{s}$ , определяемые равенствами

$$\frac{1}{m_1^*(s)} = \hbar^2 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial k^2} [L_{11}(s\mathbf{k}) + L_{12}(s\mathbf{k})] \right\}_{k=0},$$

$$\frac{1}{m_2^*(s)} = \hbar^2 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial k^2} [L_{11}(s\mathbf{k}) - L_{12}(s\mathbf{k})] \right\}_{k=0}.$$

Вообще говоря, значение эффективной массы экситона зависит от направления его движения и от номера экситонной зоны. Если выполняется неравенство

$$\left| \left\{ \frac{\partial^2}{\partial k^2} L_{11}(s\mathbf{k}) \right\}_{k=0} \right| < \left| \left\{ \frac{\partial^2}{\partial k^2} L_{12}(s\mathbf{k}) \right\}_{k=0} \right|,$$

то эффективные массы экситонов в обеих зонах в области значений  $\mathbf{k} \approx 0$  имеют противоположные знаки. Если выполняется обратное неравенство, то обе эффективные массы имеют одинаковый знак.

Если элементарная ячейка кристалла содержит две неодинаковые молекулы, или направление волнового вектора не перпендикулярно к плоскости симметрии, или не лежит в этой плоскости, то  $L_{11}(\mathbf{k})$  может не равняться

$L_{22}(\mathbf{k})$ . В этом случае, решая систему уравнений (2,10а), получим

$$E_{\mu}(\mathbf{k}) = \Delta \varepsilon_f + D_f + \frac{L_{11} + L_{22}}{2} + \frac{(-1)^{\mu}}{2} \sqrt{(L_{11} - L_{22})^2 + 4L_{12}^2}, \quad (2,18)$$

$$(u_{\alpha\mu}) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\gamma}{2}, & \sin \frac{\gamma}{2} \\ \sin \frac{\gamma}{2}, & -\cos \frac{\gamma}{2} \end{pmatrix},$$

где  $\gamma$  определяется из равенства

$$\operatorname{tg} \gamma = \frac{2L_{12}}{L_{11} - L_{22}}.$$

Используя (2,11), находим волновые функции экситонных состояний, соответствующих энергиям возбуждения (2,18):

$$\Phi_1(\mathbf{k}) = \psi_1(\mathbf{k}) \cos \frac{\gamma}{2} + \psi_2(\mathbf{k}) \sin \frac{\gamma}{2},$$

$$\Phi_2(\mathbf{k}) = \psi_1(\mathbf{k}) \sin \frac{\gamma}{2} - \psi_2(\mathbf{k}) \cos \frac{\gamma}{2}.$$

При  $|L_{11} - L_{22}| \gg |L_{12}|$  значение  $\gamma \approx 0$  и функции  $\Phi_1(\mathbf{k}) \approx \psi_1(\mathbf{k})$ ,  $\Phi_2(\mathbf{k}) \approx -\psi_2(\mathbf{k})$  соответствуют состояниям с энергиями возбуждения

$$E_1 = \Delta \varepsilon + D + L_{11}(\mathbf{k}), \quad E_2 = \Delta \varepsilon + D + L_{22}(\mathbf{k}).$$

В этом случае молекулы ориентации (или сорта) 1 участвуют в образовании возбуждения независимо от молекул ориентации (или сорта) 2. Если выполняется неравенство

$$|L_{11} - L_{22}| \ll |L_{12}|,$$

то  $\gamma \approx \pi/2$  и волновые функции и энергии возбуждения мало отличаются от соответствующих величин, определяемых выражениями (2,14)–(2,17).

Итак, одному невырожденному возбужденному состоянию свободной молекулы в кристаллах, содержащих по две молекулы в каждой элементарной ячейке, соответствует не одна, а две полосы возбужденных состояний. Такое расщепление впервые было рассмотрено Давыдовым<sup>3-5</sup> и обычно его называют<sup>2, 6-12</sup> Davydov splitting, чтобы отличить его от исследованного Бете<sup>13</sup> эффекта расщепления, Bethe splitting — вырожденных энергетических уровней атомов и молекул в кристаллах под действием внутренних электрических полей кристалла.

В случае, когда энергия возбужденных состояний кристалла определяется выражениями (2,14) и (2,15), абсолютная величина расщепления при фиксированном значении волнового вектора равна

$$|\Delta E(\mathbf{k})| \equiv |E_1(\mathbf{k}) - E_2(\mathbf{k})| = 2|L_{12}(\mathbf{k})|. \quad (2,19)$$

Если в элементарной ячейке кристалла содержится  $\sigma$  молекул, то энергия возбуждения кристалла распадается на  $\sigma$  полос возбужденных состояний, энергии которых и волновые функции (2,11) определяются при решении системы  $\sigma$  однородных уравнений (2,10) для каждого значения волнового вектора  $\mathbf{k}$ . В общем случае такие вычисления сложны. Однако они значительно упрощаются в частных случаях. Например, в кристаллах, состоящих из одинаковых молекул, для всех направлений волнового вектора  $\mathbf{k}$ , перпендикулярных или лежащих в плоскостях симметрии кристалла, диагональные матричные элементы  $\mathcal{L}_{\alpha\alpha}(\mathbf{k})$  оператора (2,6) одинаковы

(см. § 4) для всех значений  $\alpha$ . В этом случае все матричные элементы унитарной матрицы ( $u_{\alpha\mu}$ ) не зависят от  $\mathbf{k}$  и имеют одинаковые абсолютные значения, т. е.

$$|u_{\alpha\mu}|^2 = \text{const.} \quad (2,20)$$

В кристаллах, обладающих центром симметрии, операторы  $\mathcal{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  действительны, так как они эрмитовы и симметричны. Поэтому коэффициенты  $u_{\alpha\mu}$ , являющиеся решениями уравнений (2,10а), можно выбрать также действительными. В таких случаях для указанных выше направлений волновых векторов условия унитарности (2,9а) и условия (2,20) сводятся к равенствам

$$\sum_{\alpha} u_{\alpha\mu} u_{\alpha\nu} = \delta_{\mu\nu}, \quad u_{\alpha\mu}^2 = \text{const.}, \quad (2,21)$$

которые однозначно определяют все значения  $u_{\alpha\mu}$ . Например, в кристаллах, имеющих центр симметрии и содержащих четыре одинаковые молекулы в элементарной ячейке, из условий (2,20) находим

$$(u_{\alpha\mu}) = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & -1 \end{pmatrix}.$$

### 3. УДЕЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МОМЕНТ ПЕРЕХОДА ИЗ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ КРИСТАЛЛА В ЭКСИТОННОЕ

Экситонные состояния проявляются при поглощении света кристаллом и при некоторых других способах возбуждения кристаллов. В связи с тем, что длина волны света в тысячи и сотни раз превышает постоянную решетки, при низких температурах светом возбуждаются в основном экситоны с волновыми векторами  $\mathbf{k} \approx 0$ .

Если молекулы и кристалл обладают центром симметрии, то в основном и возбужденных состояниях их удельный электрический момент равен нулю. Переход в экситонное возбужденное состояние характеризуется удельным электрическим моментом перехода. Направление электрического момента перехода определяет направление напряженности электрического поля световой волны, вызывающей переход. Поэтому вычисление удельного электрического момента перехода в экситонное состояние необходимо при теоретическом исследовании поглощения поляризованного кристаллом света.

Оператор удельного электрического дипольного момента элементарной ячейки кристалла можно определить в координатном представлении выражением

$$\mathbf{p}_n = \frac{e}{v} \sum_{\alpha=1}^{\sigma} \mathbf{r}(n\alpha), \quad (3,1)$$

где  $v = a_1[a_2 a_3]$  — объем элементарной ячейки,  $e\mathbf{r}(n\alpha)$  — оператор электрического дипольного момента молекулы, находящейся в  $n$ -й ячейке на месте  $\alpha$ .

Согласно (2,11) и (2,5) энергии возбуждения  $E_{\mu}(\mathbf{k})$  экситона с волновым вектором  $\mathbf{k}$  соответствует волновая функция

$$\Phi_{\mu}(\mathbf{k}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{m}} \sum_{\alpha} \psi_{m\alpha} u_{\alpha\mu}^*. \quad (3,2)$$

Основное состояние кристалла характеризуется функцией (2,3). Следовательно, удельный электрический момент перехода между этими состояниями равен

$$\langle \Phi_{\mu}(\mathbf{k}) | \mathbf{p}_n | \psi^0 \rangle = \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}}}{v \sqrt{N}} \sum_{\alpha} \mathbf{d}_{\alpha} u_{\alpha\mu}^*, \quad (3,3)$$

где

$$\mathbf{d}_{\alpha} = \int \varphi_{n\alpha}^{*f} e \mathbf{r}(\mathbf{n}\alpha) \varphi_{n\alpha}^0 d\tau$$

— дипольный электрический момент перехода в молекуле  $\alpha$ .

Зная коэффициенты  $u_{\alpha\mu}$  и направление дипольного момента перехода в каждой молекуле элементарной ячейки, можно вычислить (3,3). Поскольку при оптических переходах возбуждаются состояния со значениями  $\mathbf{k} \approx 0$ , надо знать величину (3,3) при  $\mathbf{k}_{\alpha\mu} = 0$ .

В кристаллах с двумя одинаковыми молекулами в элементарной ячейке для всех направлений волнового вектора экситона, лежащих

в плоскости симметрии кристалла или перпендикулярно к ней, коэффициенты  $u_{\alpha\mu}$  составляют матрицу (2,13). В этом случае

$$v \sqrt{2N} \langle \Phi_{\mu}(0) | \mathbf{p}_n | \psi^0 \rangle = \begin{cases} \mathbf{d}_1 + \mathbf{d}_2, & \text{если } \mu = 1, \\ \mathbf{d}_1 - \mathbf{d}_2, & \text{если } \mu = 2. \end{cases}$$

Следовательно, моменты переходов в экситонные зоны  $\mu = 1$  и  $\mu = 2$  взаимно перпендикулярны. Итак, возбуждения, соответствующие разным полосам экситонных состояний, хотя и относятся к одному энергетическому невырожденному состоянию в свободной молекуле, имеют не только раз-

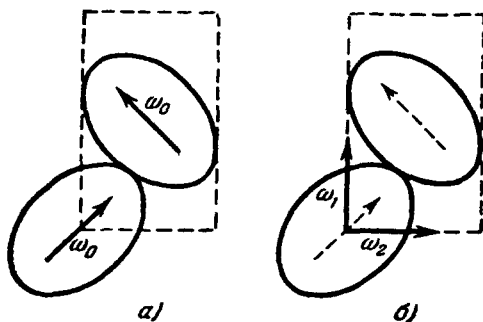


Рис. 1. Дипольные моменты квантовых переходов в кристалле.

а) Модель ориентированного газа; б) реальный кристалл.

ную энергию, но и разную поляризацию. Эта поляризация характеризуется свойствами симметрии кристалла и подчеркивает коллективный характер экситонных состояний, обусловленный взаимодействиями между молекулами. Если бы молекулярный кристалл являлся простой совокупностью ориентированных анизотропных молекул (модель ориентированного газа), то указанная выше поляризация отсутствовала бы.

На рис. 1 приведена схематическая иллюстрация этого утверждения. На левой стороне рисунка рассмотрен случай, соответствующий модели ориентированного газа. В этом случае направления дипольных моментов перехода в отдельных молекулах независимы и относятся к одной частоте  $\omega_0$ . Интенсивность поглощения и испускания света частоты  $\omega_0$  мало изменяется при изменении поляризации. На правой стороне рис. 1 показан более реальный случай. В поглощении и испускании света участвуют обе молекулы. Частота  $\omega_1$  соответствует коллективному возбуждению, при котором дипольный момент элементарной ячейки кристалла (сплошная стрелка) образуется путем сложения дипольных моментов переходов в молекулах (пунктирные стрелки). Частота  $\omega_2$  соответствует коллективному возбуждению, при котором дипольный момент элементарной ячейки кристалла равен разности дипольных моментов переходов в молекулах. Следовательно, частоты  $\omega_1$  и  $\omega_2$  будут проявляться в разных компонентах поляризованного света.

#### 4. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ГРУПП ДЛЯ КАЧЕСТВЕННОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ СВОЙСТВ ЭКСИТОННЫХ СОСТОЯНИЙ

В предыдущих параграфах рассматривались экситонные состояния, соответствующие невырожденным возбужденным состояниям свободной молекулы. В таких случаях вычисление энергии и волновых функций экситонов сводилось к решению системы уравнений (2,10а). Если молекула обладает вырожденными возбужденными состояниями и кристалл характеризуется сложной симметрией, такие вычисления становятся громоздкими даже для выделенных направлений волнового вектора. Можно, однако, установить ряд качественных свойств экситонных состояний в кристаллах, не прибегая к явным вычислениям волновых функций кристалла, а учитывая свойства симметрии кристалла и молекулы путем использования методов теории групп. Применение теории групп значительно облегчает и проведение прямых расчетов. Для качественной интерпретации свойств экситонных состояний теория групп применялась в работах Давыдова<sup>4</sup>, Уинстона<sup>6</sup> и Лубченко и Рашбы<sup>14</sup>.

Волновые функции  $\varphi_{n\alpha}$  стационарных состояний одной молекулы относятся к различным неприводимым представлениям группы симметрии молекулы, находящейся в кристалле. Вообще говоря, эта группа симметрии может отличаться от группы симметрии свободной молекулы. Малые искажения формы молекул в кристалле рассчитать трудно. Мы будем предполагать, что функции  $\varphi_{n\alpha}$  уже учитывают такие искажения, и исследуем роль коллективных эффектов, обусловленных правильным расположением молекул в кристалле и их резонансным взаимодействием. Уинстон<sup>4</sup> предложил называть группу симметрии молекулы, находящейся в кристалле, местной группой, т. е. группой симметрии того места в кристалле, которое занимает молекула.

Использование теории групп при исследовании экситонных состояний в кристаллах существенно связано с учетом их симметрии. К основным элементам симметрии кристаллов неограниченных размеров относятся: параллельные переносы в некоторых направлениях на определенные расстояния, повороты вокруг некоторых направлений на определенные углы и зеркальные отражения. Совокупность всех элементов симметрии образует пространственную группу. Пространственная группа имеет подгруппу трансляций, образованную всеми векторами решетки  $\mathbf{n} = \sum_i n_i \mathbf{a}_i$ . Совокупность всех элементов симметрии, переводящих любой вектор подгруппы трансляций в какой-либо вектор той же подгруппы, образует фактор-группу.

Согласно общим правилам квантовой механики<sup>15, 16</sup> волновые функции стационарных состояний квантовой системы являются базисами для неприводимых представлений группы операций симметрии, оставляющих неизменным оператор Гамильтона системы. Следовательно, волновые функции (2,11) экситонных состояний кристалла должны образовать базисы для отдельных неприводимых представлений пространственной группы симметрии кристалла. Такое требование накладывает сравнительно жесткое ограничение на возможный вид собственных функций.

Волновая функция (2,3) основного состояния кристалла обычно принадлежит к полносимметричному представлению пространственной группы симметрии кристалла, так как волновые функции основных состояний почти всех молекул относятся к полносимметричному представлению. Волновая функция (2,3а), соответствующая состоянию кристалла, при котором только одна молекула находится в возбужденном состоянии, образует базис для некоторого неприводимого представления  $\Gamma_f$  группы

операция симметрии  $R$  совпадает с одной из операций  $R_m$  группы симметрии молекулы, то при действии  $R$  молекулы не смещаются и соответствующее представление факторгруппы изображается диагональной матрицей, а характер этого представления равен сумме характеров соответствующих представлений молекулы. Таким образом, характер представления факторгруппы, соответствующий молекулярному терму неприводимого представления  $\Gamma_f$ , для каждого элемента симметрии факторгруппы получается по правилу

$$\chi(R) = \sum_{R_m} X_f(R_m) \delta_{R, R_m} \quad (4,9)$$

где  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера.

В общем случае вычисленные характеры относятся к приводимому представлению факторгруппы. Их можно разложить по характерам  $\chi_i$  неприводимых представлений этой группы:

$$\chi(R) = \sum_i n_i \chi_i(R), \quad (4,10)$$

где коэффициенты разложения  $n_i$  определяются формулой

$$n_i = \frac{1}{oh} \sum_R \chi_i^*(R) \chi(R). \quad (4,11)$$

При этом  $h$  — число операций симметрии в группе молекулы,  $o$  — число молекул в элементарной ячейке.

Рассмотрим в качестве примера применения полученных выше соотношений кристалл антрацена. Этот кристалл относится к моноклинной системе с базисными векторами  $a$ ,  $b$ ,  $c$  при  $a \perp b$ . В элементарной ячейке имеются две молекулы. Базисный вектор  $b$  определяет направление моноклинной оси. В экспериментах используется свет, падающий нормально на плоскость  $ab$  кристалла. Факторгруппа изоморфна точечной группе симметрии  $C_{2h}$ . Характеры неприводимых представлений этой группы указаны в табл. I.

Таблица I  
Характеры группы  $C_{2h}$

	$E$	$C_2^b$	$i$	$\sigma^b$	
$A_g$	1	1	1	1	
$A_u$	1	1	-1	-1	$z$
$B_g$	1	-1	1	-1	
$B_u$	1	-1	-1	1	$x, y$

В первом столбце табл. I даны обозначения неприводимых представлений. В последнем столбце указаны проекции  $x$ ,  $y$ ,  $z$  произвольного вектора  $\mathbf{r}$  на оси декартовой системы, у которой ось  $z$  направлена вдоль моноклинной оси кристалла.

Молекула антрацена имеет симметрию, соответствующую точечной группе  $D_{2h}$ . Характеры неприводимых представлений этой группы приведены в табл. II. В последнем столбце табл. II указаны проекции вектора  $\mathbf{r}$  на оси  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  координатной системы, связанной с молекулой. В грубом приближении молекулу антрацена можно представить в виде трехосного эллипсоида. Будем предполагать, что координатная ось  $\zeta$  направлена вдоль длинной оси, ось  $\xi$  — вдоль самой короткой оси молекулы.

Рассмотрим энергетический терм молекулы, относящийся к неприводимому представлению  $B_{2u}$ . Возбуждению  $B_{2u}$  соответствует электрический дипольный момент перехода, направленный вдоль средней оси молекулы. Группа  $C_{2h}$  и группа симметрии молекулы имеют только два

Т а б л и ц а II  
Характеры группы  $D_{2h}$

	$E$	$C_2^x$	$C_2^y$	$C_2^z$	$i$	$\sigma^x$	$\sigma^y$	$\sigma^z$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	$\chi_{B_{2u}}$
$B_{1g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
$A_{1u}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
$B_{1u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	

совпадающих элемента симметрии,  $E$  и  $i$ . Используя формулу (4,9) и значения характеров неприводимого представления  $B_{2u}$  табл. II, находим характеры:

$$\chi(E) = 2X_{B_{2u}}(E) = 2, \quad \chi(C_2^b) = 0,$$

$$\chi(i) = 2X_{B_{2u}}(i) = -2, \quad \chi(\sigma^b) = 0.$$

Далее с помощью (4,11) получаем разложение (4,10) в виде

$$\chi = \chi_{A_u} + \chi_{B_u}. \quad (4,12)$$

Из (4,12) следует, что молекулярному терму неприводимого представления  $B_{2u}$  в кристалле соответствуют два типа экситонов, относящиеся соответственно к неприводимым представлениям,  $A_u$  и  $B_u$ .

Поскольку основное состояние кристалла принадлежит к полносимметричному представлению  $A_g$ , дипольный электрический момент переходов в экситонные состояния преобразуется так же, как и волновые функции экситонов. Поэтому неприводимые представления, соответствующие волновым функциям экситонов, характеризуют направление дипольных моментов переходов в экситонные состояния. В частности, в случае антрацена экситонное состояние, принадлежащее неприводимому представлению  $A_u$ , связано с дипольным моментом, направленным вдоль моноклинной оси, а экситонное состояние типа  $B_u$  характеризуется моментом перехода, лежащим в плоскости  $xu$ , т. е. в плоскости, перпендикулярной к моноклинной оси.

## 5. ВЫЧИСЛЕНИЕ МАТРИЦЫ РЕЗОНАНСНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В § 2 было показано, что в экситонных состояниях с волновым вектором  $k$  эффект взаимодействия между молекулами кристалла проявляется через величины  $D_f$  и матричные элементы матрицы резонансного взаимодействия  $L_{\alpha\beta}(k)$ , определяемые суммой (2,7).

При вычислениях их оператор энергии взаимодействия  $V_{n\alpha, m\beta}$  двух молекул (кулоновское взаимодействие электронов и ядер обеих молекул) разлагают в ряд по обратным степеням расстояния между центрами молекул. Отдельные члены такого ряда характеризуют мультиполь-мультипольные взаимодействия различных порядков. Если молекулы нейтральны, то первый член ряда определяет диполь-дипольное взаимодействие. В нейтральных молекулах, обладающих центром симметрии, в любом стационарном состоянии среднее значение дипольного момента равно нулю, поэтому вклад в  $D_i$  будут давать только члены, начинающиеся квадруполь-квадрупольным взаимодействием. В этом случае энергия взаимодействия между двумя молекулами, а следовательно, и ее изменение при возбуждении одной молекулы убывают при возрастании межмолекулярного расстояния  $R$  как  $R^{-5}$ . Поэтому при вычислении  $D_i$  можно учитывать взаимодействие данной молекулы только с ее ближайшим окружением.

При указанном разложении  $V_{n\alpha, m\beta}$  матричные элементы (2,8), входящие в матрицу резонансного взаимодействия

$$L_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{n}} M_{0\beta, n\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}}, \quad (5,1)$$

также представляются в виде ряда. Если дипольный электрический переход в молекуле

$$\mathbf{d}_{\alpha} = \int \varphi_{n\alpha}^* e r(n\alpha) \varphi_{n\alpha} d\tau \quad (5,2)$$

отличен от нуля, то можно сохранить только первый не исчезающий член ряда, который будет соответствовать диполь-дипольному взаимодействию моментов перехода (5,2). В этом приближении

$$M_{0\beta, n\alpha} = R^{-5} \{(\mathbf{d}_{\alpha}^* \mathbf{d}_{\beta}) \mathbf{R}_{n\alpha\beta}^2 - 3(\mathbf{d}_{\alpha}^* \mathbf{R}_{n\alpha\beta})(\mathbf{d}_{\beta} \mathbf{R}_{n\alpha\beta})\}, \quad (5,3)$$

где  $\mathbf{R}_{n\alpha\beta}$  — вектор, соединяющий центры молекул  $0\beta$  и  $n\alpha$ .

Введем прямоугольную систему координат  $x, y, z$  с осью  $z$ , направленной вдоль вектора  $\mathbf{R}_{n\alpha\beta}$ , и обозначим через  $\cos \theta_{0\beta}^x, \dots, \cos \theta_{n\alpha}^z$  — косинусы углов между осями  $x, y, z$  и электрическими моментами переходов в соответствующих молекулах; тогда

$$M_{0\beta, n\alpha} = \mathbf{R}_{n\alpha\beta}^{-3} |\mathbf{d}_{\alpha}|^2 \{\cos \theta_{0\beta}^x \cos \theta_{n\alpha}^x + \cos \theta_{0\beta}^y \cos \theta_{n\alpha}^y - 2 \cos \theta_{0\beta}^z \cos \theta_{n\alpha}^z\}. \quad (5,4)$$

Если все молекулы элементарной ячейки одинаковы, то величина  $|\mathbf{d}_{\alpha}|^2$  не зависит от индекса  $\alpha$  и может быть выражена через силу осциллятора  $F$  соответствующего перехода в одной молекуле, циклическую частоту перехода  $\omega$  и массу электрона  $m$ :

$$|\mathbf{d}_{\alpha}|^2 = \frac{e^2 \hbar F}{2m\omega}. \quad (5,5)$$

Из (5,4) и (5,5), в частности, следует, что в кристаллах, имеющих по одной молекуле в элементарной ячейке, образованной тремя взаимно перпендикулярными базисными векторами  $\mathbf{a}_i$ , матричный элемент передачи возбуждения к соседней молекуле в направлении базисного вектора  $\mathbf{a}_i$  равен в грубом приближении

$$M_i = \frac{e^2 \hbar F}{2m\omega a_i^3}, \quad (5,5a)$$

где  $F$  — сила осциллятора перехода частоты  $\omega$ , дипольный момент которого перпендикулярен к  $\mathbf{a}_i$ .



В молекулярном кристалле молекулы находятся в непосредственном соприкосновении друг с другом. В связи с этим может возникнуть сомнение в закономерности разложения оператора кулоновского взаимодействия  $V_{0\beta, \alpha}$  в ряд по обратным степеням расстояния между центрами молекул. Следует, однако, учесть, что в действительности параметром малости в этом случае является не отношение размеров молекул к их взаимному расстоянию (это отношение близко к единице для соседних молекул), а отношение  $\eta$  длины  $l = \frac{1}{e} d_{\alpha}$  дипольного момента перехода (5,2) к межмолекулярному расстоянию  $R$ . В табл. III приведены соответствующие величины для некоторых типичных электронных переходов.

Т а б л и ц а III

Молекула	Частота перехода, см <sup>-1</sup>	Сила осциллятора	$10^8 R$ , см	$10^8 l$ , см	$\eta = l/R$
Антрацен . . .	~40 000	2,3	~9	1,3	0,14
Антрацен . . .	~26 000	0,3	~9	1,0	0,11
Нафталин . . .	~32 000	0,001	~7	0,03	0,004

Из табл. III видно, что и в случае очень сильных переходов, имеющих в далекой ультрафиолетовой области в антрацене, параметр  $\eta$  является малым даже для соседних молекул.

Из выражения (5,4) непосредственно следует, что матричные элементы действительны, симметричны и в дипольном приближении пропорциональны силе осциллятора молекулярного перехода и геометрическому фактору, зависящему от расстояния между молекулами и их взаимной ориентацией. Матричные элементы (5,1) матрицы резонансного взаимодействия также пропорциональны силе осциллятора молекулярного перехода; они симметричны относительно индексов  $\alpha$  и  $\beta$  и действительны для кристаллов, обладающих центром симметрии.

Вычисление сумм (5,1) можно производить путем почленного суммирования резонансных взаимодействий данной молекулы  $0\beta$  со всеми молекулами  $\alpha$ , лежащими на сферах все возрастающего радиуса  $R$ . По мере увеличения  $R$  число слагаемых возрастает пропорционально  $R^2$ , абсолютная величина каждого слагаемого убывает как  $R^{-3}$ . В связи с этим сумма (5,1) сходится сравнительно слабо. Крейг и Уолш<sup>18</sup> считают, что при вычислении (5,1) достаточно ограничиться учетом молекул, лежащих внутри сферы радиуса  $\sim 20$  Å; наоборот, Фокс и Ятсив<sup>2</sup> указывают, что надо учитывать вклад, даваемый молекулами и вне этой сферы \*). Численные расчеты сумм (5,1) при  $k \approx 0$  приводились в ряде работ<sup>18-25</sup>.

Вычисление сумм (5,1) можно провести и методом, аналогичным методом, впервые примененному Эвальдом<sup>26</sup> при исследовании ионных кристаллов. Для этого представим (5,1) в виде

$$L_{\alpha\beta}(k) = -d_{\beta} \mathcal{E}_{\alpha}(\beta), \quad (5,6)$$

\*) В тех случаях, когда при малых  $k$  в сумму (5,1) могут давать заметный вклад и молекулы, находящиеся на расстояниях порядка длины волны света, надо учитывать запаздывание взаимодействия между молекулами, т. е. оператор кулоновского взаимодействия надо заменять оператором запаздывающего взаимодействия. Исследование влияния этого эффекта на величину ван-дер-ваальсова взаимодействия показывает, что оно приводит к более быстрому уменьшению энергии взаимодействия на больших расстояниях. Роль этого эффекта в теории экситонов еще слабо изучена.

где

$$\mathcal{E}_\alpha(\beta) = \sum_n' R_{n\alpha\beta}^{-5} [3R_{n\alpha\beta} (d_\alpha^* R_{n\alpha\beta}) - d_\alpha^* R_{n\alpha\beta}^2] e^{ikn} \quad (5,7)$$

— напряженность электрического поля на месте молекулы  $0\beta$ , создаваемая всеми молекулами  $\alpha$ .

Можно показать, что при малых значениях волнового вектора  $k$  поле (5,7) можно записать в виде двух слагаемых:

$$\mathcal{E}_\alpha(\beta) = -\frac{4\pi}{v} s (sd_\alpha^*) + \mathcal{E}_{\text{внут}}^\alpha(\beta), \quad (5,8)$$

где  $s$  — единичный вектор в направлении  $k$ ;  $\mathcal{E}_{\text{внут}}^\alpha$  — часть напряженности поля, не зависящая от направления  $k$ ;  $v$  — объем элементарной ячейки.

Подставляя (5,8) в (5,7), имеем

$$L_{\alpha\beta}'(k) = L_{\beta\alpha}(k) = \frac{4\pi}{v} (sd_\beta) (sd_\alpha^*) - d_\beta \mathcal{E}_{\text{внут}}^\alpha(\beta).$$

Рассмотрим диагональные матричные элементы

$$L_{\alpha\alpha}(k) = \frac{4\pi}{v} |sd_\alpha|^2 - d_\alpha \mathcal{E}_{\text{внут}}^\alpha(\alpha). \quad (5,9)$$

Если все молекулы кристалла одинаковы, то конфигурация кристалла около каждой молекулы не зависит от индекса  $\alpha$ . В этом случае

$$d_\alpha \mathcal{E}_{\text{внут}}^\alpha(\alpha) = d_\beta \mathcal{E}_{\text{внут}}^\beta(\beta) \quad \alpha, \beta = 1, 2, \dots, \sigma.$$

Однако первое слагаемое в (5,9) зависит от направления  $s$  относительно дипольного момента квантового перехода в молекуле. Направления дипольных моментов переходов в анизотропных молекулах определяются их ориентацией. Молекулы, входящие в состав одной элементарной ячейки, имеют, вообще говоря, разные ориентации. Поэтому при произвольном направлении вектора  $s$  скалярное произведение  $sd_\alpha$  не равно скалярному произведению  $sd_\beta$ . Однако для направлений векторов  $k$ , перпендикулярных к плоскости симметрии кристалла, выполняются условия

$$sd_\alpha = sd_\beta \quad \text{для всех} \quad \alpha, \beta = 1, 2, \dots, \sigma.$$

В этом случае при малых  $k$  выполняются согласно (5,9) равенства, совпадающие с равенствами (4,7), доказанными для любых абсолютных значений  $k$ .

Весьма существенно, что в общем случае значение (5,1) зависит от волнового вектора  $k$ . Это указывает, что в области  $k \approx 0$  это выражение не является аналитической функцией и ее нельзя раскладывать в ряд по степеням  $k_x, k_y, k_z$  в точке  $k = 0$ . Однако для каждого заданного направления  $k$  функция  $L_{\alpha\beta}(k)$  является аналитической функцией абсолютной величины  $k$  и ее можно разложить в ряд по степеням  $|k|$ .

В некоторых молекулах электронные 0—0-переходы в ближнем ультрафиолете запрещены (бензол) либо очень мало вероятны (см. табл. III, нафталин). При исследовании соответствующих возбужденных состояний в кристаллах необходимо вычисление матричных элементов (5,1) производить с учетом взаимодействий квадруполь-квадрупольного и даже октуполь-октупольного типа. Вклады, вносимые такого типа взаимодействиями в матричные элементы (5,3), убывают быстро с увеличением расстояния между молекулами (как  $R^{-5}$  и  $R^{-7}$  соответственно для квадруполь-квадрупольного и октуполь-октупольного взаимодействий). Эти слагаемые вносят в матричные элементы (5,1) резонансного взаимодействия сравнительно малый вклад, практически не зависящий от  $k$  при не очень большом

его абсолютном значении\*). Следует, однако, иметь в виду, что молекулы в кристалле немного деформируются местным полем кристалла (плотная упаковка). В связи с этим запрещенный переход в свободной молекуле делается в кристалле разрешенным (см. § 7, бензол), а слабый переход может усилиться (см. § 7, нафталин). В этих случаях роль диполь-дипольного взаимодействия в матричных элементах (2,8), рассчитанных на измененных волновых функциях, увеличивается и в матрице резонансного взаимодействия (5,1) становится заметной зависимость от волнового вектора  $\mathbf{k}$ , т. е. молекулярное возбуждение в кристалле превращается в полосу возбужденных состояний — экситонное возбуждение.

## 6. ЭКСИТОННЫЕ И ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В КРИСТАЛЛЕ

В предыдущих параграфах при исследовании возбужденных состояний кристалла мы считали, что молекулы жестко закреплены в узлах идеальной кристаллической решетки. В этом приближении каждому внутримолекулярному возбуждению свободной молекулы в кристалле, содержащем  $\sigma$  молекул в элементарной ячейке, соответствует  $\sigma$  полос квазинепрерывных возбужденных состояний (экситонов)  $E_\mu(\mathbf{k})$ . Подуровни энергии в каждой полосе различаются значениями волнового вектора  $\mathbf{k}$ , число которых (см. (1,7)) равно числу элементарных ячеек в кристалле.

Под влиянием электромагнитной волны с напряженностью электрического поля

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \exp \{i(\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t)\}$$

в идеальном кристалле больших (по сравнению с длиной волны света) размеров возникают экситонные возбуждения, для которых

$$a) \quad \mathbf{k} = \mathbf{Q}, \quad (6,1)$$

$$б) \quad E_\mu(\mathbf{k}) = \hbar\omega \quad (6,2)$$

и в) напряженность электрического поля<sup>1</sup> параллельна удельному дипольному моменту перехода, рассмотренному в § 3. Условие (6,1) соответствует закону сохранения импульса: импульс фотона равняется импульсу экситона. Условие (6,2) определяет закон сохранения энергии, и, наконец, третье условие (поляризация) определяется векторным характером электромагнитного поля. Требование одновременного выполнения всех трех условий приводит к тому, что при данном направлении распространения и определенной поляризации света в кристалле возбуждается только одно из экситонных состояний.

Рассмотрим теперь, к каким качественным изменениям энергетических состояний и спектра поглощения кристалла может привести учет взаимодействий экситонных возбуждений с фононами, т. е. с колебаниями молекул в кристалле. Вследствие взаимодействия экситонов с фононами в кристалле, наряду с переходами, в которых не участвуют фононы (прямые переходы), будут проявляться возбужденные состояния, соответствующие

\*) Если энергия возбуждения  $E_\mu(\mathbf{k})$  в зоне  $\mu$  имеет максимальное и минимальное значения соответственно при  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$ , то ширина этой зоны  $E_\mu(\mathbf{k}_1) - E_\mu(\mathbf{k}_2)$ . При слабой зависимости  $E_\mu(\mathbf{k})$  от  $\mathbf{k}$  ширина зоны мала. Однако резонансное расщепление может быть и значительным, так как оно определяется разностью энергий возбуждения, соответствующих фиксированному  $\mathbf{k}$  (обычно нас интересует  $\mathbf{k} \approx 0$ ) в зонах, отличающихся индексом  $\mu$  (см., например (1,19)). Октуполь-октупольные и более высокой мультипольности взаимодействия играют малую роль в уширении зоны, но они могут иметь существенное значение в резонансном расщеплении молекулярных уровней, если соответствующие диполь-дипольные взаимодействия малы 25. 27-29.

одновременному образованию экситона и фонона (или нескольких фононов). Переход из основного в такие возбужденные состояния возможен при одновременном выполнении: а) закона сохранения энергии

$$E_{\mu}(\mathbf{k}) + \hbar\Omega_{\nu}(\mathbf{q}) = \hbar\omega, \quad (6,3)$$

где  $\hbar\Omega(\mathbf{q})$  — энергия фонона ветви  $\nu$ ,  $\mathbf{q}$  — его волновой вектор; б) закона сохранения импульса

$$\mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{Q} \quad (6,4)$$

и в) определенных соотношений поляризации.

Согласно (6,3) и (6,4) переходы с участием фононов могут происходить не на один, а на разные подуровни экситонных зон. Это приводит к расширению полос поглощения. Распределение интенсивности в такой полосе зависит от величины экситон-фононной связи с различными ветвями фононных колебаний. Теория этого явления развивалась на основе некоторых моделей в работах Давыдова, Рашбы и Лубченко<sup>30-32</sup> для молекулярных кристаллов и в работе Тоязава<sup>33</sup> для ионных кристаллов.

Кроме расширения полос поглощения, возможность смещения молекул в кристалле в некоторых случаях существенно сказывается на характере возбужденных состояний кристалла. Действительно, при переходе молекулы в возбужденное состояние изменяется энергия ее ван-дер-ваальсова взаимодействия с окружающими молекулами. В результате изменения взаимодействия появляется тенденция к деформации решетки в области возбужденной молекулы. С другой стороны, резонансное взаимодействие между одинаковыми молекулами приводит к «размыванию» молекулярного возбуждения по некоторой области кристалла. Если резонансное взаимодействие окажется более существенным (малые  $D_f$  и тяжелые молекулы), то в кристалле образуется экситонное состояние. В этом случае, грубо говоря, возбуждение переходит от одной молекулы к другой столь быстро, что не успевает произойти локальная деформация решетки. Наоборот, при слабых резонансных взаимодействиях, больших значениях  $D_f$  и легкой деформируемости решетки кристалла одновременно с возбуждением молекулы происходит локальная деформация кристалла — такое возбужденное состояние удобно назвать локальным возбуждением, так как его перемещения по кристаллу происходят очень медленно.

Локальные возбуждения по своим свойствам близки к возбуждениям примесных молекул в кристалле, когда отсутствует резонансное взаимодействие примесной молекулы с молекулами растворителя (малая концентрация примеси и значительное удаление энергии возбуждения примеси от энергии собственного поглощения).

К сожалению, численные оценки величин, определяющих возможности реализации того или иного типа возбужденных состояний, в реальных кристаллах весьма сложны. Резонансное взаимодействие характеризуется матрицей  $L(\mathbf{k})$  с матричными элементами (5,1). Эта матрица определяет ширину экситонных зон. В общем случае она пропорциональна силе осциллятора соответствующего перехода в молекуле. Для очень грубых оценок можно пользоваться выражением (5,5а). Величина  $D_f$  вычисляется по формуле (2,7). Деформируемость решетки можно оценить по значениям частот фононных возбуждений в кристалле.

Итак, в реальных кристаллах, в зависимости от относительных значений величин  $L(\mathbf{k})$ ,  $D_f$  и деформируемости решетки, возможны различного типа возбужденные состояния, которые в двух предельных случаях сводятся либо к экситонным возбуждениям, рассмотренным в § 1—4, либо к локализованным возбуждениям. Для некоторых возбужденных состояний моле-

кул могут реализовываться и промежуточные случаи. Два предельных типа возбужденных состояний существенно отличаются по своим свойствам, поэтому они легко отождествляются в экспериментальных исследованиях. Действительно, поглощение, обусловленное рождением экситонов, существенно отражает коллективные свойства возбуждений, что прежде всего проявляется в резонансном расщеплении (Davydov splitting) и особой поляризации полос поглощения. Поглощение, соответствующее образованию локализованных возбуждений, мало отличается от поглощения, описываемого моделью ориентированного газа. Соответствующие полосы поглощения называют полосами молекулярного поглощения.

В приведенных выше рассуждениях не учитывалась вероятность перехода энергии возбуждения или ее части в тепловую энергию колебаний молекул в кристалле. Такое приближение оправдывается только для нижайших чисто электронных возбуждений и их комбинаций с некоторыми полносимметричными внутримолекулярными колебаниями. Время безызлучательной передачи энергии таких возбуждений в тепловую энергию при низких температурах в молекулярных кристаллах ароматических соединений обычно больше времени жизни соответствующих возбужденных состояний по отношению к испусканию света ( $10^{-7}$ — $10^{-9}$  сек).

В случае молекулярных возбуждений, представляющих комбинацию электронного возбуждения с неполносимметричными внутримолекулярными колебаниями, энергия колебательной части возбуждения сравнительно быстро ( $10^{-12}$ — $10^{-13}$  сек) переходит в энергию колебаний решетки и внутримолекулярное возбужденное состояние нельзя рассматривать как единое целое. Грубо говоря, в этом случае энергия колебательной части переходит в тепловую энергию, прежде чем полное электронно-колебательное возбуждение перейдет с одной молекулы на другую. В связи с этим, как правило, молекулярные термы, состоящие из комбинаций электронного возбуждения с неполносимметричными колебаниями атомов в молекуле, образуют в кристалле только локализованные возбуждения.

О большой вероятности перехода (при низкой температуре) колебательной части возбуждения в тепловую энергию свидетельствует спектр испускания. Люминесценция очень чистых кристаллов при низких температурах всегда происходит из состояний, соответствующих чисто электронному переходу, хотя возбуждаются и электронно-колебательные состояния. Особенно велика вероятность передачи энергии неполносимметричных внутримолекулярных колебаний в энергию колебаний решетки, так как такие молекулярные колебания сильно связаны с вращательными качаниями молекул в решетке. К сожалению, в настоящее время еще не удалось получить количественных теоретических оценок роли безызлучательных переходов в спектральных свойствах кристаллов.


## 7. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЯ НАЛИЧИЯ ЭКСИТОННЫХ СОСТОЯНИЙ В КРИСТАЛЛЕ

Первые экспериментальные доказательства наличия экситонных состояний в молекулярных кристаллах были получены в работах Обреимова, Прихотько и их сотрудников<sup>34-35</sup> при исследовании спектров поглощения поляризованного света монокристаллами при низких температурах. В дальнейшем расщепление невырожденных молекулярных термов в спектрах поглощения поляризованного света кристаллами наблюдалось в большом числе других исследований (см., например,<sup>25, 36-40</sup>). Некоторые результаты экспериментальных исследований изложены в обзорах<sup>11, 12, 40, 41</sup>. В этом параграфе для иллюстрации теории мы расскажем только

о главных особенностях спектров поглощения некоторых ароматических молекулярных кристаллов.

Молекулы ароматических углеводородов обычно состоят из шестичленных циклов атомов углерода с атомами водорода, расположенными на периферии. У всех таких молекул электрический момент перехода в нижнее электронное возбужденное состояние лежит в плоскости молекулы.

### А. Кристалл антрацена

Молекула антрацена  ( $C_{14}H_{10}$ ) — плоская и имеет симметрию

$D_{2h}$ . Кристалл антрацена относится к моноклинной системе  $C_{2h}$ . В элементарной ячейке с размерами  $a = 8,56 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,04 \text{ \AA}$  и  $c = 11,6 \text{ \AA}$  ( $a \perp b$ , моноклинный угол  $125^\circ$ ) имеются две молекулы <sup>42</sup>, располагающиеся в центре и в углу грани  $ab$ . Одна молекула переходит в положение другой молекулы при отражении в плоскости  $ac$  и последующей трансляции на отрезки  $\frac{a}{2}$ ,  $\frac{b}{2}$ . Молекулы ори-

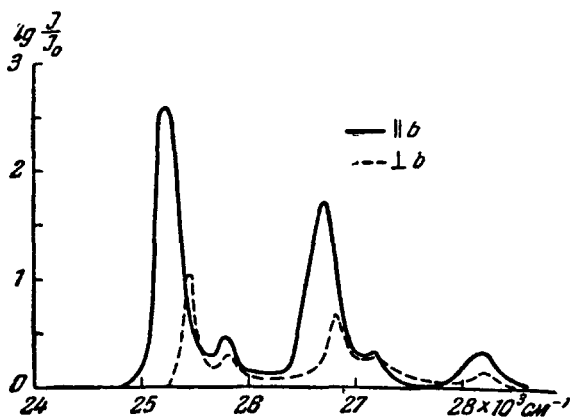


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения света кристаллом антрацена от частоты. Толщина кристалла 0,1 мм. Температура 20° К.

ентированы своими длинными осями почти параллельно  $c$ -оси кристалла и средними осями под углом  $28,6^\circ$  к моноклинной оси  $b$ . Монокристаллы антрацена получают сублимацией в виде тонких пластинок, в плоскости которых лежат базисные векторы  $a$  и  $b$ . Первый электронный переход ( $27\,570 \text{ см}^{-1}$ ) относится к ин-

тенсивному дипольному переходу. Поэтому в спектре поглощения кристалла антрацена резонансные взаимодействия должны играть большую роль.

Исследованию спектра поглощения света монокристаллами антрацена посвящено много работ <sup>37-39, 43-45</sup>. Изучалась структура спектра поглощения поляризованного света, падающего нормально на плоскость  $ab$  кристалла. В настоящее время сравнительно хорошо изучен участок спектра, начинающийся в кристалле с частот, близких к  $25000 \text{ см}^{-1}$ . Наиболее точные данные были получены Бродиным и Марисовой <sup>46</sup>, устранившими некоторые методические ошибки, допущенные в более ранних работах.

На рис. 2 представлены полученные ими кривые поглощения света кристаллом антрацена толщиной 0,1 мм при температуре 20° К. Сплошная кривая соответствует поляризации, при которой напряженность электрического поля волны излучения параллельна оси  $b$  ( $b$ -компонента). Пунктирная кривая соответствует  $a$ -компоненте. Три основных максимума одной кривой сдвинуты относительно соответствующих максимумов другой кривой, образуя компоненты дублета резонансного расщепления. В табл. IV, составленной на основе данных работ <sup>46, 47</sup>, приведены значения частот молекулярных возбуждений и соответствующих им частот в кристалле, величина резонансного расщепления  $\Delta E$  и поляризационное

отношение  $P(b/a)$ , т. е. отношение интегральных интенсивностей двух компонент дублета \*).

Таблица IV

Основные полосы поглощения в антрацене

Возбуждения молекулы			Возбуждения кристалла			
№	тип пере- хода	частота, см <sup>-1</sup>	b-компонен- та, см <sup>-1</sup>	a-компонента, см <sup>-1</sup>	$\Delta E$	$P(b/a)$
1	00	27 570	25 213	25 432	220	5
2	00+1430	29 000	26 680	26 830	150	3
3	00+2×1430	30 430	28 200	28 280	80	3,2

Следует иметь в виду, что указанные в табл. IV резонансные расщепления являются разностью частот максимумов обеих полос поглощения. Эти полосы сравнительно широкие и пока еще не известно, где расположены в них частоты электронных переходов без участия фононов. Поэтому значения  $\Delta E$  только условно отражают величину резонансного расщепления  $E_2(Q) - E_1(Q)$ .

Второй и третий молекулярные переходы, указанные в табл. IV, относятся к однократной и двукратной комбинациям полносимметричного колебания 1430 см<sup>-1</sup> с электронным переходом. Все три указанных в табл. IV молекулярных перехода имеют дипольный момент перехода, лежащий в плоскости молекулы вдоль короткой оси (неприводимое представление  $B_{2u}$ , табл. II). Наличие резонансного расщепления во всех основных полосах поглощения излучения в области частот  $(25 \div 30) \cdot 10^3$  см<sup>-1</sup> показывает, что это поглощение обусловлено экситонными состояниями кристалла.

Следует отметить, что во многих более ранних экспериментальных исследованиях (см., например, <sup>37-39</sup>) значение резонансного расщепления электронного перехода принималось равным 20 см<sup>-1</sup>, а не 220 см<sup>-1</sup>, как указано в табл. IV. Неправильное значение величины расщепления получалось, как показано Бродиным <sup>46,47</sup>, из-за использования недостаточно строго поляризованного излучения при измерениях b-компоненты. Ничтожная примесь излучения с поляризацией вдоль a-компоненты приводит к существенной деформации спектра b-компоненты. Качественно это явление иллюстрируется рис. 3. На этом рисунке сплошная 1 и пунктирная

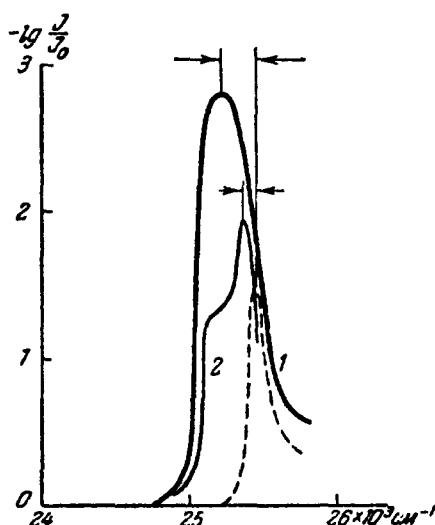



Рис. 3. Схема, иллюстрирующая деформацию кривой поглощения при использовании нестрого поляризованного света.

\*) Антрацен обладает весьма сильным поглощением, поэтому приходится пользоваться монокристаллами толщиной 0,07—0,3 мк. Как показал Бродин <sup>47,48</sup>, в кристаллах столь малых толщин при поглощении излучения некоторых длин волн нарушается линейная зависимость  $\lg(I/I_0)$  от толщины кристалла. Приведенные в табл. IV данные относятся к толщине 0,1 мк. Для других толщин кристалла они несколько отличаются. Подробнее этот эффект и его возможное объяснение будут рассмотрены в § 9.

линии соответствуют кривым поглощения  $b$ - и  $a$ -компонент спектра. Сплошная линия 2 определяет контур полосы поглощения  $b$ -компоненты спектра при наличии в падающем свете малой примеси  $a$ -компоненты. Мы видим, что «прорывающийся» слева от полосы  $a$ -поглощения свет  $a$ -поляризации, практически не поглощаясь в кристалле, существенно деформирует полосу поглощения и значительно уменьшает расстояние между максимумами наблюдаемых кривых. Проведенные после работы <sup>46</sup> исследования <sup>28,49</sup> со специальными предосторожностями относительно чистоты поляризации подтвердили большую величину резонансного расщепления электронного перехода в антрацене.

### Б. К р и с т а л л н а ф т а ц е н а

Молекула нафтацена  ( $C_{18}H_{12}$ ) и кристалл относятся к


тем же группам симметрии, что и антрацен. Элементарная ячейка кристалла содержит две молекулы, структура кристалла мало отличается от структуры кристалла антрацена. Первый переход в молекуле ( $\sim 22\,200\text{ см}^{-1}$ ) относится также к неприводимому представлению  $B_{2u}$  с дипольным моментом перехода, ориентированным вдоль короткой оси плоской молекулы. Сила осциллятора этого перехода, по-видимому, превышает силу осциллятора первого электронного перехода в молекуле антрацена. Большая сила осциллятора перехода приводит к большим резонансным взаимодействиям в кристалле. Если еще учесть большие размеры молекулы и малые частоты вращательных качаний, то мы приходим к заключению, что в кристалле нафтацена условия очень благоприятны для образования экситонов при поглощении света. Этот вывод подтверждается характером спектра поглощения кристалла нафтацена, исследованного Эйчис <sup>50</sup>. В табл. V приведены найденные Эйчис значения частот максимумов кривых поглощения для монокристаллов при температуре  $77^\circ\text{ К}$  и частоты возбужденных состояний молекулы, полученные при исследовании паров нафтацена (в слое толщиной  $15\text{ см}$  при температуре  $20^\circ\text{ С}$ ).

Т а б л и ц а V

Основные полосы поглощения нафтацена

Возбуждения молекулы			Возбуждения кристалла		
№	тип перехода	частота, $\text{см}^{-1}$	$a$ -компонента, $\text{см}^{-1}$	$b$ -компонента, $\text{см}^{-1}$	$\Delta E$ , $\text{см}^{-1}$
1	0 0	22 200	19 840	19 235	575
2	00+1425	23 625	21 145	20 715	430
3	00+2800	25 000	22 455	22 320	225

### В. К р и с т а л л н а ф т а л и н а

Молекула нафталина  ( $C_{10}H_8$ ) имеет симметрию  $D_{2h}$ . Кристалл

относится к моноклинной системе  $C_{2h}^5$  с двумя молекулами в элементарной ячейке. Кристаллизуется нафталин в виде тонких пластинок с развитой плоскостью  $ab$ . На основе рентгеноструктурных исследований <sup>51</sup> установлено, что молекулы в кристалле ориентированы своими длинными осями почти параллельно оси  $c$  кристалла, а их средние оси расположены под



углом  $29,5^\circ$  к моноклинной оси. Молекулы в кристалле немного деформируются (длина C—C-связей изменяется на величину  $\sim 0,006 \text{ \AA}$ ).

В отличие от молекул антрацена и нафтацена, первый электронный переход в молекуле нафталина (частота  $32020 \text{ см}^{-1}$ ) ориентирован, по-видимому, вдоль длинной оси молекулы <sup>52</sup> и является очень слабым (сила осциллятора  $10^{-3}$ ). Возмущения молекулы, производимые неполносимметричными колебаниями, изменяют и электронное состояние молекулы. Так, возбуждение, соответствующее комбинации электронного перехода с неполносимметричным колебанием  $438 \text{ см}^{-1}$ , относится к неприводимому представлению  $B_{2u}$  и имеет сравнительно большой дипольный момент перехода, ориентированный вдоль средней оси молекулы. Грубо говоря, неполносимметричное молекулярное колебание приводит к новому состоянию молекулы, волновая функция которого содержит малую примесь волновой функции второго электронного перехода. Деформация молекулы нафталина в кристалле также приводит к усилению и изменению ориентации дипольного электрического момента перехода.

Таблица VI

Основные возбужденные состояния в нафталине

Возбуждения молекулы			Возбуждения кристалла			
№	тип перехода	частота, $\text{см}^{-1}$	a-компонента, $\text{см}^{-1}$	b-компонента, $\text{см}^{-1}$	$\Delta E$ , $\text{см}^{-1}$	$P (b/a)$
1	00	32 020	31 476	31 623	147	160
2	00+438	32 458	31 960	31 960	0	6,6
3	00+702	32 722	32 231	32 261	30	15
4	00+911	32 931	32 413	32 413	0	1

Спектр кристалла нафталина исследовался в работах <sup>25,35,53,54</sup>. В табл. VI приведены характеристики основных переходов в молекуле и кристалле нафталина при температуре  $20^\circ \text{ K}$ .

Из табл. VI следует, что молекулярным переходам 1 и 3 в кристалле соответствуют экситонные состояния, а переходам 2 и 4 — локализованные состояния. Суммарная интенсивность полосы второго перехода в кристалле почти равна суммарной интенсивности полос, соответствующих чисто электронному переходу 1. Для свободной молекулы интенсивность второго перехода почти в десять раз превышает интенсивность первого перехода. Такое перераспределение интенсивности, по-видимому, связано с деформацией молекулы в кристалле.

Особый интерес представляет большая величина поляризационного отношения двух компонент дублета, соответствующего первому электронному переходу. Как показали Прихотько и Соскин <sup>54</sup>, полоса  $31623 \text{ см}^{-1}$  в b-компоненте в 160 раз интенсивнее полосы  $31476 \text{ см}^{-1}$  в a-компоненте. Такая большая разница в интенсивности порождала сомнение в их принадлежности одному электронному

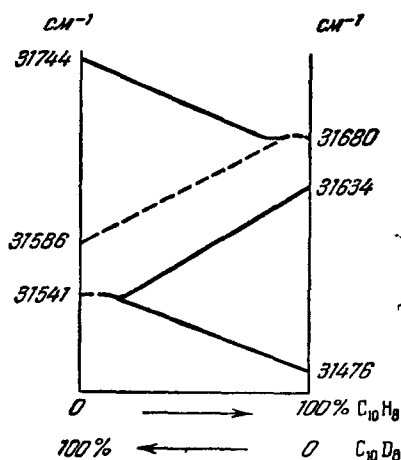



Рис. 4. Изменение резонансного расщепления при изменении концентрации нафталина и дейтеронафталина в твердом растворе.

возбуждению свободной молекулы. Эти сомнения полностью отпали в результате исследований, проведенных Шекой<sup>55</sup>, показавших наглядную картину процесса возникновения экситонного дублета в кристалле.

Шека исследовала спектр поглощения твердых растворов нафталина в дейтеронафталине ( $C_{10}D_8$ ) в широком интервале концентраций. Спектр молекул дейтеронафталина сдвинут на  $115\text{ см}^{-1}$  в коротковолновую сторону по сравнению со спектром обычного нафталина. При малых концентрациях нафталина между его молекулами отсутствует резонансное взаимодействие и электронному переходу соответствует в кристалле одна полоса поглощения с частотой  $31541\text{ см}^{-1}$ . При увеличении концентрации нафталина начинают играть роль резонансные взаимодействия и эта полоса разделяется на две полосы, расстояние между которыми непрерывно увеличивается; при переходе к чистому кристаллу нафталина они образуют экситонный дублет, указанный в табл. VI. Такой процесс демонстрируется схемой на рис. 4, заимствованной из работы Шеки<sup>55</sup>. На схеме также показано, как уменьшается дублет экситонных полос кристалла дейтеронафталина по мере увеличения концентрации нафталина в растворе. Правая часть рис. 4 соответствует раствору, в котором примесью являются молекулы дейтеронафталина.

### Г. К р и с т а л л б е н з о л а

В молекуле бензола  ( $C_6H_6$ ) все атомы расположены в плоскости,

и ее свойства симметрии характеризуются группой  $D_{6h}$ . Поглощение света в ближайшей ультрафиолетовой области связано с переходом свободной молекулы из основного состояния в состояние электронного возбуждения неприводимого представления  $B_{2u}$  \*). Чисто электронный переход такого типа запрещен в дипольном приближении. Ему соответствует частота  $38089\text{ см}^{-1}$ . Однако переход в состояние, образованное комбинацией электронного возбуждения с неполиносимметричным колебанием  $E_{2g}$  (частоты  $520\text{ см}^{-1}$ ), является разрешенным.

Спектр поглощения поляризованного света в монокристаллах бензола исследовался в работах Броуде, Медведева и Прихотко<sup>36,57,58</sup>. Согласно рентгенографическим исследованиям<sup>59-61</sup> кристалл бензола относится к ромбической системе  $V_h^s$  с четырьмя молекулами в элементарной ячейке, которая образована тремя взаимно перпендикулярными векторами  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , абсолютные величины которых соответственно равны  $7,28$ ;  $9,45$ ;  $6,73\text{ Å}$ . В кристалле молекула бензола несколько искажается (изменение  $C-C$ -связей порядка  $0,005\text{ Å}$ ) и электронный переход ( $38089\text{ см}^{-1}$ ) становится разрешенным.

В табл. VII приведены некоторые результаты исследований<sup>36,57,58</sup> при температуре  $20^\circ\text{ К}$  спектров поглощения различно ориентированных монокристаллов бензола. Состояния, отмеченные звездочками, в действительности являются дублетными (с расстоянием  $\sim 1-7\text{ см}^{-1}$ ). Второму и четвертому молекулярным уровням в кристалле соответствуют локализованные возбуждения со сложной структурой. Во всех трех компонентах спектра структура второй и четвертой полос остается одинаковой. Различие наблюдается только в их относительной интенсивности. Это

\*) Мы используем обозначения неприводимых представлений и таблицу характеров группы  $D_{6h}$  из работы<sup>56</sup>. Линия пересечения с бензольным кольцом узловых плоскостей волновой функции неприводимого представления  $B_{2u}$  проходят через углеродные атомы<sup>11</sup>.

Таблица VII

Основные возбужденные состояния в бензоле

Возбуждения молекулы			Возбуждения в кристалле, см <sup>-1</sup>			
№	тип перехода	частота, см <sup>-1</sup>	a-компонента	c-компонента	b-компонента	ΔE
1	00	38 089	37 803	37 843*	—	40
2	00+523	38 612	от 38 351 до 38 485	от 38 351 до 38 485	от 38 351 до 38 585	0
3	00+925	39 014	38 724	38 768	—	44
4	00+523+925	39 537	от 39 275 до 39 372	от 39 275 до 39 372	от 39 275 до 39 372	0
5	00+2×925	39 939	39 667*	39 690*	—	23
6	00+3×925	40 864	40 600	40 615	—	15

ясно видно из рис. 5, где изображены участки спектра поглощения (для всех трех компонент), полученного Броуде при исследовании двух монокристаллов, имеющих разные развитые грани.

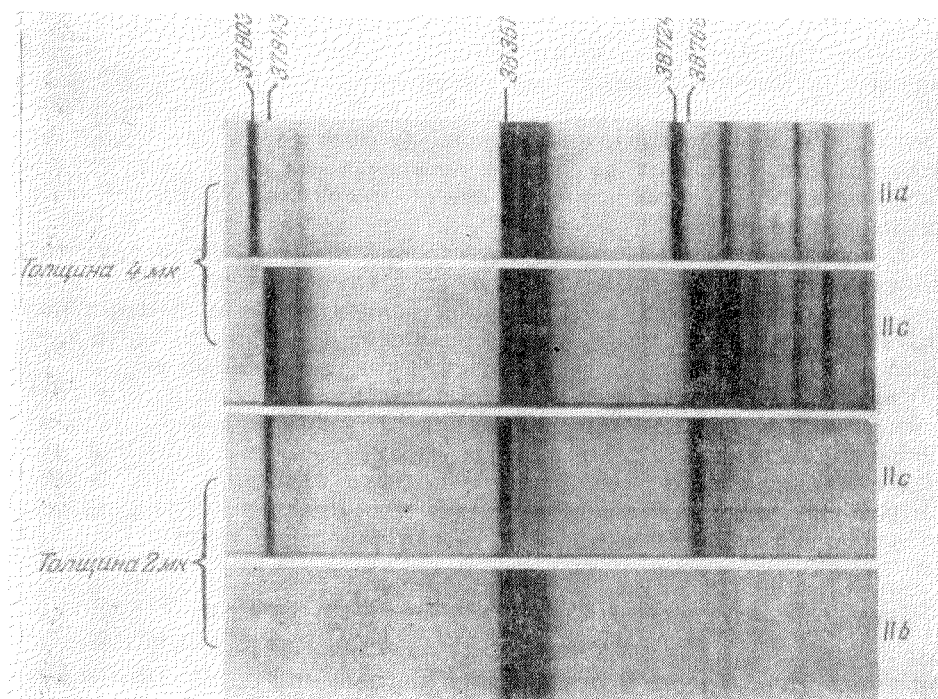


Рис. 5. Спектры поглощения света разной поляризации в двух образцах монокристаллов бензола разной толщины и с разными развитыми кристаллографическими плоскостями.

Полосы поглощения кристалла, соответствующие 1, 3, 5, 6 внутримолекулярным переходам, относятся к экситонным возбуждениям, поэтому они проявляются в разных компонентах спектра с разными частотами.

При исследовании спектров твердых растворов бензола в дейтеробензоле Броуде и Оноприенко<sup>62</sup> обнаружили постепенное развитие резонансного расщепления с ростом концентрации молекул одного типа. При

очень малых концентрациях бензола в дейтеробензоле полоса поглощения, соответствующая электронному переходу, является одиночной. Однако уже при концентрации 10—15% наблюдается заметное расщепление этой полосы на две компоненты. Величина расщепления 3—4  $\text{см}^{-1}$ . При концентрации 50% резонансное расщепление достигает 20  $\text{см}^{-1}$ . С ростом концентрации расщепление увеличивается почти линейно, достигая 40  $\text{см}^{-1}$  при 100%-ной концентрации.

Итак, на примере спектров поглощения кристаллов антрацена, нафтацена, нафталина и бензола мы видим, что полосы поглощения поляризованного света в кристаллах при низких температурах можно грубо разделить на два типа: а) полосы, соответствующие возбуждению экситонов, проявляющиеся в разных компонентах спектра с разной интенсивностью и разными частотами; б) полосы, соответствующие образованию локализованных возбуждений. В ближнем ультрафиолете в спектрах антрацена и нафтацена наблюдаются только экситонные возбуждения. В спектрах нафталина и бензола имеются как экситонные, так и локализованные возбуждения. Локализованные возбуждения соответствуют комбинациям электронного возбуждения с неполносимметричными колебаниями атомов в молекуле.

Вид и характер экситонных полос поглощения в спектрах молекулярных кристаллов весьма разнообразен. В спектрах антрацена и нафтацена—это широкие интенсивные полосы, что находится в соответствии с большими силами осцилляторов молекулярных переходов. В спектре бензола полосы экситонного поглощения сравнительно узкие. В спектре нафталина полосы первого экситонного дублета сильно отличаются по интенсивности. В других же случаях интенсивности компонент дублетов одного порядка. В настоящее время еще нет теории, объясняющей все эти разнообразные случаи.

В последнее время установлено, что при некоторых условиях экситонные состояния оказывают существенное влияние и на спектр поглощения примесных молекул. При малой концентрации примесных молекул, когда расстояние между ними превышает примерно четверть длины волны света, они участвуют в поглощении как независимые центры. При этом взаимодействие молекул примеси с молекулами основного вещества смещает полосы поглощения в длинноволновую сторону на величину изменения энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия примесной молекулы с окружающими молекулами основного кристалла при переходе ее в возбужденное состояние. Пусть  $\varphi_{n\alpha}$  и  $\chi_i$ —волновые функции молекул основного вещества и примеси. Тогда изменение энергии

$$D_i = \sum_{n\alpha} \left\{ \int |\chi_i'|^2 V_{i,n\alpha} |\varphi_{n\alpha}^0|^2 d\tau - \int |\chi_i|^2 V_{i,n\alpha} |\varphi_{n\alpha}^0|^2 d\tau \right\}.$$

При этом интенсивность и поляризация поглощения определяются величиной и направлением дипольного момента перехода в примесной молекуле. Такая простая картина возможна только в том случае, когда разность  $\Delta\epsilon$  между энергией возбуждения примесной молекулы и ближайшим краем экситонной полосы основного вещества значительно больше ширины  $\Delta L$  экситонной полосы.

Как показал Рашба<sup>63,64</sup>, если условие  $|\Delta\epsilon| \gg \Delta L$  нарушается, квантовое состояние центра поглощения значительно усложняется. В этом случае сильно увеличивается взаимодействие примесной молекулы с молекулами кристалла и возбуждение распределяется по области кристалла, охватывающей примесную молекулу. Размер этой области возрастает по мере приближения возбужденного уровня примесной молекулы к краю

экситонной полосы и при  $|\Delta\epsilon| \ll \Delta L$  значительно превышает постоянную решетки. Дипольный момент перехода в такое возбужденное состояние определяется всей областью возбуждения, а не только примесной молекулой. В возбужденном состоянии принимают участие главным образом молекулы основного кристалла, а роль примесной молекулы сводится преимущественно к тому, что она удерживает возбуждение в ограниченной области кристалла. Величина и направление дипольного момента перехода в такое возбужденное состояние может существенно отличаться от величины и направления дипольного момента перехода в изолированной примесной молекуле.

В простейшем случае, когда молекулы примеси отличаются от молекул растворителя только смещением энергетических уровней (молекулы другого изотопного состава), при уменьшении  $\Delta\epsilon$  интенсивность примесного поглощения убывает как  $(\Delta\epsilon)^{1/2}$  или возрастает как  $(\Delta\epsilon)^{-3/2}$ , в зависимости от того, запрещен или разрешен оптический переход на ближайший край экситонной полосы, т. е. в зависимости от того, далеко или близко значение подуровня  $k=Q$  от ближайшего края экситонной полосы. Одновременно с изменением интенсивности примесного поглощения изменяется и поляризационное отношение. Согласно теории<sup>63,64</sup> поляризационное отношение для примесной полосы определяется формулой

$$P\left(\frac{b}{a}\right)_{\text{прим}} = P\left(\frac{b}{a}\right) \left(\frac{\omega - \omega_A}{\omega - \omega_B}\right)^2,$$

где  $\omega$ ,  $\omega_A$ ,  $\omega_B$  — частоты полос поглощения примеси,  $A$ - и  $B$ -компонент экситонного дублета,  $P\left(\frac{b}{a}\right)$  — поляризационное отношение экситонного дублета основного вещества кристалла. При  $|\omega - \omega_A| \ll |\omega - \omega_B|$  получаем простое соотношение

$$P\left(\frac{b}{a}\right)_{\text{прим}} = (\Delta\epsilon)^2 P\left(\frac{b}{a}\right).$$

Теория Рашбы<sup>63,64</sup> получила хорошее экспериментальное подтверждение в работах Броуде и Шеки<sup>65-67</sup> при исследовании спектров твердых растворов нафталина в дейтеронафталине. В этих растворах растворителем и примесью являются молекулы, отличающиеся только изотопическим составом. Решетка вокруг примесной молекулы практически не искажается. В молекуле нафталина при дейтерировании энергетические уровни смещаются приблизительно на  $15 \text{ см}^{-1}$  на один замещенный дейтерием атом водорода. Поэтому, имея дейтеронафталин с разной степенью дейтерирования ( $\text{C}_{10}\text{D}_8$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{D}_4$ , ...), можно было исследовать особенности примесного поглощения для различных значений  $\Delta\epsilon$ .

В работе<sup>65</sup> исследовались при  $T = 20^\circ \text{ К}$  две области поглощения: а) область вблизи полосы поглощения  $A$  ( $a$ -компонента) экситонного дублета  $A-B$ , соответствующего электронному переходу в молекулах растворителя; б) область вблизи полосы поглощения  $C$ , соответствующей локальному возбуждению (комбинация электронного возбуждения с неполносимметричным колебанием). Полученные результаты иллюстрируются схемой рис. 6. Полосы поглощения  $A$  и  $B$  относятся к экситонному дублету растворителя, полоса  $C$  — к локальному поглощению. Полосы поглощения  $\Pi^1$ ,  $\Pi^2$ ,  $\Pi^3$  обусловлены примесными молекулами различного изотопного состава. Из схемы рис. 6 видно, что по мере приближения уровня примесной молекулы к экситонной полосе поляризационное отношение изменяется в 60 раз: в полосе  $\Pi^1$  поляризационное отношение  $P\left(\frac{b}{a}\right) = 6$ , в полосе  $\Pi^3$  это отношение равно  $1/10$ . С другой стороны, вблизи

полосы  $C$ , соответствующей локальному возбуждению кристалла, интенсивности и поляризационные отношения полос примесного поглощения не зависят от  $\Delta\varepsilon$ .

Таким образом, исследование закономерностей спектров примесного поглощения, в зависимости от расстояния примесной полосы поглощения от полосы поглощения в спектре кристалла, позволяет выяснить, соответствует ли последняя локальному или экситонному возбуждению

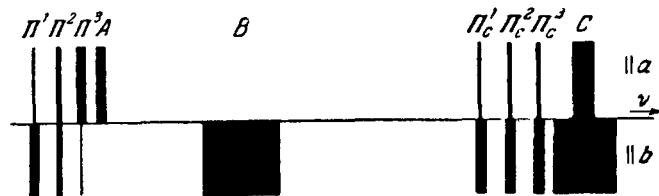


Рис. 6. Изменение поляризационного отношения для примесных полос поглощения в зависимости от расстояния до ближайших полос основного поглощения в кристалле.

кристалла. При этом количественные измерения зависимости изменения интенсивности примесного поглощения от изменения  $\Delta\varepsilon$  позволяют определить некоторые структурные особенности экситонной полосы (ее цирку, положение подуровня с  $k=Q$ ).

## 8. ЭКСИТОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

Возникающие в кристалле под действием света экситонные и локализованные возбуждения являются неравновесными. Энергия таких возбуждений полностью или по частям может переходить в тепловую энергию излучения (люминесценция) или вызывать фотоэффект, фотохимические реакции и т. д. Наиболее характерным свойством экситонных состояний является то, что они охватывают большие (по сравнению с постоянной решетки) области кристалла и перемещаются, вообще говоря, от одной области к другой. Такая миграция энергии возбуждения весьма существенна. Она является основой ряда явлений, например, таких, как сенсibilизированная люминесценция или тушение, когда энергия возбуждения основного вещества кристалла передается примесям, которые ее излучают либо переводят в тепловую, химическую или другие виды энергии.

Характер протекания упомянутых выше процессов определяется структурой энергетических полос экситонов и их взаимодействием с колебаниями решетки кристалла, дефектами решетки и посторонними примесями. Кинетика этих процессов существенно зависит от температуры. В этом разделе речь будет идти о качественном описании явлений, связанных с люминесценцией.

Процесс люминесценции является одним из возможных среди конкурирующих процессов превращений части или всей энергии электронно-колебательного возбуждения молекул кристалла в другие виды энергии. Среди таких конкурирующих процессов особенно важными являются процессы безызлучательного перехода части или всей энергии возбуждения в тепловую энергию колебаний решетки, т. е. в энергию фононов. Количественная теория безызлучательных переходов энергии возбуждения в энергию фононов в настоящее время еще не развита. Для описания этих процессов приходится использовать в основном экспериментальные данные.

Безызлучательные процессы в твердых телах ответственны за установление теплового равновесия, т. е. статистического распределения энергии по всем степеням свободы кристалла. Вероятность безызлучательных переходов и, следовательно, скорость установления теплового равновесия зависят от силы связи соответствующих возбуждений с фононами колебаний решетки. По-видимому, связь между внутримолекулярными колебаниями и колебаниями решетки значительно больше связи электронных возбуждений молекул с колебаниями решетки. В связи с этим при низких температурах электронно-колебательные возбуждения сравнительно быстро (время  $\sim 10^{-12} - 10^{-13}$  сек) теряют энергию возбуждения,

соответствующую внутримолекулярным колебаниям. Поэтому люминесценция происходит с нижайшего состояния электронного возбуждения на основное или колебательные возбуждения в основном электронном состоянии. При поглощении света переходы осуществляются из основного состояния в состояние электронного или электронно-колебательного возбуждений. Такого рода переходы в примесных молекулах твердых растворов иллюстрируются рис. 7 для случая низких температур. Спектр поглощения начинается полосой чисто электронного перехода (частота  $\omega_0$ ) и продолжается в коротковолновую область (частоты  $\omega'_1, \omega'_2, \dots$ ). Разности частот равны частотам внутримолекулярных колебаний в возбужденном состоянии молекулы. Спектр люминесценции начинается частотой  $\omega_0$  электронного перехода и продолжается в длинноволновую область (частоты  $\omega_1, \omega_2, \dots$ ). Разности частот  $\omega_i - \omega_0 = \Omega_i$  соответствуют внутримолекулярным колебаниям в основном состоянии молекулы. Если связь электронного возбуждения с фононами решетки мала, то  $\omega_0 \approx \omega'_0$  и спектры поглощения и люминесценции смыкаются у частоты  $\omega_0$ . При повышении температуры и в основном, и в возбужденных электронных состояниях внутримолекулярные колебательные степени свободы «заселяются» пропорционально больцмановскому множителю  $\exp(-\hbar\Omega_i/kT)$ , поэтому спектры поглощения и люминесценции перекрываются.

Опыт показывает, что, кроме установления равновесного распределения энергии между фононами решетки и внутримолекулярными колебательными степенями свободы молекул, в кристалле в течение времени жизни электронных возбуждений ( $10^{-8} - 10^{-9}$  сек) устанавливается квазиравновесное распределение электронных возбуждений разного рода, если разность их энергий не очень сильно превышает среднюю энергию фононов. Например, при наличии двух типов возбужденных состояний с энергиями  $E_1$  и  $E_2$  отношение числа возбужденных состояний такого типа определяется равенством

$$\frac{N(2)}{N(1)} = \frac{p_2}{p_1} \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right), \quad (8,4)$$

где  $p_i$  — кратность соответствующего состояния,  $T$  — температура. После установления равновесного распределения, при  $E_2 - E_1 \gg kT$ , в

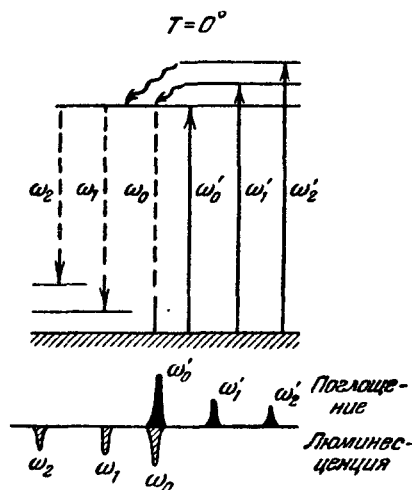


Рис. 7. Схема спектров поглощения и люминесценции примесных молекул при низкой температуре.

кристалле имеются только возбуждения типа  $E_1$ . Правилу (8,1) подчиняются и подуровни любой экситонной зоны кристалла.

Световая волна с частотой  $\omega$  и волновым вектором  $Q$  возбуждает в кристалле состояние с энергией  $E(k) = \hbar\omega$  при  $k=Q$ . В результате установления квазиравновесного распределения при  $T=0$  экситонное возбуждение «скатится» на подуровень с таким значением  $k$ , при котором  $E(k)$  имеет минимальное значение  $E_0$ . При  $T \neq 0$  подуровни экситонной зоны «заселяются» в соответствии с бoльцмановским множителем

$$\exp \left\{ -\frac{E(k) - E_0}{kT} \right\}. \quad (8,2)$$

Вследствие установления квазиравновесного распределения за время жизни электронного возбуждения люминесценция кристаллов начинается с полос, относящейся к электронному возбуждению наименьшей энергии \*).

Перейдем к исследованию особенностей люминесценции молекулярных кристаллов, в которых большую роль играют экситонные состояния.

### А. Люминесценция чистых кристаллов

Рассмотрим вначале люминесценцию идеальных кристаллов, не содержащих примесей и дефектов и имеющих достаточно большие размеры. Пусть кристалл относится к типу антрацена, в котором под действием света возбуждаются только экситонные состояния. Характер люминесценции таких кристаллов, как мы увидим ниже, существенно зависит от температуры и структуры экситонной зоны.

Допустим, что под действием света возбуждается экситон только из нижней зоны  $E(k)$ . Область изменения абсолютных значений волнового вектора  $k$  определяется грубо интервалом  $0, \pi/a$ , где  $a$  — средний размер постоянной решетки. Вследствие закона сохранения квазимпульса возбуждается только подуровень экситонной зоны со значением  $k=Q$ , где  $|Q| = \frac{2\pi}{\lambda}$ . Поскольку  $\lambda \gg a$ , возбуждается подуровень экситонной зоны, соответствующий центру ( $k \approx 0$ ) бриллюэновской зоны.

Рассмотрим теперь два возможных предельных случая:

а) Значение  $E(Q)$  находится вблизи дна экситонной зоны с энергией  $E_0$  (случай положительной эффективной массы экситона), так что выполняется неравенство \*\*)

$$E(Q) - E_0 \ll kT. \quad (8,3)$$

\*) Здесь мы рассматриваем только синглетные возбужденные состояния. Ароматические молекулы имеют также триплетные состояния меньшей энергии. В обычных условиях переход синглетных возбуждений в триплетные сильно запрещен и, как правило, требует больше времени, чем время жизни синглетного возбужденного состояния. Имеется также указание<sup>68</sup>, что в твердом растворе азулена в нафталине люминесценция происходит не из первого, а из второго возбужденного состояния молекулы азулена.

\*\*) Если эффективная масса положительна, т. е. энергия экситона возрастает при увеличении квазимпульса, то в изотропном кристалле

$$E(Q) - E_0 = \frac{\hbar^2 Q^2}{2m^*}.$$

Подставляя, далее, значение (1,20) для эффективной массы, находим

$$E(Q) - E_0 = \left( \frac{Qa}{2} \right)^2 \Delta L, \quad (8,3a)$$

где  $\Delta L$  — ширина экситонной зоны,  $a$  — постоянная решетки. Для квантового перехода



б) Значение  $E(Q)$  находится на таком расстоянии от дна зоны  $E_0$ , что выполняется неравенство

$$E(Q) - E_0 \gg kT. \quad (8,4)$$

Рассмотрим случай, когда выполняется неравенство (8,3). В этом случае в спектре поглощения наблюдается полоса с частотой

$$\omega_1 = \frac{1}{\hbar} E(Q)$$

и вполне определенной поляризацией. После поглощения света устанавливается квазиравновесное состояние и экситоны заполняют некоторую область экситонной зоны вблизи значений  $k=Q$ , тем более широкую, чем выше температура. Однако в силу закона сохранения квазиимпульса люминесценция с прямым переходом кристалла в основное состояние возможна только с подуровня  $k=Q$ . Поэтому в спектре люминесценции должна наблюдаться поляризованная полоса, резонансно совпадающая с полосой поглощения.

Люминесценция из состояний экситонной зоны с волновыми векторами  $k \neq Q$  в идеальной решетке возможна также с участием фононов с импульсом  $q$ , удовлетворяющим равенству  $k+q=Q$ . Переходы с участием фононов маловероятны. Они обуславливают слабый фон вокруг основной частоты  $\omega_1$ . При повышении температуры интенсивность фона увеличивается (растет вероятность переходов) и он расширяется в сторону коротких волн, так как увеличивается область заполнения состояний с  $k \neq Q$ . Люминесценция из состояний с  $k \neq Q$  возможна также в местах нарушения трансляционной симметрии кристалла (дефекты решетки, поверхность кристалла). Переходы такого типа также маловероятны. Они создают фон около полосы  $\omega_1$ , интенсивность которого не зависит от температуры, если дефекты решетки не вызваны тепловым движением. Фон, возникающий из-за нарушения трансляционной симметрии, не может иметь строгой поляризации.

Возможны также переходы из экситонных состояний не непосредственно в основное состояние, а в колебательные подуровни основного состояния, соответствующие «колебательным зонам», т. е. зонам, возникающим из внутримолекулярных колебаний при объединении молекул в кристалл. Каждому внутримолекулярному колебанию в кристалле, содержащем  $\sigma$  молекул в элементарной ячейке, соответствует  $\sigma$  колебательных зон с энергиями  $\hbar\Omega_i(q)$ ,  $i=1, 2, \dots, \sigma$ , где  $q$ —волновой вектор. Разрешенные электронные переходы комбинируют с колебательными зонными состояниями, соответствующими полносимметричным молекулярным колебаниям. Ширины таких колебательных зон и их взаимное расстояние практически равны нулю, т. е.  $\Omega_i(q) = \Omega$ , так как при таких полносимметричных внутримолекулярных колебаниях отсутствуют резонансные взаимодействия \*). Квантовые переходы из экситонных состояний

с энергией  $\sim 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  и  $a \approx 10^{-7} \text{ см}$  имеем

$$E(Q) - E_0 \approx 10^{-1} \Delta L.$$

Если эффективная масса экситона отрицательна, то  $E(Q) - E_0 \approx \Delta L$ . В неанизотропных кристаллах  $E(k)$  не является в общем случае аналитической функцией  $k$ , поэтому разность  $E(Q) - E_0$  может иметь значительно большее значение, чем (8,3а).

\*) Колебательные зоны, соответствующие внутримолекулярным колебаниям, проявляющимся в инфракрасном спектре, обладают конечной шириной из-за резонансного взаимодействия между дипольными моментами переходов в молекулах. Возбуждения такого типа имеют свойства экситонных состояний для электронных возбуждений. В частности, в кристаллах с несколькими молекулами в элементарной ячейке могут наблюдаться резонансные расщепления полос инфракрасного поглощения.

в состоянии колебательных зон с испусканием фотонов ( $\omega, Q$ ) возможны при выполнении правил отбора

$$\hbar\omega = E_{\mu}(\mathbf{k}) - \hbar\Omega(\mathbf{q}), \quad \mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{Q}. \quad (8,5)$$

Эти правила отбора могут выполняться для любого значения  $\mathbf{k}$ . Поэтому, с некоторой вероятностью, возможны переходы со всех занятых подуровней экситонной зоны.

Второй особенностью переходов в состояния колебательных зон (в кристаллах, содержащих не менее двух молекул в элементарной ячейке) является то, что они приводят к испусканию неполяризованного излучения. Покажем это на примере кристаллов, содержащих две молекулы

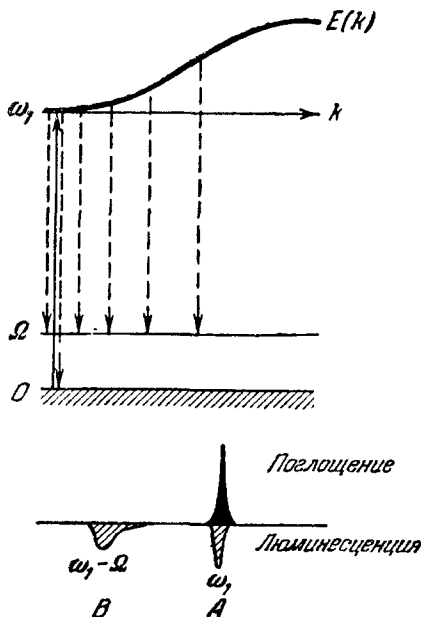


Рис. 8. Схема спектров поглощения и люминесценции чистого кристалла, обусловленных полосой возбуждения с положительной эффективной массой экситонов.

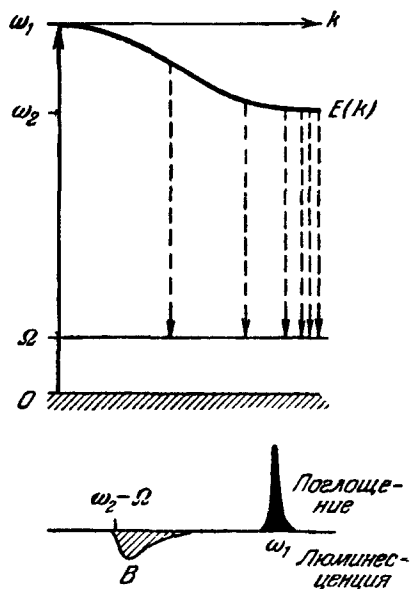


Рис. 9. Схема спектров поглощения и люминесценции чистого кристалла, обусловленных полосой возбуждения с отрицательной эффективной массой экситонов.

в элементарной ячейке, с симметрией, соответствующей группе  $C_{2h}$  (см. табл. I). Две колебательные зоны такого кристалла, относящиеся к одному полносимметричному молекулярному колебанию неприводимого представления  $A_{1g}$  группы симметрии  $D_{2h}$  (см. табл. II), характеризуются неприводимыми представлениями  $A_g$  и  $B_g$ . В этом можно убедиться, используя формулы (4,9) и (4,10). Дипольный момент перехода из экситонного состояния  $A_u$  в колебательную зону  $A_g$  (как и переход в основное состояние кристалла) относится к неприводимому представлению  $A_u \times A_g = A_u$ , т. е. направлен вдоль моноклинной оси кристалла. Дипольный же момент перехода из того же состояния в колебательную зону  $B_g$  относится к неприводимому представлению  $A_u \times B_g = B_u$ , т. е. направлен перпендикулярно к моноклинной оси.

Итак, в люминесценции кристалла наряду с поляризованной полосой частоты  $\omega_1$ , относящейся к переходу в основное состояние, могут появляться неполяризованные полосы в области частот  $\omega_i = \omega_1 - \Omega_i$ , где  $\Omega_i$  — частоты внутримолекулярных колебаний в основном электронном

состоянии молекулы. При возрастании температуры электронно-колебательные полосы люминесценции расширяются (заполняется большее число подуровней экситонной зоны) и их интенсивность возрастает.

На рис. 8 изображена схема энергетических уровней кристалла при условии выполнения неравенства (8,3). Учитывается только одно внутримолекулярное колебание. Сплошная стрелка указывает переход при поглощении. Пунктирные стрелки указывают переходы при люминесценции. Полоса  $A$  относится к переходу в основное состояние. Она резонансно совпадает с полосой поглощения. Полоса  $B$  характеризует переходы в колебательные подуровни основного состояния.

Рассмотрим теперь случай, когда выполняется неравенство (8,4). На рис. 9 приведена схема энергетической зоны, в которой значение  $E(Q)$  находится вблизи верхнего края зоны (отрицательная эффективная масса). При поглощении света наблюдается полоса в области частоты  $\omega_1 = \frac{E(Q)}{\hbar}$ . После поглощения света и установления квазиравновесного распределения в кристалле будут экситоны со значениями  $k$ , близкими ко дну экситонной зоны. На рис. 9 этим значениям соответствует  $|k| = \frac{\pi}{a}$ .

Прямой переход из этих состояний в основное состояние кристалла запрещен правилом отбора  $k = Q$ , а переходы с участием фононов маловероятны. С этими переходами конкурируют безызлучательные переходы энергии возбуждения в тепло и переходы в колебательные зоны, соответствующие внутримолекулярным колебаниям. Последние переходы на рис. 9 указаны пунктирными стрелками.

Таким образом, при выполнении неравенства (8,4) люминесценция из экситонных состояний затруднена, так как наиболее вероятная полоса люминесценции, резонансно совпадающая с полосой поглощения, либо отсутствует, либо очень слаба (из-за слабого заполнения соответствующего подуровня экситонной зоны). В спектре люминесценции присутствуют только полосы  $B$ , относящиеся к переходам с возбуждением внутримолекулярных колебаний. Эти полосы находятся с длинноволновой стороны от полосы поглощения на расстояниях  $\Omega_i + \left[ E(Q) - E\left(\frac{\pi}{a}\right) \right] / \hbar$ . При возрастании температуры ширина полос и их интенсивность увеличиваются в соответствии с более полным заполнением подуровней экситонной зоны, достигая значения  $\Delta L$  при  $\Delta L \approx kT$ . Следовательно, при достаточно высоких температурах ширина электронно-колебательных полос люминесценции грубо характеризует ширину экситонной зоны, если последняя не перекрывается с другими зонами.

Если в кристалле имеются несколько экситонных зон и локальные возбуждения, то в спектре поглощения должны наблюдаться, в соответствии с правилами отбора, несколько полос поглощения определенной поляризации. При низких температурах после установления квазиравновесного распределения в кристалле останутся только экситоны с энергиями, близкими к энергии  $E_0$  дна первой экситонной зоны. Характер люминесценции в этом случае, в соответствии с вышеказанным, будет зависеть от отношения величин  $kT$  и  $E(Q) - E_0$ . При достаточно высоких температурах в условиях квазиравновесного распределения в кристалле присутствуют возбужденные состояния и в области второй экситонной зоны. Если при этом  $E_2(Q) - E_0 \ll kT$ , то в спектре люминесценции должны наблюдаться две поляризованные полосы, резонансно совпадающие с полосами поглощения. Если  $E_2(Q) - E_0 \gg kT$  и  $\min(E_2(k) - E_0) \ll kT$ , то люминесценция из состояний второй зоны возможна только при переходах на колебательные подуровни основного состояния.

## Б. Люминесценция кристаллов, содержащих примеси

Как правило, даже хорошо очищенные кристаллы содержат примеси. Иногда такие примеси вводятся искусственно. Различного рода дефекты решетки и тепловые флуктуации плотности также являются «своеобразными» примесями. В дальнейшем под примесными молекулами мы будем понимать локальные включения произвольного вида.

Если энергия возбужденных состояний примесных молекул несколько меньше энергии первой экситонной зоны, то при установлении квазиравновесного распределения энергия возбуждения кристалла при низких температурах переходит в энергию возбуждения примесных молекул. Если при этом вероятность безызлучательных переходов энергии возбуждения в тепло меньше вероятности излучения, то примесные молекулы будут источниками люминесценции. Хотя в таких условиях центрами люминесценции и являются примесные молекулы, роль экситонов в люминесценции велика. Они передают энергию, поглощенную молекулами основного вещества, молекулам примеси.

Энергия экситонного возбуждения перемещается по кристаллу и, достигая примесных молекул, переводит их в возбужденное состояние. При движении по кристаллу экситоны рассеиваются на фононах. Если время жизни экситонов значительно превышает среднее время между двумя столкновениями их с фононами, то распределение экситонов в кристалле можно описать с помощью диффузионного уравнения \*). Представление о диффузионном характере движения экситонов использовалось в работах Аграновича и Файдыша <sup>71</sup> и в ряде других работ <sup>72-78</sup>.

Миграция энергии возбуждения в кристалле доказана многими экспериментальными работами. За время  $10^{-8}$  сек экситон успевает пробежать расстояние, соответствующее десяткам и сотням тысяч постоянных решетки. Миграцией и передачей энергии возбуждения от основного вещества кристалла к малым количествам примесей, которые становятся центрами свечения, объясняется тот факт, что при низких температурах основная часть люминесценции происходит с уровней примесных молекул даже в том случае, когда концентрация примеси не превышает сотой или тысячной доли весового процента. Например, Липсетт и Деккер <sup>79</sup> показали, что при концентрации нафтацена в кристаллическом антраcene, равной  $10^{-6}$  моля, интенсивность люминесценции нафтацена сравнивается с интенсивностью люминесценции молекул антрацена. При этом непосредственно молекулы нафтацена получают только  $10^{-6}$  долю энергии, поглощаемой кристаллом. При тех же концентрациях молекул нафтацена в жидком или твердом стеклообразном растворе люминесценция нафтацена отсутствует. В работе Борисова и Вишневого <sup>80</sup> показано, что заметная люминесценция антрацена в кристалле нафталина появляется уже тогда, когда расстояние между молекулами антрацена составляет  $\sim 0,1$  мк.

Очень малые количества примесей практически нельзя обнаружить химическими методами анализа. В связи с этим в ряде работ примесная люминесценция принималась за люминесценцию чистого кристалла. Так, например, долгое время считалось, что основной спектр люминесценции кристалла нафталина, начинающийся полосой с частотой  $31062\text{ см}^{-1}$ ,

\*) Наряду с экситонным механизмом миграции энергии возможен также механизм реабсорбции, когда основное вещество испускает излучение, которое поглощается примесью. Вольф <sup>69</sup> показал, что эффективность второго механизма в кристаллах нафталина с примесью антрацена на несколько порядков ниже эффективности первого механизма. Относительная роль обоих механизмов миграции энергии исследовалась в теоретической работе Аграновича <sup>70</sup>.

обусловлен молекулами нафталина. Только в 1959 г. в работе Прихотько и Шпака<sup>81</sup> было убедительно показано, что эта люминесценция обязана присутствию в нафталине малых количеств  $\beta$ -метилнафталина,  $\alpha$ -нафтола и др. примесей.

Наиболее полное исследование примесной и собственной люминесценции нафталина проведено в работах Шпака и Шеки<sup>82-84</sup>. Ими показано, что в кристаллах нафталина, содержащих малую примесь  $\beta$ -метилнафталина, поглощенная световая энергия (при  $20,4^\circ \text{K}$ ) передается мигрирующими по кристаллу экситонами молекулам примеси, которые и оказываются центрами свечения. По мере очистки кристалла от примесей начинает появляться в  $a$ -компоненте полоса люминесценции с частотой  $31480 \text{ см}^{-1}$ ,

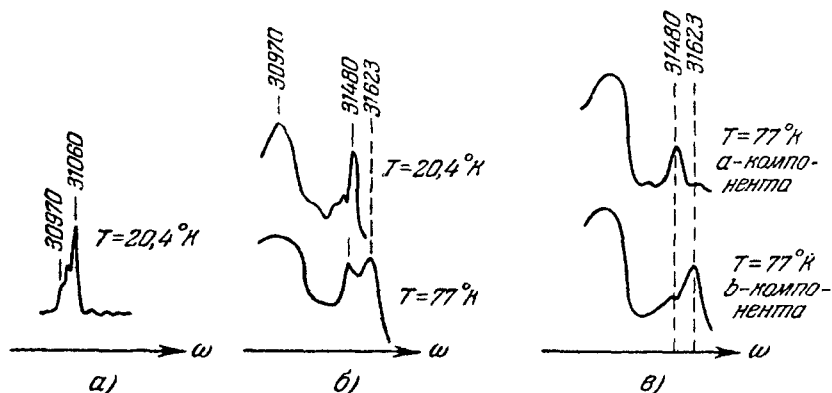


Рис. 10. Микрофотограммы спектров люминесценции монокристалла нафталина.

а) Кристалл, содержащий малую примесь бетаметилнафталина; б) люминесценция чистого кристалла без учета ее поляризации; в) поляризованная люминесценция чистого кристалла.

которая очень близка к полосе с максимумом  $31476 \text{ см}^{-1}$  в спектре поглощения (см. табл. VI). Поляризация люминесценции и резонансное совпадение с полосой спектра поглощения указывают, что эта полоса люминесценции относится к прямым переходам из экситонного состояния в основное. Как показано выше, такая люминесценция возможна, если подуровень  $E_a(Q)$  находится вблизи дна зоны. Таким образом, характер люминесценции показывает, что экситоны в  $a$ -полосе кристалла нафталина в области  $k \approx 0$  имеют положительную эффективную массу.

При температуре  $20^\circ \text{K}$  значение  $kT$  ( $\sim 14 \text{ см}^{-1}$ ) примерно в 10 раз меньше разности энергий между дном  $E_0$  первой зоны в  $a$ -компоненте и значением  $E_b(Q)$  ( $31623 \text{ см}^{-1}$ ) в соответствующей зоне  $b$ -компоненты. Поэтому подуровни  $E_b(Q)$  в состоянии квазиравновесия не заполняются и не участвуют в люминесценции. Однако при повышении температуры кристалла до  $77^\circ \text{K}$  в спектре люминесценции нафталина появляется еще одна полоса с частотой  $31623 \text{ см}^{-1}$ , которая поляризована по  $b$ -направлению. Положение этой полосы совпадает с полосой, наблюдаемой в  $b$ -компоненте спектра поглощения. Такое изменение спектра люминесценции легко понять, если учесть, что при температуре  $77^\circ \text{K}$  значение  $kT$  ( $54 \text{ см}^{-1}$ ) только в 2,7 раза меньше  $E_b(Q) - E_0$ , а вероятность переходов в основное состояние с уровня  $E_b(Q)$  в 160 раз больше вероятности перехода с уровня  $E_a(Q)$ .

На рис. 10 представлены микрофотограммы спектров люминесценции, полученные в работе Шпака и Шеки<sup>84</sup>. Рис. 10, а изображает люминесценцию кристалла нафталина, содержащую малую примесь  $\beta$ -метилнафта-

лина, при  $20,4^\circ \text{ K}$ . Хорошо видна полоса люминесценции с максимумом  $31060 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая свечению примеси. На рис. 10, б изображены микрофотограммы люминесценции очень чистого кристалла нафталина при температурах  $20,4$  и  $77^\circ \text{ K}$ . Измерения проводились без учета поляризации. Примесная полоса люминесценции почти не заметна. При  $20,4^\circ \text{ K}$  имеется эскитонная полоса люминесценции  $31480 \text{ см}^{-1}$ , а при  $77^\circ \text{ K}$  две

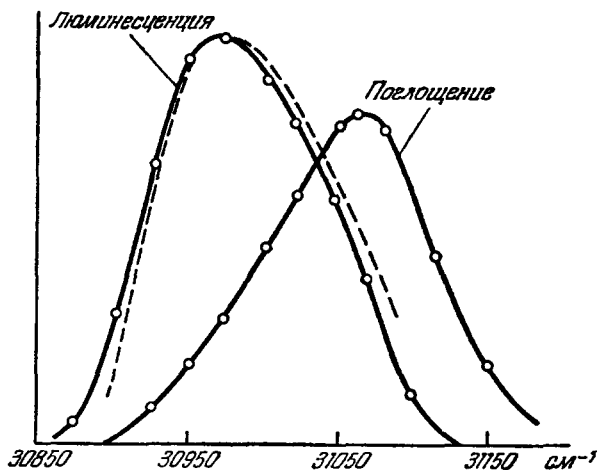


Рис. 11. Спектр поглощения и люминесценции монокристалла нафталина при  $100^\circ \text{ K}$ , соответствующий переходам между возбужденным электронным состоянием и колебательным уровнем частоты  $512 \text{ см}^{-1}$  в основном состоянии молекулы.

молекулярному колебанию  $512 \text{ см}^{-1}$ . Как и следовало ожидать, эта электронно-колебательная полоса неполяризована. Ее ширина около  $200 \text{ см}^{-1}$ . На рис. 11, заимствованном из работы Броуде, Шпака и Шеки<sup>85</sup>, сплошными кривыми изображены контуры такой электронно-колебательной полосы люминесценции и полосы поглощения, соответствующей обратным переходам с колебательных подуровней основного состояния в электронную зону\*).

Связь электронных переходов с фононами в кристалле нафталина слабая, поэтому в первом приближении можно пренебречь расширением полос за счет взаимодействия с фононами. В этом приближении форма полосы поглощения должна определяться кривой

$$F_{\text{полг}}(E) = \varrho(E - E_0) W(E, \Omega) \exp\left(-\frac{\hbar\Omega}{kT}\right), \quad (8,6)$$

где  $\varrho(E - E_0)$  — плотность распределения подуровней с энергией  $E$  в эскитонной зоне,  $W(E, \Omega)$  — вероятность дипольного перехода между подуровнями эскитонной зоны и колебательным состоянием  $\Omega$ . Если допустить, что вероятность безызлучательных переходов энергии возбуждения в тепло со всех подуровней эскитонной зоны одинакова, то форма полосы люминесценции должна выражаться кривой

$$F_{\text{люм}}(E) = AF_{\text{полг}}(E) \exp\left(-\frac{E - E_0}{kT}\right). \quad (8,7)$$

\*) В кристалле нафталина эскитонные зоны обеих компонент резонансного расщепления частично перекрываются<sup>85</sup>, поэтому в действительности переходы происходят между подуровнями такой сложной зоны и колебательными подуровнями основного состояния.

эскитонные полосы люминесценции, соответствующие резонансному дублету полос в спектре поглощения. Эскитонный характер этих полос люминесценции подтверждается при исследовании их поляризации (рис. 10, в). На рис. 10, б и в также видна широкая неполяризованная полоса люминесценции с максимумом около  $30970 \text{ см}^{-1}$ . Эта полоса соответствует переходу с подуровней эскитонной зоны на колебательные подуровни основного состояния, соответствующие хорошо известному из комбинационного рассеяния полностью симметричному внутри-

На рис. 11 пунктирная кривая изображает функцию  $F_{\text{люм}}(E)$ , полученную с помощью (8,7) из кривой поглощения  $F_{\text{погл}}(E)$ .

Итак, исследуя поляризацию и изменение с температурой интенсивности полос люминесценции достаточно чистых монокристаллов и сравнивая их со спектром поглощения, можно в ряде случаев однозначно установить их природу. Резко поляризованные полосы люминесценции, поляризация и положение которых совпадают с поляризацией и положением компонент резонансных дублетов в спектре поглощения, относятся к переходам из экситонных зон непосредственно в основное состояние. При низких температурах в спектре люминесценции наблюдается только длинноволновая компонента дублета. Переходам из экситонных зон на колебательные подуровни основного состояния в спектре люминесценции соответствуют сравнительно широкие, размытые и неполяризованные полосы. Их ширина существенно возрастает с температурой. Они легко отличаются от полос люминесценции примесей и локальных возбуждений, сравнительно узких, их ширины мало изменяются с температурой.

Указанные выше особенности различных полос спектра люминесценции хорошо подтверждаются и при исследовании спектра люминесценции кристалла антрацена. Обычно наблюдаемая при низких температурах люминесценция антрацена связана, как показали Прихотько и Фуголь<sup>86</sup>, с высвечиванием примесей. Люминесценция очень чистого антрацена при 4,2° К исследовалась в работе Александра и др.<sup>87</sup> Наиболее полные исследования поляризованной люминесценции антрацена при температурах 20,4, 77 и 290° К проведены в работе Шпака и Шеремета<sup>88</sup>. Основные результаты, полученные при этих исследованиях, сводятся к следующему. Показано, что при температуре 20,4° К спектр люминесценции очень чистых кристаллов антрацена в  $b$ -компоненте начинается широкой интенсивной полосой (ширина  $\sim 60 \text{ см}^{-1}$ ) с максимумом в области частоты  $25055 \text{ см}^{-1}$ . Поляризация и положение коротковолнового крыла этой полосы совпадают с положением и поляризацией полосы в  $b$ -компоненте спектра поглощения. В длинноволновую сторону от первой полосы люминесценции расположены широкие полосы люминесценции, которые, по-видимому, соответствуют переходам с уровней экситонной полосы на колебательные подуровни основного состояния, относящиеся к полносимметричным внутримолекулярным колебаниям 394, 1167, 1262, 1402, 1558 и  $1644 \text{ см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния. Эти же полосы наблюдаются в  $a$ -компоненте спектра люминесценции.

При температуре 77° К, кроме указанных выше полос, в  $a$ -компоненте спектра появляется полоса люминесценции в области частот  $25200 \text{ см}^{-1}$ . Коротковолновой край этой полосы доходит до частоты  $25300 \text{ см}^{-1}$  и частично перекрывается с полосой поглощения, соответствующей компоненте резонансного дублета (с максимумом  $25432 \text{ см}^{-1}$ ). В  $b$ -компоненте спектра эта полоса люминесценции отсутствует.

Ширина полос люминесценции, относящихся к переходам с подуровней экситонных зон в основное состояние, обусловлена взаимодействием электронных переходов с колебаниями решетки. В результате этих взаимодействий делаются разрешенными переходы с разных подуровней экситонной зоны, при условии  $\mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{Q}$ . В антрацене экситонные полосы шире, чем в нафталине и бензоле. Это связано со значительным взаимодействием электронного возбуждения (большая сила осциллятора; см. табл. III) с колебаниями решетки кристалла. О сравнительно большом взаимодействии электронного возбуждения с колебаниями решетки свидетельствует и значительное уширение полос люминесценции при повышении температуры (до  $500 \text{ см}^{-1}$  при 290° К) и лишь частичное перекрывание экситонных полос люминесценции и поглощения.

## 9. ЭКСИТОНЫ В КРИСТАЛЛАХ МАЛОЙ ТОЛЩИНЫ

При исследовании поглощения света сильно поглощающими кристаллами (антрацен и др.) приходится использовать монокристаллы толщиной в несколько десятых микрона. Изложенная выше теория относилась к кристаллам достаточно больших размеров. В этом разделе на простой модели мы постараемся выяснить особенности взаимодействия со светом кристаллов малой толщины (см. <sup>90</sup>).

Рассмотрим кубический кристалл с постоянной решетки  $a$ , с одной изотропной молекулой в элементарной ячейке, безгранично простирающийся в направлении осей  $x$  и  $y$  и состоящий из  $N_3$  молекулярных слоев в направлении  $z$ . Исследуем возможные значения энергии экситонных состояний такого кристалла, предполагая, что молекулы жестко закреплены в узлах решетки  $\mathbf{m} = \sum m_i \mathbf{a}_i$ , где  $m_i$  — целые числа.

В пленках большой площади выбор граничных условий в плоскости  $xy$  не играет существенной роли. Поэтому можно принять условия циклическости с большими периодами  $N_1 \mathbf{a}_1$  и  $N_2 \mathbf{a}_2$ , где  $N_1, N_2 \gg N_3$ . Граничные условия вдоль оси  $z$  сводятся к требованию отсутствия молекул при значениях  $m_3 \leq 0$  и  $m_3 \geq N_3 + 1$ . Будем предполагать, что при этих значениях  $m_3$  равны нулю и волновые функции экситонных состояний кристалла. Общее число молекул в кристалле  $N = N_1 N_2 N_3$ .

Пусть  $\Delta \epsilon$ ,  $\varphi_0$ ,  $\varphi_f$  — соответственно энергии возбуждения и волновые функции основного и возбужденных состояний изолированной молекулы. Тогда в гайтлер-лондоновском приближении оператор энергии кристалла в представлении вторичного квантования (см., например, <sup>91</sup>) имеет вид

$$\Delta H = (\Delta \epsilon + D) \sum_{\mathbf{m}} B_{\mathbf{m}}^{\dagger} B_{\mathbf{m}} + \sum'_{\mathbf{m}, \mathbf{m}'} B_{\mathbf{m}}^{\dagger} B_{\mathbf{m}'} M_{\mathbf{m} \mathbf{m}'}, \quad (9,1)$$

где  $D$  и  $M_{\mathbf{m} \mathbf{m}'}$  определены соответственно (1,9) и (1,11),  $B_{\mathbf{m}}^{\dagger}$  и  $B_{\mathbf{m}}$  — операторы рождения и уничтожения возбуждения типа  $f$  в молекуле  $\mathbf{m}$ . Эти операторы удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$B_{\mathbf{m}} B_{\mathbf{m}}^{\dagger} - B_{\mathbf{m}}^{\dagger} B_{\mathbf{m}} = \delta_{\mathbf{m} \mathbf{m}'}. \quad (9,2)$$

Диагонализация оператора энергии (9,1) осуществляется переходом от операторов  $B_{\mathbf{m}}$  к новым операторам  $A(\mathbf{k})$  с помощью унитарного преобразования

$$B_{\mathbf{m}} = \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}) u_{\mathbf{m}}(\mathbf{k}), \quad (9,3)$$

где

$$u_{\mathbf{m}}(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{2}{N}} \sin(k_3 m_3 a) \exp \{i(k_1 m_1 + k_2 m_2) a\}$$

— полная ортонормированная,

$$\sum_{\mathbf{m}} u_{\mathbf{m}}^*(\mathbf{k}') u_{\mathbf{m}}(\mathbf{k}) = \delta_{\mathbf{k} \mathbf{k}'},$$

система функций, удовлетворяющая указанным выше граничным условиям при значениях

$$k_i = \frac{2\pi}{N_i a} v_i, \quad -\frac{N_i}{2} < v_i \leq \frac{N_i}{2}, \quad N_i \gg 1, \quad i = 1, 2; \\ k_3 = \frac{\pi v_3}{a(N_3 + 1)}, \quad v_3 = 1, 2, \dots, N_3. \quad (9,4)$$

Новые операторы удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$A(\mathbf{k}') A^{\dagger}(\mathbf{k}) - A^{\dagger}(\mathbf{k}) A(\mathbf{k}') = \delta_{\mathbf{k} \mathbf{k}'}.$$



Операторы  $A^\dagger(\mathbf{k})$  являются операторами рождения экситонных состояний, а операторы  $A(\mathbf{k})$  уничтожают соответствующие экситонные состояния.

Подставляя (9,3) в (9,1), получаем оператор энергии возбуждения кристалла

$$\Delta H = \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) A^\dagger(\mathbf{k}) A(\mathbf{k}), \quad (9,5)$$

$$E(\mathbf{k}) = \Delta\epsilon + D + L(\mathbf{k}), \quad (9,6)$$

где

$$L(\mathbf{k}) = \sum'_m u_n(\mathbf{k}) M_{nm} u_m(\mathbf{k}).$$

Оператор энергии возбуждения (9,5) диагонален относительно операторов  $\hat{N}(\mathbf{k}) \equiv A^\dagger(\mathbf{k}) A(\mathbf{k})$  чисел заполнения экситонных состояний. Собственные функции (9,5) можно записать в виде  $|\dots N(\mathbf{k})\dots\rangle$ , где квантовые числа  $N(\mathbf{k}) = 0, 1, 2, \dots$  указывают число экситонных состояний каждого типа. Состояния кристалла с одним экситонным возбуждением, соответствующим определенному значению  $\mathbf{k}$ , характеризуются энергией возбуждения (9,6). Совокупность возбуждений (9,6), соответствующих всем значениям  $\mathbf{k}$ , удовлетворяющим условиям (9,4), образует зону экситонных состояний. При фиксированных значениях  $k_1$  и  $k_2$  энергия возбуждения (9,6) принимает  $N_3$  дискретных значения.

Взаимодействие кристалла с поперечным электромагнитным полем частоты  $\omega$  в дипольном приближении описывается оператором

$$H_{вз} = - \sum_{\mathbf{m}} \mathcal{E}(\mathbf{m}) \mathbf{d}(\mathbf{m}) = \omega e^{-i\omega t} + \omega^* e^{i\omega t}, \quad (9,7)$$

где  $\mathcal{E}(\mathbf{m})$  — значение напряженности электрического поля в  $m$ -м узле решетки,  $\mathbf{d}(\mathbf{m})$  — оператор дипольного момента молекулы. Если  $\mathcal{E}(\mathbf{m})$  соответствует внешнему полю плоской электромагнитной волны, падающей перпендикулярно на поверхность кристаллической пленки, и если толщина пленки такова ( $N_3 > 100$ ), что еще можно говорить о макроскопических понятиях показателя преломления и коэффициента поглощения, то внутри пленки при слабом поглощении

$$\mathcal{E}(\mathbf{m}) = 2\mathcal{E}_0 \sin(Qm_3a - \omega t), \quad (9,8)$$

где  $Q = \frac{\omega}{c} n$ ,  $\omega$  — частота света,  $n$  — показатель преломления.

В представлении чисел заполнения оператор дипольного момента молекулы

$$\mathbf{d}(\mathbf{m}) = \langle \varphi_f | e\mathbf{r} | \varphi_0 \rangle (B_{\mathbf{m}}^\dagger + B_{\mathbf{m}}). \quad (9,9)$$

Подставляя это выражение и (9,8) в (9,7) и используя каноническое преобразование (9,3), получим значение  $\omega$  в операторе (9,7) в представлении чисел заполнения экситонных состояний

$$\omega = \mathcal{E}_0 \langle \varphi_f | e\mathbf{r} | \varphi_0 \rangle \sqrt{\frac{N}{2}} \sum_{\mathbf{k}} (A_f^\dagger(\mathbf{k}) + A_f(\mathbf{k})) \delta_{k_1 0} \delta_{k_2 0} \Delta(k_3 - Q), \quad (9,10)$$

где

$$\Delta(x - y) \approx \frac{\cos \left\{ \frac{1}{2} (N_3 + 1) (x - y) a \right\} \sin \left\{ \frac{1}{2} N_3 (x - y) a \right\}}{N_3 \sin \left\{ \frac{1}{2} (x - y) a \right\}}. \quad (9,11)$$

Функция  $\Delta(x - y)$  равна единице при  $x = y$  и обращается в нуль при  $|x - y| = \frac{\pi}{(N_3+1)a}, \frac{2\pi}{N_3a}$ . При  $N_3 \rightarrow \infty$  эта функция сводится к символу Кронекера  $\delta_{xy}$ .

Из (9,10) следует, что при фиксированных частоте и направлении волнового вектора световая волна взаимодействует только с экситонами, характеризующимися значениями  $k_1 = k_2 = 0$  и

$$k_3 \equiv \frac{\pi v_3}{a(N_3+1)} \approx Q = \frac{\omega}{c} n. \quad (9,12)$$

В общем случае из-за дискретности  $k_3$  при фиксированных значениях  $N_3$  и  $Q$  равенство (9,12) не выполняется. Например, для излучения с частотой  $25100 \text{ см}^{-1}$  при  $n = 4,5$  это равенство выполняется при  $v_3 = 1$  только для толщин кристалла \*)  $L_0 \equiv (N_3 + 1)a = 0,044 \text{ мк}$ . При небольшом отклонении толщины кристалла от этого значения величины  $w$  резко уменьшается. Когда толщина кристалла достигает значений, кратных  $L_0$ , то  $w$  снова принимает максимальное значение. Действительно, если  $a(N_3 + 1) = v_3 L_0$  ( $v_3 = 2, 3, \dots$ ), то равенство (9,12) снова выполняется. При больших толщинах кристалла шаг дискретности между соседними допустимыми значениями  $k_3$  уменьшается и равенство (9,12) практически выполняется при любой толщине кристалла.

Для исследования объемных свойств кристалла достаточно знать его комплексную поляризуемость. Для определения поляризуемости надо вычислить среднее значение удельного электрического момента, возникающего под действием внешней волны. Если  $|0\rangle$  — волновая функция кристалла без экситонов, то волновая функция кристалла при наличии волны (9,7) с частотой, близкой к частоте  $\Omega(k_3) = \frac{E(k_3)}{\hbar}$  экситонных возбуждений, в первом порядке по возмущению имеет вид

$$\psi = |0\rangle + \sum_{k_3} \frac{w e^{-i\omega t}}{\hbar \left[ \Omega(k_3) - \omega - \frac{i}{2} \gamma(k_3) \right]} A^\dagger(k_3) |0\rangle, \quad (9,13)$$

где  $\hbar\gamma$  — ширина экситонного состояния, обусловленная взаимодействием экситонов с фононами.

Если  $v$  — объем элементарной ячейки кристалла, то среднее значение в состоянии  $\psi$  вектора поляризации единицы объема кристалла в месте, занимаемом узлом  $\mathbf{m}$ , определяется равенством

$$\mathbf{P}(\mathbf{m}) = \frac{1}{v} \langle \psi | \mathbf{d}(\mathbf{m}) | \psi \rangle.$$

Подставляя в это выражение значения (9,9), (9,10) и (9,3) и выделяя комплексную поляризуемость  $\alpha(\omega)$ , получим (при  $k_3 \approx Q$  и  $\Omega(k_3) = \omega$ )

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{v\hbar} \frac{\langle \psi_f | e\mathbf{r} | \psi_0 \rangle^2 \Delta(k_3 - Q)}{\Omega(k_3) - \omega - \frac{i}{2} \gamma(k_3)}.$$

Если  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость, обусловленная всеми другими электронными состояниями кристалла, то из уравнений Максвелла следует, что показатель преломления и коэффициент поглощения  $\eta$  монохроматической волны частоты  $\omega$  определяются равенством

$$(n + i\eta)^2 = \epsilon_0 + 4\pi\alpha(\omega),$$

\*) Строго говоря, при фиксированном значении  $N_3$  толщина кристалла  $l = (N_3 - 1)a$ . Следовательно,  $L_0 = (N_3 + 1)a = l + 2a$ .

из которого следует

$$n^2 = \frac{1}{2} (\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1), \quad \eta^2 = \frac{1}{2} (\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1),$$

где

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0 + \frac{\frac{4\pi}{\hbar v} \langle \varphi_f | e\mathbf{r} | \varphi_0 \rangle^2 [\Omega(k_3 - \omega)] \Delta(k_3 - Q)}{[\Omega(k_3) - \omega]^2 + \frac{1}{4} \gamma^2(k_3)},$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\frac{2\pi\gamma(k_3)}{\hbar v} \langle \varphi_f | e\mathbf{r} | \varphi_0 \rangle^2 \Delta(k_3 - Q)}{[\Omega(k_3) - \omega]^2 + \frac{1}{4} \gamma^2(k_3)}.$$

Предположим, что для некоторого значения  $k_3^0 = \frac{\pi v_3^0}{a(N_3 + 1)}$  выполняются одновременно два равенства

$$\omega = \Omega(k_3^0), \quad k_3^0 = \frac{\omega}{c} n. \quad (9,14)$$

Тогда в суммах (9,13) существенный вклад дают только слагаемые  $k_3 = k_3^0$ , для которых  $\Delta(k_3^0 - Q) \approx 1$ . При  $\omega = \Omega(k_3^0)$  мнимая часть диэлектрической проницаемости и коэффициент поглощения достигают значений

$$\eta_{\max}^2 = \frac{1}{2} (\sqrt{\varepsilon^2 + \Gamma^2} - \varepsilon), \quad (\varepsilon_2)_{\max} = \frac{8\pi \langle \varphi_f | e\mathbf{r} | \varphi_0 \rangle^2}{\hbar v \gamma(k_3)} \equiv \Gamma. \quad (9,15)$$

При этом значении показатель преломления  $n$ , входящий в (9,14), определяется равенством

$$n^2 = \frac{1}{2} (\sqrt{\varepsilon^2 + \Gamma^2} + \varepsilon), \quad (9,16)$$

а значение  $\varepsilon \approx \varepsilon_0$ . Коэффициент преломления достигает максимального значения, если одновременно выполняются два условия

$$|\Omega(k_3^0) - \omega| = \frac{1}{2} \gamma(k_3^0), \quad k_3^0 = \frac{\omega}{c} n_{\max}. \quad (9,17)$$

В этом случае

$$(\varepsilon_1)_{\max} = \varepsilon + \frac{1}{2} \Gamma, \quad \varepsilon_2 \approx \frac{1}{2} \Gamma,$$

$$n_{\max}^2 = \frac{1}{2} \left( \sqrt{\varepsilon^2 + \varepsilon \Gamma + \frac{1}{2} \Gamma^2} + \varepsilon + \frac{1}{2} \Gamma \right),$$

где  $\Gamma$  определено в (9,15).

Вообще говоря, условия (9,14) и (9,17) выполняются при разных толщинах кристалла. При небольших значениях  $\gamma(k_3^0)$  показатель преломления, определяемый условиями (9,14) и (9,16), мало отличается от  $n_{\max}$ , поэтому более существенными являются условия (9,14).

Подставляя в (9,14) значение  $k_3^0$ , можно убедиться, что эти условия выполняются, когда толщина кристалла достигает значений

$$L \equiv a(N_3 + 1) = \frac{\pi c v_3}{\omega n}, \quad v_3 = 1, 2, 3, \dots \quad (9,18)$$

Предположим, что равенство выполняется при

$$L_0 = \frac{\pi c v_3^0}{\omega n}. \quad (9,19)$$

Тогда равенства (9,18) и (9,14) выполняются и при толщинах кристалла, кратных  $L_0$  (если  $n = \text{const}$ ).

Приведенные выше результаты относились к случаю слабого поглощения, когда можно пренебречь убыванием амплитуды световой волны при ее прохождении через кристалл. Учет убывания амплитуды световой волны приведет к тому, что волновой вектор волны внутри кристалла не будет иметь определенного значения. Величина неопределенности порядка  $\frac{\omega}{c} \eta$ , где  $\eta$  — коэффициент поглощения. В связи с этим условия (9,14) могут выполняться с точностью до  $\frac{\omega}{c} \eta$ . Для проявления дискретности по значениям  $k_3$  необходимо выполнение неравенства

$$\Delta k_3 \equiv \frac{\pi}{(N_3 + 1)a} > \frac{\omega}{c} \eta. \quad (9,20)$$

Для проявления резонансов по энергии необходимо, чтобы расстояние между уровнями экситонных состояний, относящихся к разным значениям  $k_3$ , превышало соответствующее значение  $\gamma$ . По порядку величины такое расстояние равно  $\frac{\Delta L}{N_3}$ , где  $\Delta L$  — ширина экситонной зоны толстого кристалла. Следовательно, должно выполняться неравенство

$$\frac{\Delta L}{N_3} > \gamma. \quad (9,21)$$

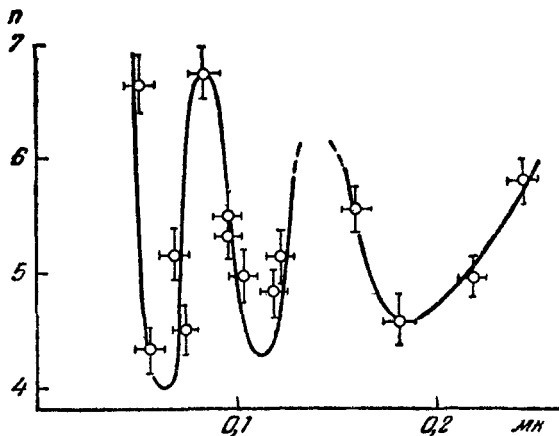


Рис. 12. Зависимость показателя преломления от толщины монокристалла для света частоты  $25108 \text{ см}^{-1}$ , поляризованного вдоль моноклинной оси кристалла.

Выполнению неравенств (9,20) и (9,21) благоприятствуют малые значения  $N_3$ . Однако при очень малых значениях  $N_3$  сглаживается острый максимум функции (9,11), определяющей резонанс по волновым числам, и нарушается представление о макроскопических понятиях для  $n$  и  $\eta$ . При низких температурах (малые  $\gamma$ ) можно надеяться наблюдать изменения значений  $n$  и  $\eta$  при изменении толщин кристаллов в области экситонных полос с  $\Delta L \sim 10^3 \text{ см}^{-1}$  для кристаллов, содержащих несколько сотен молекулярных слоев.

Осцилляции значений  $n$  и  $\eta$  при изменении толщины кристалла наблюдались в опытах Бродина<sup>47, 48</sup> при исследовании прохождения света, поляризованного вдоль моноклинной оси, в тонких пленках кристаллов антрацена при температуре  $20,4^\circ \text{ К}$  и частоте  $25108 \text{ см}^{-1}$ . На рис. 12 и 13 приведены полученные Бродиным результаты измерений при изменении толщины кристаллов от 0,07 до 0,3 мк, что соответствует изменению  $N_3$  от 74 до 300.

В антрацене ширина экситонной зоны  $\sim 10^3 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому расстояние между подуровнями экситонной зоны по порядку величины равно  $3 \text{ см}^{-1}$ .

Следовательно, при низких температурах неравенство (9,21) выполняется. При  $a(N_3 + 1) = 0,1 \text{ мк}$  измеренное значение  $\eta = 0,96$ , поэтому  $\frac{\omega}{c} \eta = 1,5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$  и при толщинах кристалла, меньших 0,3 мк, неравенство (9,20) еще выполняется.

Максимальные значения коэффициента поглощения наблюдались Бродиным (рис. 12) при толщинах кристаллов 0,105; 0,168; 0,223 мк. Поэтому можно считать, что значение  $L_0$  в (9,19) равно  $\sim 0,059$  мк. Этому значению  $L_0$  согласно (9,19) могут соответствовать значения  $n = 3,38$  при  $\nu_3 = 1$  или  $n = 6,76$  при  $\nu_3 = 2$ . В опытах Бродина показатель преломления достигал значения  $\sim 6,8$ . Таким образом, второй вариант значений  $n = 6,76$  и  $\nu_3 = 2$  удовлетворительно согласуется с экспериментом.

Итак, из-за дискретности значений энергии и волновых векторов экситонных состояний в кристаллах малой толщины в некотором интервале изменения толщины при низкой температуре коэффициенты  $n$  и  $\eta$  не являются полными характеристиками вещества, так как они зависят от толщины кристалла. При повышении температуры кристалла неравенство (9,21) перестает выполняться и дискретная структура значений энергии и волнового вектора в экситонных зонах не имеет практического значения.

#### 10. О ФОРМЕ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ ЛОКАЛИЗОВАННЫМИ ВОЗБУЖДЕНИЯМИ

В разделе 8 при обсуждении рис. 11 было указано, что при низких температурах ширина полос поглощения, соответствующих переходам из колебательных подуровней основного состояния в экситонную зону, определяется в основном шириной этой зоны. Ширина полос люминесценции, относящихся к обратным переходам, зависит еще от вероятностей заполнения отдельных подуровней экситонной полосы. В случае локализованных возбуждений и возбуждений примесных молекул как ширины полос поглощения, так и ширины полос люминесценции существенно зависят от взаимодействия электронного возбуждения с колебаниями решетки. Эти взаимодействия, как правило, значительно больше, чем взаимодействия экситонных состояний с колебаниями решетки. Происходит это потому, что при переходе в возбужденное состояние локального (примесного) центра возникает значительная тенденция к местному искажению решетки. В экситонном же состоянии возбуждение распределено по значительной области кристалла, поэтому локальное искажение решетки будет малым.

Рассмотрим простейшую теорию, позволяющую определить форму полос поглощения и люминесценции примесных молекул (или локализованных возбуждений) и их зависимость от температуры \*).

\*) Такая теория развивалась в работах Давыдова <sup>92, 93</sup>, Давыдова и Лубченко <sup>94</sup>, Лубченко <sup>95-98</sup>, Ратнера и Зильбермана <sup>99</sup>.

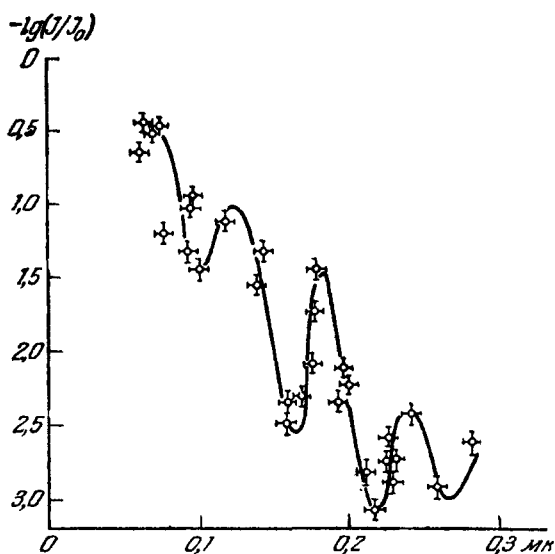


Рис. 13. Зависимость коэффициента поглощения от толщины монокристалла для света частоты  $25\,108\text{ см}^{-1}$ , поляризованного вдоль моноклинной оси кристалла.

Предположим, что концентрация примесных центров столь мала, что можно пренебречь их взаимным влиянием. Тогда можно исследовать систему, состоящую из одной молекулы и кристалла. Оператор энергии такой системы запишем в виде

$$H = H_{\text{кр}}(R) + H_{\text{мол}}(r) + V(r, R), \quad (10,1)$$

где  $R$  — совокупность всех степеней свободы решетки,  $r$  — совокупность внутренних степеней свободы примесной молекулы,  $V(r, R)$  — оператор взаимодействия между молекулой и кристаллом. В адиабатическом приближении энергетические состояния системы определяются уравнением

$$(\varepsilon_l + V_l(R) + H_{\text{кр}}(R) - E) \Phi(R) = 0, \quad (10,2)$$

где

$$V_l(R) = \int \psi_l^* V(r, R) \psi_l d\tau, \quad (10,3)$$

$\psi_l$  и  $\varepsilon_l$  — собственные функции и собственные значения оператора  $H_{\text{мол}}$  энергии примесной молекулы или молекулы кристалла, если это состояние не приводит к возникновению экситонов. Для определенности далее мы будем говорить только о молекуле примеси.

Пусть  $U(R)$  — потенциальная энергия кристалла без примесной молекулы, а  $R_0$  — совокупность равновесных положений молекул в этой решетке, соответствующих минимуму  $U(R)$ . Тогда для малых отклонений от этих равновесных значений можно написать

$$W_l(R) \equiv V_l(R) + U(R) = W_l(R_0) + V_l^{(1)}(R - R_0) + \frac{1}{2} W_l^{(2)}(R - R_0)^2. \quad (10,4)$$

Введем нормальные координаты  $\xi_s$ , такие, чтобы

$$\frac{1}{2} W_l^{(2)}(R - R_0)^2 = \frac{\hbar}{2} \sum_s \omega_{sl} \left( \xi_s^2 - \frac{\partial^2}{\partial \xi_s^2} \right), \quad (10,5)$$

где  $\omega_{sl}$  — частоты колебаний решетки системы, в которой примесная молекула находится в  $l$ -м электронном состоянии. Суммирование выполняется по всем возможным колебаниям решетки. При этом второе слагаемое в (10,4) выражается через нормальные координаты  $\xi_s$  с помощью равенства

$$(R - R_0) V_l^{(1)} = \sum_s a_{sl} \xi_s. \quad (10,6)$$

Подставляя (10,4) — (10,6) в (10,2), находим уравнение

$$\left\{ \frac{\hbar}{2} \sum_s \omega_{sl} \left[ -\frac{\partial^2}{\partial \xi_s^2} + (\xi_s - \xi_{sl})^2 \right] - e \right\} \Phi^l(\xi) = 0, \quad (10,7)$$

где величины

$$\xi_{sl} = -\frac{a_{sl}}{\hbar \omega_{sl}} \quad (10,8)$$

определяют смещения положений равновесия молекул решетки, когда к ним добавляется примесная молекула, находящаяся в  $l$ -м квантовом состоянии,

$$e = E_l - \left\{ \varepsilon_l + W_l(R_0) + \frac{\hbar}{2} \sum_s \omega_{sl} \xi_{sl}^2 \right\},$$

$E$  — полная энергия системы.

Уравнение (10,7) разбивается на совокупность независимых уравнений Шрёдингера для гармонических осцилляторов. Поэтому его решение

можно написать сразу:

$$\Phi_{\{n_s\}}^l(\xi) = \prod_s \varphi_{n_s}(\xi_s - \xi_{sl}), \quad (10,9)$$

где  $\{n_s\} \equiv \dots n_s, n_s' \dots$  — совокупности квантовых чисел осцилляторов, определяющих колебательное состояние молекул решетки, содержащей примесную молекулу в  $l$ -м электронном состоянии. При этом полная энергия системы равна

$$E_{l\{n_s\}} = \hbar \sum_s \omega_{sl} \left( n_s + \frac{1}{2} \right) + \varepsilon_l + W_l(R_0) - \frac{\hbar}{2} \sum_s \omega_{sl} \xi_{sl}^2, \quad (10,10)$$

а соответствующая волновая функция

$$\Psi_{l\{n_s\}}(r, \xi) = \psi_l(r) \Phi_{\{n_s\}}^l(\xi). \quad (10,11)$$

Нас будут интересовать изменения энергии системы при переходе примесной молекулы из основного состояния  $l = 0$  в  $l$ -е возбужденное состояние. Если такой переход осуществляется без изменения квантовых чисел колебаний решетки (бесфононовый электронный переход), то изменение энергии системы равно

$$E_{l\{n_s\}} - E_{0\{n_s\}} \equiv \hbar \Omega_{l0}^n = \hbar \Omega_l + \sum_s (\omega_{sl} - \omega_{s0}) n_s, \quad (10,12)$$

где

$$\hbar \Omega_l \equiv \Delta \varepsilon_l + V_{ll}(R_0) - V_{00}(R_0) + \frac{\hbar}{2} \sum_s (\omega_{s0} \xi_{s0}^2 - \omega_{sl} \xi_{sl}^2). \quad (10,13)$$

При  $\omega_{s0} \neq \omega_{sl}$  изменение энергии системы при бесфононовом переходе зависит от чисел  $n_s$ , т. е. от состояний колебаний молекул в решетке.

Если оператор дипольного взаимодействия с электромагнитной волной, имеющей напряженность электрического поля  $\mathcal{E}_0$ , записать в виде

$$H' = -e r \mathcal{E}_0 (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}),$$

то можно вычислить в первом приближении теории возмущений (см. <sup>92, 93</sup>) электрический момент перехода и тензор комплексной поляризуемости примесной молекулы. Полагая, что координатные оси  $x, y, z$  направлены вдоль главных осей тензора поляризуемости  $\beta$ , имеем

$$\beta_{xx} = \frac{|d_{l0}^x|^2}{\hbar} \sum_{\{n_s'\}} \frac{\prod_s |M_{n_s n_s'}^{0l}|^2}{\Omega + \sum_s (n_s' - n_s) \omega_{s0} - \omega - i\gamma}, \quad (10,14)$$

где черта над суммой указывает усреднение по всем начальным состояниям  $\{n_s\}$  колебаний решетки,

$$\Omega \equiv \Omega_{l0}^{\bar{n}_s}, \quad (10,14a)$$

$\gamma$  характеризует ширину возбужденного уровня в свободной молекуле,

$$M_{n_s n_s'}^{0l} = \int \varphi_{n_s'}(\xi_s - \xi_{sl}) \varphi_{n_s}(\xi_s - \xi_{s0}) d\xi_s \quad (10,15)$$

— интеграл перекрывания осцилляторных волновых функций.

Используя значения (10,15) и вводя показатель преломления  $\mu$  и коэффициент поглощения  $\eta$  с помощью равенства

$$(\mu + i\eta)^2 = \varepsilon_0 + 4\pi\nu\beta,$$

получим (см. <sup>92, 93</sup>) для простейшего случая изотропного кристалла

$$\left. \begin{aligned} \mu^2 - \eta^2 &= \varepsilon_0 + \frac{4\pi\nu}{\hbar} |d_{l0}^x|^2 F(\omega), \\ \mu\eta &= \frac{2\pi\nu}{\hbar} |d_{l0}^x|^2 S(\omega), \end{aligned} \right\} \quad (10,16)$$

где  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая постоянная кристалла без примесной молекулы,  $\nu$  — число молекул примеси в единице объема кристалла,

$$S(\omega) = \operatorname{Re} \Lambda, \quad F(\omega) = \operatorname{Im} \Lambda, \quad (10,17)$$

$$\Lambda = \int_0^\infty \exp \{ i\zeta (\Omega - \omega + i\gamma) + g(\zeta) \} d\zeta, \quad (10,18)$$

$$g(\zeta) = \frac{1}{2} \sum_s \{ (\bar{n}_s + 1) e^{i\zeta\omega_s} + \bar{n}_s e^{-i\zeta\omega_s} - (2n_s + 1) \} (\xi_{s0} - \xi_{sl})^2, \quad (10,19)$$

$$\bar{n}_s = (e^{\frac{\hbar\omega_s}{kT}} - 1)^{-1}$$

— среднее число фононов типа  $s$  при температуре  $T$ .

При малых концентрациях примесей  $\nu \ll 1$  формулы (10,16) допускают значительное упрощение:

$$\left. \begin{aligned} \mu &= \mu_0 + DF(\omega), \\ \eta &= DS(\omega), \end{aligned} \right\} \quad (10,20)$$

где

$$\mu_0^2 = \varepsilon_0, \quad D = \frac{2\pi\nu |d_{l0}^x|^2}{\hbar\mu_0}.$$

Итак, вычисление  $\mu$  и  $\eta$  сводится к вычислению интеграла (10,18). Рассмотрим предельные случаи.

а) Случай «предельно слабого» взаимодействия, когда при возбуждении примесной молекулы равновесные положения молекул в решетке не меняются,  $(\xi_{s0} - \xi_{sl}) = 0$ . В этом случае  $g(\zeta) = 0$  и

$$\mu = \mu_0 - \frac{D(\omega - \Omega)}{(\Omega - \omega)^2 + \gamma^2}, \quad \eta = \frac{\gamma D}{(\Omega - \omega)^2 + \gamma^2}.$$

Следовательно, кривые дисперсии и коэффициента поглощения света в этом предельном случае совпадают по форме с соответствующими кривыми для свободных молекул. Происходит только смещение резонансной частоты. Это смещение равно

$$\Delta \equiv \Omega - \frac{\Delta\varepsilon_l}{\hbar} = \frac{V_{ll} - V_{00}}{\hbar} + \sum_s (\omega_{s0} - \omega_{sl}) \bar{n}_s.$$

При температурах, превышающих дебаевскую, т. е. когда  $kT > \hbar\omega_s$ , имеем

$$\hbar\Delta = (V_{ll} - V_{00}) + kT \sum_s \frac{\omega_{s0} - \omega_{sl}}{\omega_{s0}}.$$

б) Случай сильного взаимодействия. Пусть  $\omega_s \ll \omega_0$ , тогда функцию (10,19) для значений  $\zeta < \frac{1}{\omega_0}$  можно преобразовать к виду

$$g(\zeta) = i\zeta A - \zeta^2 B^2, \quad (10,21)$$

где

$$A \equiv \frac{1}{2} \sum_s \omega_s (\xi_{s0} - \xi_{sl})^2, \quad (10,22)$$

$$B^2 \equiv \frac{1}{2} \sum_s (2\bar{n}_s + 1) \omega_s^2 (\xi_{s0} - \xi_{sl})^2. \quad (10,23)$$

Если выполняется неравенство

$$B^2 > \omega_0^2 \gg \omega_s^2 \quad (10,24)$$



то взаимодействие электронного возбуждения с колебаниями решетки называют сильным. Чем выше температура, тем больше значения  $\bar{n}_s$  и  $B^2$  и тем лучше выполняется неравенство (10,24).

При условии (10,24) интеграл (10,18) приводится (см. <sup>93</sup>) к виду

$$\Lambda = \frac{\gamma \sqrt{\pi}}{2B} [1 - \Phi(z)] e^{z^2}, \quad (10,25)$$

где

$$z = \frac{\gamma - i[\Omega_r - \omega]}{2B}, \quad \Omega_r = \Omega - A$$

— резонансная частота,  $\Phi(z)$  — гауссова функция ошибок, определяемая интегралом

$$\begin{aligned} \Phi(z) &\equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy = \\ &= \begin{cases} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( z - \frac{z^3}{3} + \dots \right), & \text{если } z < 1, \\ 1 - \frac{e^{-z^2}}{z \sqrt{\pi}} \left( 1 - \frac{1}{2z^2} + \dots \right), & \text{если } z > 1. \end{cases} \end{aligned} \quad (10,26)$$

В области, близкой к резонансной частоте  $\left( \frac{|\Omega_r - \omega|}{2B} < 1 \right)$ , отделяя в (10,25) действительную и мнимую части и используя (10,20) и (10,17), получаем

$$\mu = \mu_0 + \frac{D}{B^2} (\Omega_r - \omega) \exp \left[ -\frac{\gamma^2 - (\Omega_r - \omega)^2}{4B^2} \right], \quad (10,27)$$

$$\eta = \frac{D}{B} \exp \left[ -\frac{\gamma^2 - (\Omega_r - \omega)^2}{4B^2} \right]. \quad (10,28)$$

В области, далекой от резонанса, имеем

$$\mu = \mu_0 + \frac{D(\Omega_r - \omega)}{(\Omega_r - \omega)^2 + \gamma^2}, \quad \eta = \frac{D\gamma}{(\Omega_r - \omega)^2 + \gamma^2}. \quad (10,29)$$

Итак, при выполнении неравенства (10,24) кривая поглощения вблизи резонансной частоты имеет форму кривой Гаусса (этот результат также был получен Пекаром <sup>100</sup>). При этом дисперсионная кривая определяется формулой (10,28), которая характеризует более резкое, чем это дает обычная дисперсионная кривая для свободных молекул, изменение показателя преломления при удалении от резонансной частоты.

При не очень малых значениях  $z$  надо учесть и кубический член в разложении (10,26). Тогда кривая поглощения (10,27), кроме линейного члена  $(\Omega_r - \omega)$ , будет содержать и кубический член. Вследствие этого кривые поглощения и дисперсии становятся асимметричными относительно резонансной частоты, т. е. в красную сторону они изменяются быстрее, чем в фиолетовую:

$$\mu = \mu_0 + \frac{D}{B^2} (\Omega - \omega) \left[ 1 - \frac{(\Omega_r - \omega)^2}{12B^2} \right] \exp \left[ -\frac{\gamma^2 - (\Omega_r - \omega)^2}{4B^2} \right]$$

Наконец, далеко от резонансной частоты, когда  $z > 1$ , кривые  $\mu$  и  $\eta$  переходят в обычные дисперсионные формулы (10,29).

Экспериментальные исследования (при комнатных температурах) кривых поглощения и дисперсии света локализованными центрами проводились Горбанем и Шипловским <sup>101, 102</sup>. На рис. 14, взятом из работ <sup>101, 102</sup>,

сплошной линией 1 указана экспериментальная кривая поглощения света в кристалле NaCl, в котором путем облучения рентгеновскими лучами созданы центры поглощения.

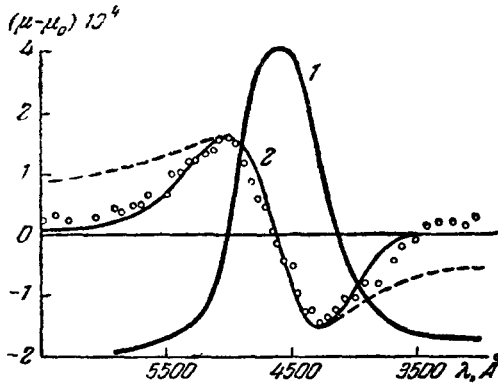


Рис. 14. Сплошная кривая 1 — экспериментальная кривая поглощения света в кристалле NaCl; сплошная кривая 2 — теоретическая дисперсионная кривая. Пунктирная кривая — обычная дисперсионная кривая для свободных молекул с очень большим затуханием. Крестики — экспериментальные измерения дисперсии.

Вершина этой кривой в согласии с теорией имеет гауссов характер. При удалении от резонанса наблюдается асимметрия: с красной стороны кривая спадает быстрее, чем с фиолетовой. Крестиками на рис. 14 указаны экспериментальные точки для измеренных значений показателя преломления. Сплошная кривая 2 построена по формуле (10,27); пунктирная кривая на рис. 14 соответствует обычной дисперсионной кривой для свободных молекул с очень большим затуханием. Из рис. 14 видно, что экспериментальные точки сравнительно хорошо ложатся на теоретическую кривую (10,27).

Экспериментальные исследования

кривых поглощения света примесными молекулами при комнатных температурах проводились и в работе Кизеля и Рубинова<sup>103</sup>, которые тоже отмечают, что формула (10,28) удовлетворительно согласуется с экспериментом.

в) Случай слабого взаимодействия. В случае низких температур неравенство (10,24) выполняется не для всех частот колебаний решетки. Для исследования этого случая представим функцию (10,19) в виде

$$g(\xi) = -g_0 + \sum_s (b_s e^{i\xi\omega_s} + c_s e^{-i\xi\omega_s}), \quad (10,30)$$

где

$$b_s = \frac{\bar{n}_s + 1}{2} (\xi_{s0} - \xi_{sl})^2, \quad c_s = \frac{\bar{n}_s}{2} (\xi_{s0} - \xi_{sl})^2, \quad g_0 = \sum (b_s + c_s). \quad (10,31)$$

Подставляя (10,30) в интеграл (10,18), преобразуем его к виду

$$\Lambda = e^{-g_0} \int_0^\infty \exp\{i\xi[\Omega - \omega + i\gamma]\} \sum_{n,m} I_{n,m}(\xi) d\xi, \quad (10,32)$$

где

$$I_{n,m}(\xi) \equiv \frac{1}{n!m!} \left( \sum_s b_s e^{i\xi\omega_s} \right)^n \left( \sum_s c_s e^{-i\xi\omega_s} \right)^m,$$

$n$  и  $m$  пробегают положительные целочисленные значения от нуля до  $\infty$ .

Пусть взаимодействие молекулярного возбуждения осуществляется только с такими колебаниями решетки (одна из оптических ветвей), для которых  $\omega_s \approx \omega_0$ ; тогда интеграл (10,32) легко вычисляется:

$$\Lambda = e^{-g_0} \sum_{n,m} \frac{b^n c^m}{n!m!} \frac{\{\gamma + i[\Omega + (n-m)\omega_0 - \omega]\}}{\{\Omega - \omega + (n-m)\omega_0\}^2 + \gamma^2}, \quad (10,33)$$

где  $b = \sum b_s$ ,  $c = \sum c_s$ ,  $\Omega$  определено (10,14а).

В предельном случае низких температур  $c \approx 0$ . Поэтому при суммировании по  $m$  в (10,33) сохранится только член с  $m=0$ , при этом

$$\Lambda \doteq e^{-g_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{b^n}{n!} \frac{\gamma + i [\Omega + n\omega_0 - \omega]}{[\Omega + n\omega_0 - \omega]^2 + \gamma^2}, \quad \text{если } T \approx 0. \quad (10,34)$$

Подставляя (10,33) или (10,34) в (10,17) и (10,20), можно определить зависимость показателя преломления и коэффициента поглощения от  $\omega$ . Полоса поглощения представляет совокупность эквидистантных полос, отстоящих от частоты  $\Omega$  на расстояниях  $(n-m)\omega_0$ . С изменением температуры положение частоты  $\Omega$  немного смещается, так как согласно (10,14а) и (10,12) значение  $\Omega$  зависит от  $\bar{n}_s$ . Одновременно изменяется и распределение интенсивностей полос, соответствующих разным  $n$  и  $m$ . Каждое слагаемое в (10,33) отвечает возбуждению примесной молекулы, при котором одновременно рождаются  $n$  и исчезают  $m$  фононов.

При очень низких температурах отношение максимумов двух последующих полос поглощения будет равно

$$\frac{b^n (n+1)!}{b^{n+1} n!} = \frac{n+1}{b}. \quad (10,35)$$

Если

$$b = \sum_s \frac{n_s + 1}{2} (\xi_{s0} - \xi_{sl})^2 < 1,$$

то каждый последующий максимум меньше предыдущего. Максимальное поглощение соответствует бесфононовому переходу, для которого

$$\Lambda_0 = \frac{\gamma + i(\Omega - \omega)}{(\Omega - \omega)^2 + \gamma^2} e^{-g_0}$$

и коэффициент поглощения

$$\eta(\omega) \approx \frac{\gamma D \exp(-g_0)}{(\Omega - \omega)^2 + \gamma^2}, \quad (10,36)$$

где

$$g_0 = \sum_s \left( \bar{n}_s + \frac{1}{2} \right) (\xi_{s0} - \xi_{sl})^2.$$

Следовательно, при возрастании температуры максимум бесфононового перехода уменьшается. При этом значения  $b$  увеличиваются, и когда  $b$  сделается большим единицы, согласно (10,35), последующие максимумы в нескольких первых полосах поглощения будут больше предыдущих. На рис. 15 показано качественное изменение интенсивности последовательных полос поглощения при переходе от  $b=4/5$  к  $b=4$ . При повышении температуры деформация спектра поглощения вследствие возрастания  $b$  дополняется наложением новых полос поглощения, относящихся к различным значениям  $m \neq 0$  в (10,33). При этом появятся полосы поглощения, расположенные слева от частоты  $\Omega$  бесфононового перехода, относящиеся к отрицательным значениям  $n-m$ . Вследствие роста значений  $b$  и  $c$  область, захватываемая полосами поглощения, расширяется, а интенсивность каждой полосы уменьшается из-за наличия множителя  $e^{-g_0}$ .

Рассмотренный выше случай взаимодействия с фононами только одной оптической ветви колебаний является идеализацией. Кроме фононов частоты  $\omega_0$ , могут рождаться и поглощаться фононы других частот. Системы полос, относящиеся к таким переходам, будут накладываться на картину, изображенную на рис. 15. Кроме того, из-за взаимодействия

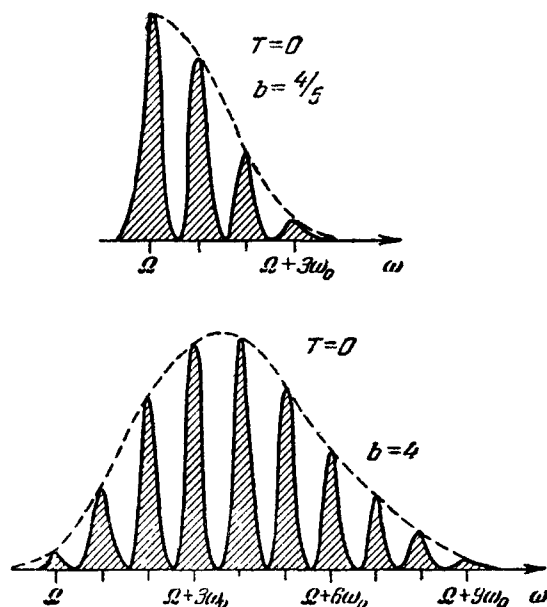


Рис. 15. Качественное изменение характера поглощения для разных значений параметра  $b$ , определяющего величину связи электронного возбуждения с колебаниями решетки.

с фононами акустических колебаний, частоты которых малы и, как правило, удовлетворяют неравенству (10,24), каждая из полос поглощения расширяется (это уже учтено на рис. 15) в соответствии с рассмотренным выше случаем сильного взаимодействия. Полуширины таких полос определяются значениями  $B_i$ , которые вычисляются с помощью формул (10,23), если при суммировании учитывать только акустические фононы.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Phys. Rev. **37**, 17 (1931); **37**, 1276 (1931); ЖЭТФ **6**, 647 (1936).
2. D. Fox and Sh. Yatsiv, Phys. Rev. **108**, 938 (1957).
3. А. С. Давыдов, ЖЭТФ **18**, 210 (1948).
4. А. С. Давыдов, Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Киев, 1951. Theory of Molecular Excitons, McGraw-Hill Book Company, 1962.
5. А. С. Давыдов, в сб. «Памяти С. П. Вавилова», М., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 197.
6. H. Winston, J. Chem. Phys. **19**, 156 (1951).
7. D. S. McClure, J. Chem. Phys. **22**, 1256 (1954).
8. L. E. Lyons, J. Chem. Phys. **23**, 1973 (1955).
9. D. P. Craig, J. Chem. Soc. 539, 2302 (1955).
10. D. P. Craig and P. C. Hobbins, J. Chem. Soc., 2309 (1955).
11. D. S. McClure, Solid State Phys. **8**, 1 (1959).
12. S. Tanaka, Progr. Theor. Phys., Suppl. **12**, 183 (1959).
13. H. Bethe, Ann. d. Phys. **3**, 133 (1929).
14. А. Ф. Лубченко и Э. И. Пашба, Опт. и спектр. **4**, 580 (1958).
15. H. Eyring, J. Walter and G. E. Kimball, Quantum Chemistry (см. перевод: Квантовая химия. М., ИЛ, 1948).

16. А. С. Давыдов, Квантовая механика, М., Физматгиз, 1963.
17. Г. Я. Л ю б а р с к и й, Теория групп и ее применение в физике, М., Гостехиздат, 1957.
18. D. P. Craig and J. R. Walsh, J. Chem. Soc., 1613 (1958); J. Chem. Phys. **25**, 588 (1956).
19. D. Fox and O. Schnepf, J. Chem. Phys. **23**, 767 (1955).
20. J. N. Ferguson, J. Chem. Phys. **28**, 765 (1958).
21. L. E. Lyons, J. Chem. Soc., 1347 (1958).
22. J. Tanaka, J. Chem. Soc. Japan **79**, 1373 (1958).
23. D. L. Peterson and W. T. Simpson, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2375 (1957).
24. J. C. Brand and T. H. Goodwin, Trans. Farad. Soc. **53**, 295 (1957).
25. D. S. McClure and O. Schnepf, J. Chem. Phys. **23**, 1575 (1955).
26. P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **54**, 519, 557 (1917).
27. D. P. Craig, L. E. Lyons, S. H. Walmsley and J. R. Walsh, Proc. Chem. Soc. 389 (1959).
28. T. A. Claxton, D. P. Craig, T. Thirunamchandran, J. Chem. Phys. **35**, 1525 (1961).
29. D. P. Craig and S. H. Walmsley, Molec. Phys. **4**, 113 (1961).
30. А. С. Давыдов, Труды Ин-та физики АН УССР **3**, 36 (1952).
31. А. С. Давыдов и Э. И. Рашба, Укр. фіз. ж. **3**, 226 (1957).
32. А. С. Давыдов и А. Ф. Лубченко, ЖЭТФ, **35**, 1499 (1958).
33. Y. Toyozawa, Progr. Theor. Phys. **20**, 53 (1958).
34. И. В. Оберимов и А. Ф. Прихотько, Phys. Z. Sow. **1**, 203 (1932); Sow. Phys. **9**, 48 (1936).
35. А. Ф. Прихотько, Sow. Phys. **9**, 34 (1936); ЖЭТФ **19**, 383 (1949).
36. В. Л. Броуде, В. С. Медведев и А. Ф. Прихотько, ЖЭТФ **21**, 665 (1951).
37. D. P. Craig and P. C. Hobbins, J. Chem. Soc., 539, 2309 (1955).
38. D. P. Craig, J. Chem. Soc., 2302 (1955).
39. J. W. Sidman, Phys. Rev. **102**, 96 (1956).
40. H. C. Wolf, Solid State Phys. **9**, 1 (1959).
41. В. Л. Броуде, УФН **74**, 577 (1961).
42. J. M. Robertson, Proc. Roy. Soc. **A140**, 79 (1933).
43. A. Bres and L. E. Lyons, J. Chem. Soc., 2662 (1956).
44. М. Д. Борисов, Труды Ин-та физики АН УССР **7**, 102 (1953).
45. J. Ferguson and W. G. Scheider, J. Chem. Phys. **28**, 761 (1958).
46. М. С. Бродин и С. В. Маршова, Опт. и спектр. **10**, 473 (1960).
47. М. С. Бродин, Диссертация (Киев, 1963).
48. М. С. Бродин и А. Ф. Прихотько, Опт. и спектр. **7**, 132 (1959).
49. H. C. Wolf, Z. Naturforsch. **13a**, 414 (1958).
50. А. Ю. Эйчис, Диссертация (Киев, 1951).
51. J. M. Robertson, Proc. Roy. Soc. **A142**, 684 (1933); D. M. J. Gruschnack, Acta Cryst. **10**, 504 (1957).
52. D. S. McClure, J. Chem. Phys. **22**, 1668 (1954).
53. М. С. Соскин, Укр. фіз. ж. **6**, 806 (1961); **7**, 27 (1962).
54. А. Ф. Прихотько и М. С. Соскин, Опт. и спектр. **12**, 101 (1962).
55. Е. Ф. Шека, Опт. и спектр. **10**, 684 (1961).
56. А. С. Давыдов, ЖЭТФ **21**, 673 (1951).
57. В. Л. Броуде и А. Ф. Прихотько, ЖЭТФ **22**, 605 (1952).
58. В. Л. Броуде, В. С. Медведев и А. Ф. Прихотько, ЖЭТФ **2**, 317 (1957).
59. E. G. Cox, Proc. Roy. Soc. **A135**, 491 (1932).
60. E. G. Cox and J. Smith, Nature **173**, 75 (1954).
61. E. G. Cox et al., Proc. Roy. Soc. **A247**, 1 (1958).
62. В. Л. Броуде и М. Н. Оноприенко, Опт. и спектр. **10**, 634 (1961).
63. Э. И. Рашба, Опт. и спектр. **2**, 576 (1957).
64. Э. И. Рашба, ФТТ, **4**, 330 (1962).
65. В. Л. Броуде, Э. И. Рашба и Е. Ф. Шека, ДАН СССР **139**, 1085 (1961).
66. Е. Ф. Шека, ФТТ **5**, 2361 (1963).
67. Е. Ф. Шека, Укр. фіз. ж. **7**, 174 (1962).
68. J. W. Sidman and D. S. McClure, J. Chem. Phys. **24**, 757 (1956).
69. H. C. Wolf, Z. Phys. **145**, 116 (1956).
70. В. М. Агранович, Изв. АН СССР, сер. физ. **23**, 40 (1959).
71. В. М. Агранович и А. П. Файдыш, Опт. и спектр. **1**, 885 (1956).
72. А. Н. Файдыш, ДАН УССР **6**, 215 (1955).
73. M. Trlifaj, Czech. J. Phys. **6**, 6 (1956).
74. В. М. Агранович, Опт. и спектр. **3**, 29 (1957).
75. В. М. Агранович, Опт. и спектр. **3**, 84 (1957).
76. В. М. Агранович, Опт. и спектр. **4**, 586 (1958).

77. В. М. Агранович и Ю. В. Конобеев, *Опт. и спектр.* 6, 242 (1959).
  78. В. М. Агранович и Ю. В. Конобеев, *Опт. и спектр.* 6, 648 (1959).
  79. E. Lirpsett and A. Dekker, *Canad. J. Phys.* 30, 165 (1951).
  80. В. Н. Вишневский и М. Д. Борисов, *Укр. фіз. ж.* 1, 294, 371 (1956).
  81. А. Ф. Прихотько и М. Т. Шпак, *Опт. и спектр.* 4, 17, 30 (1958).
  82. М. Т. Шпак и Е. Ф. Шека, *Изв. АН СССР, сер. физ.* 9, 57 (1960).
  83. М. Т. Шпак и Е. Ф. Шека, *Опт. и спектр.* 9, 57 (1960).
  84. М. Т. Шпак и Е. Ф. Шека, *Опт. и спектр.* 8, 66 (1960).
  85. В. Л. Броуде, Е. Ф. Шека и М. Т. Шпак, *Опт. и спектр., прил.* 1, Люминесценция, 102 (1963).
  86. А. Ф. Прихотько и И. Ю. Фуголь, *Опт. и спектр.* 4, 335 (1958).
  87. P. W. Alexander, A. R. Lasey and L. E. Lyons, *J. Chem. Phys.* 34, 2200 (1961).
  88. М. Т. Шпак и Н. И. Шеремет, *Опт. и спектр.* 14, 816 (1963).
  89. A. Fruhling, *Ann. Phys.* 6, 401 (1951).
  90. А. С. Давыдов, *ЖЭТФ*, 45, 723 (1963).
  91. В. М. Агранович, *ЖЭТФ* 37, 430 (1959).
  92. А. С. Давыдов, *ЖЭТФ* 24, 197 (1953).
  93. А. С. Давыдов, *Физ. сб. Киевск. ун-та* 7, 5 (1955).
  94. А. С. Давыдов и А. Ф. Лубченко, *Укр. фіз. ж.* 1, 5, 15, 111 (1956).
  95. А. Ф. Лубченко, *Изв. АН СССР, сер. физ.* 18, 718 (1954).
  96. А. Ф. Лубченко, *Укр. фіз. ж.* 1, 120 (1956).
  97. А. Ф. Лубченко, *Укр. фіз. ж.* 1, 256 (1956).
  98. А. Ф. Лубченко, *Диссертация* (Киев, 1963).
  99. М. А. Ратнер и Г. Е. Зильберман, *ФТТ* 1, 1697 (1957); 4, 687 (1961).
  100. С. И. Пекар, *Исследования по электронной теории кристаллов*, М., Гостехиздат, 1951.
  101. И. С. Горбань и А. А. Шишловский, *ДАН СССР* 108, 210 (1956).
  102. И. С. Горбань, *Диссертация* (Киев, 1955).
  103. В. А. Кизель и В. С. Рубинов, *Опт. и спектр.* 7, 62 (1959).
-