УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

535.34

ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ И КРИСТАЛЛОВ

Е. Ф. Шека

СОДЕРЖАНИЕ

Введение				593
I. Вибронные состояния молекулы				594
II. Вибронные состояния двойных молекул и димеров				601
111. Вибронные состояния молекулярных кристаллов (теория)				613
IV. Вибронные спектры поглощения ароматических кристаллов				631
V. Заключение				640
Цитированная литература				641

введение

Подавляющее большинство полос в спектрах поглощения молекулярных кристаллов отвечает одновременному возникновению под действием света электронного и внутримолекулярных колебательных возбуждений (вибронные полосы). По этой причине интерпретация спектра молекулярного кристалла и заключается в интерпретации его вибронных полос. К настоящему времени накопился большой экспериментальный и теоретический материал, анализ которого позволяет сформулировать основные положения анализа вибронного спектра.

Теоретическое рассмотрение вибронных спектров основывается на двух моделях, которые рассмотрены ниже подробным образом. В первой модели (модель совмещенных конфигураций) вибронные состояния описываются энергетическим спектром одной квазичастицы — виброна, соответствующей волпообразному распространению молекулярного вибронного возбуждения по кристаллу. Согласно второй модели (общая динамическая модель) каждому вибронному состоянию отдельной молекулы в кристалле соответствует совокупность связанных и диссоциированных состояний системы квазичастиц (электронного и колебательных экситонов), взаимодействующих по определенному закону. Чем большее число колебательных квантов содержится в вибронном возбуждении молекулы, тем большее число квазичастиц соответствует ему и тем сложнее спектр энергий такой системы. Предсказываемая динамической моделью структура вибронного спектра более богата и интересна, чем в модели совмещенных конфигураций.

Для установления экспериментальных закономерностей построения вибронных спектров рассмотрены начальные участки вибронных спектров кристаллов бензола, нафталина и антрацена, давно отнесенных по свойствам электронных состояний к слабому, среднему и сильному резонанспым взаимодействиям. Различие этих кристаллов продолжается и в вибронных спектрах. На основе представлений о связанных и диссоциированных состояниях установлена связь между резонансными свойствами

5 уфн т. 104. вып. 4

электронных состояний и свойствами вибронных спектров, позволяющая понять многообразие вибронных спектров молекулярных кристаллов.

Свойства вибронных состояний кристалла для обеих моделей теснейшим образом связаны со свойствами вибронных возбуждений свободных молекул и определяются механизмом взаимодействия электронного и колебательного возбуждений в молекуле и симметрией колебательных состояний. Ниже будет показано существо этой связи. Вследствие этого обзор вибронных состояний начнем кратким рассмотрением основных механизмов электронно-колебательного взаимодействия и их влияния на вибронные спектры свободной молекулы.

I. ВИБРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛЫ

Вопрос о вибронном спектре многоатомной молекулы чрезвычайно обширен и рассмотрен в большом числе оригинальных работ и монографий (см., например, ¹⁻³). Именно поэтому ниже мы остановимся лишь на тех главных вопросах, которые непосредственно относятся к интересующей нас задаче. Ограничимся также случаем дискретных молекулярных спектров.

В приближении Борна и Оппенгеймера ^{4,5} зависимость полной энергии электронов от смещения ядер из положения равновесия является тем адиабатическим потенциалом, который определяет колебательное движение ядер и связывает его свойства со свойствами электронного движения. Поскольку величина смещений мала, возможно разложение адиабатического потенциала в ряд по этой величине. Оптические вибронные спектры сложных молекул хорошо интерпретируются в гармоническом приближении, и поэтому в простейшем случае зависимость адиабатического потенциала от величины смещения ядер в *f*-м электронном состоянии имеет вид

$$W^{f}(R) = W^{f}(R_{0}^{f}) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^{2}W^{f}}{\partial R^{2}}\right)_{R=R_{0}^{f}} (R-R_{0}^{f})^{2},$$
(1)

где R_0^f — положение равновесия ядерной конфигурации в f-м электронном состоянии, а $k^f = \left(\frac{\partial^2 W^f}{\partial R^2}\right)_{R=R_0^f}$ — силовая постоянная, характеризующая квазиупругую силу. В свою очередь $k^f = \mu(v^f)^2$; здесь μ — приведенная масса колеблющихся частиц, а v^f — частота колебаний. В сложных молекулах, имеющих N колебательных степеней свободы, $W^f(R)$ является функцией N координат. Однако после введения нормальных координат соотношение (1) можно рассматривать для каждого нормального колебания или их совокупности.

Зависимость силовой постоянной k^{f} и положения равновесия R_{o}^{f} от номера электронного состояния указывает на изменение положения равновесия ядерной конфигурации и изменение частот нормальных колебаний при электронном возбуждении молекулы.

Рассмотрим более подробно выражение для адиабатического потенциала. Введем безразмерную величину смещения ядер из положения равновесия $q = R \sqrt{\mu v}$ (здесь и в дальнейшем всюду h = 1) и предположим, что положение равновесия молекулы в основном состоянии соответствует $q_0^0 = 0$. Тогда q_0^t будет означать смещение положения равновесия ядерной конфигурации при возбуждении молекулы в *f*-м состояние. При этих условиях выражения для адиабатического потенциала в основном и *f*-м возбужденном состоянии имеют вид

$$W^{0}(q) = W^{0}(0) + \frac{1}{2}v^{0}q^{2}$$
(2a)

И

$$W^{t}(q) = W^{t}(q_{0}^{t}) + \frac{1}{2} v^{t} (q - q_{0}^{t})^{2}.$$
 (26)

Выражение для $W^{i}(q)$ удобно записать более подробно:

$$W^{i}(q) = W^{i}(q_{0}^{i}) + \frac{1}{2} \nu^{i}(q_{0}^{i})^{2} - \nu^{i} q_{0}^{i} q + \frac{1}{2} \nu^{i} q^{2}; \qquad (2B)$$

здесь $W^{f}(q_{0}^{i})$ соответствует энергии чисто электронного возбуждения; $\frac{1}{2}v^{f}(q_{0}^{i})^{2}$ — представляет собой смещение минимума кривой потенциальной энергии в результате смещения положения равновесия при электтронном возбуждении. Эта величина носит название энергии Франка — Кондона, которую в дальнейшем будем обозначать как ε_{FC} .

Значение энергии, определяемое $\Delta W^{0f} = W^f (q_0^t) + \varepsilon_{FC} - W^0 (0)$, отвечает максимуму вероятности перехода в электронно-колебательном спектре, так как соответствует вертикальному переходу из равновесного положения в основном состоянии. Вследствие этого удвоенная величина ε_{FC} соответствует стоксовым потерям при излучении ^{5,8}. Изменение взаимодействия между электронным и колебательным движениями в основном и *f*-м электронном состояниях, согласно (2a) и (2б), определяется оператором электронно-колебательного взаимодействия следующего вида:

$$\Delta W(q) = \mathbf{v}^i q_0^i q + \frac{1}{2} \Delta_{\mathbf{v}} q^2, \tag{3a}$$

или, используя выражение для є_{FC}, оператор (За) можно записать так:

$$\Delta W(q) = \sqrt{2\nu' \epsilon_{FC}} q + \frac{1}{2} \Delta_{\nu} q^2.$$
(36)

Первый член этого выражения характеризует энергию искажения молекулы в результате изменения положения равновесия ее ядер при электронном возбуждении. Иногда ее называют энергией дисторсии молекулы. Обозначим ее в связи с этим через ε_d^7 . Энергия дисторсии при низких температурах $(kT < v^f)$ определяет ширину электронно-колебательного спектра. Второй член непосредственно связан с изменением частоты колебания. Дефект частоты колебания $\Delta_v = v^f - v^0$.

В рассмотренном нами гармоническом приближении смещение положения равновесия и изменение частоты колебания при электронном возбуждении являются двумя главными механизмами электронно-колебательных взаимодействий. Вклад каждого из этих механизмов в отдельно взятое вибронное состояние в первую очередь определяется симметрией колебания. Смещение положения равновесия при возбуждении вибронного перехода с неполносимметричным (н. с.) колебанием должно было бы сопровождаться изменением симметрии молекулы. Вместе с тем известно, что симметричная конфигурация молекул для невырожденных состояний сохраняется при возбуждении н. с. колебаний (эффект Яна — Теллера³). Поэтому для этого типа колебаний отсутствует смещение положения равновесия, и взаимодействие между электронным и колебательным движениями определяется лишь изменением его частоты. Дефект частоты не мал и в ряде случаев составляет десятки см⁻¹ (10-20% и более от величины колебания). Для полносимметричных (п. с.) колебаний в первую очередь характерно смещение положения равновесия, хотя и они при электронном возбуждении меняют свою частоту. Как мы уже отмечали, смещение положения равновесия приводит к перенормировке положения энергии чисто электронного перехода и определяет ширину вибронного спектра. Последняя характеристика теснейшим образом связана с вероятностями вибронных переходов, которые мы и рассмотрим ниже.

Интенсивность вибронного перехода пропорциональна квадрату матричного элемента дипольного момента перехода, который для переходов из основного бесколебательного состояния выражается как

$$M_{00, fm} = \int M_{0f}(R) U^{0*}(R) X_{m}^{f}(R) dR,$$

$$M_{0f} = \int \varphi^{0*}(r, R) M(r) \varphi^{f}(r, R) dr,$$
(4)

где $\{r\}$ и $\{R\}$ — совокупности электронных и ядерных координат. Здесь $\varphi(r, R), U(R), X_m(R)$ — волновые функции соответственно электронного состояния, нулевого и *m*-го колебаний. Индексы 0 и *f* относятся к основному и *f*-му возбужденному электронным состояниям. Волновые функции электронов параметрически зависят от ядерных координат, определяя тем самым зависимость матричного элемента дипольного момента электронного перехода $M_{0f}(R)$ от положения ядер. В адиабатическом приближении справедливо его разложение по малой величине смещения ядер из положения равновесия ⁹, так что

$$M_{0f}(R) = M_{0f}^{0}(R_{0}^{0}) + M_{0f}^{(1)}(R_{0}^{0})(R - R_{0}^{0}) + \dots,$$
(5)

где R_0^0 — положение равновесия ядер в основном состоянии, а коэффициент $M_{0f}^{(1)}$ (R_0^0) описывает эффект смешивания волновых функций рассматриваемого электронного состояния с волновыми функциями других электронных состояний и тем самым определяет степень участия иных электронных состояний нулевого приближения в возбуждении *f*-го электронного состояния.

Нулевое приближение разложения (приближение Кондона ^{5,8}) удовлетворительно описывает большое число вибронных переходов с участием п. с. колебаний в спектрах с разрешенным чисто электронным переходом. В этом случае матричный элемент дипольного момента электронного перехода определяется при равновесном положении ядер, а полный матричный элемент дипольного момента вибронного перехода определяется как

(0)

где

$$M_{00, fm}^{(0)} = M_{0f}^{(0)}(R_0^0) \xi_{00, fm},$$

$$\xi_{00, fm} = \int U^{0*}(R) X_m^f(R) dR.$$
(6)

Распределение интенсивности в спектре между разными вибронными переходами внутри одного электронного перехода в соответствии с этим выражением определяется значениями интегралов наложения колебательных функций $\xi_{00, fm}$ (интегралы Кондона) в основном и *f*-м электронных состояниях. Для того чтобы интеграл Кондона не был интегралом ортогональности при изменении колебательного квантового числа *m*, необходимо, чтобы волновые функции $U^0(R)$ и $X_m^f(R)$ были решениями разных уравнений. Это условие выполняется, если при электронном возбуждении смещаются положения равновесия либо изменяются частоты колебания ядер. Если относительное изменение частоты колебания мало ($\frac{\Delta v}{v} \ll 1$), интенсивность вибронных переходов, обусловленная изменением частоты колебания, мала ¹⁰, и поэтому в приближении Кондона основная роль отводится смещению положения равновесия ядерной конфигурации. В этом случае интеграл Кондона имеет вид

192
$$\xi_{00, fm} = \int U^{0*} \left(R - R_0^0 \right) X_m^f \left(R - R_0^f \right) dR, \qquad (6a)$$

и он отличен от нуля при вибронном переходе с изменением колебательного квантового числа ¹¹⁻¹⁴.

Вибронные переходы с участием н. с. колебаний запрещены в приближении Кондона и разрешаются лишь в первом порядке разложения матричного элемента электронного перехода от величины смещения ядер ⁹ (эффект Герцберга — Теллера ¹⁵). В этом случае полный матричный элемент дипольного момента вибронного перехода равен

$$M_{00,fm}^{(1)} = M_{0f}^{(1)} \left(R_0^0 \right) R_{00,fm},\tag{7}$$

где

$$R_{00, fm} = \int U^{0*} \left(R_0^0 \right) \left[R - R_0^0 \right] \chi_m^f \left(R - R_0^0 \right) dR, \tag{8}$$

а $M_{0t}^{(1)}(R_0^0)$ — коэффициент при линейном члене разложения в (5).

Выражения (6) и (8) лежат в основе главных закономерностей построения вибронного молекулярного спектра, связанных с различием механизмов взаимодействия электронного и колебательного движений для двух типов колебаний. Рассмотрим некоторые из этих закономерностей.

1. Интенсивность вибронного перехода с п. с. колебанием связана с интенсивностью чисто электронного перехода через величину интеграла Кондона (см. (6)). В противоположность этому интенсивность вибронного перехода с н. с. колебанием не определяется интенсивностью этого чисто электронного перехода, а через матричный элемент $M_{0f}^{(1)}\left(R_{0}^{0}
ight)$ зависит от интенсивности других разрешенных по симметрии электронных переходов. Это обстоятельство приводит к двум особенностям вибронных переходов с н. с. колебаниями. Во-первых, абсолютная интенсивность таких переходов всегда мала, так как полный матричный элемент дипольного момента перехода из-за большой разности энергий двух смешивающихся электронных состояний является величиной первого порядка малости. Силы осцилляторов вибронных переходов с н. с. колебаниями, согласно экспериментальным данным, не превышают величин 10⁻³-10⁻⁴. Во-вторых, условие отличия от нуля матричного элемента $M_{01}^{(1)}(R_0)$ ограничивает число типов симметрии н. с. колебаний, могущих принимать участие в вибронном переходе. Максимальное число типов симметрии н. с. колебаний, активных в данном электронном состоянии, равно числу типов симметрии других разрешенных электронных переходов в молекуле, помимо рассматриваемого ^{2,16}.

2. Существенной характеристикой вибронного перехода является интенсивность многоквантового колебательного перехода. Среди переходов с н. с. колебаниями, как это следует из (7), наиболее интенсивны одноквантовые переходы. Интенсивность перехода резко падает при увеличении колебательного квантового числа как степенная функция отношения Δ_v/v , которое, как говорилось, существенно меньше единицы. Для переходов с п. с. колебаниями интенсивность их многоквантовых повторений определяется в соответствии с (6) интегралами Кондона, которые в первую очередь зависят от смещения положения равновесия ядерной конфигурации. Величины интегралов могут достигать больших значений и определять, в отличие от того, что может быть обусловлено изменением частоты, большое число повторений. Нетрудно показать для гармонических колебаний, что отношение интенсивности *m*-квантового вибронного перехода с п. с. колебанием J_{jm} к интенсивности полосы чисто электронного перехода J_{j0} определяется следующим выражением:

$$I_m = \frac{J_{fm}}{J_{f0}} \frac{v_{f0}}{v_{fm}} = \frac{\gamma^{2m}}{m!} = \frac{|\xi_{00, fm}|^2}{|\xi_{00, f0}|^2};$$
(9)

здесь v_{j0} и v_{jm} — частоты чисто электронного и вибронного переходов, ξ₀₀, _{fm} и ξ₀₀, _{j0} — интегралы Франка — Кондона для fm-го вибронного и бесколебательного электронного переходов соответственно, а у является важной в теории электронно-колебательных взаимодействий величиной; она называется константой связи между электронным и колебательным движениями и выражается через энергию дисторсии молекулы следующим образом:

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\varepsilon_d}{v} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{FC}}{v}} . \tag{10}$$

На рис. 1 приведена теоретическая зависимость ¹⁷ отношения *I*_m от величины у. Из рисунка видно, что существование длинной прогрессии вибронных



Рис. 1. Теоретическая зависимость отношения интенсивностей $I_m = \frac{J_{fm}}{J_{00}}$ для m = 1, 2, 3, 4 и 5 от константы электронно-колебательной связи у.

Точками отмечены экспериментальные значения I_m для вибронных переходов следующих молекул: a - 6ензол — переход 2600 A (колебание A_{1g} , v = 920 см⁻¹); b -нафталин — переход 2900 Å (колебание A_{1g} , v = 1400 см⁻¹); c - антрацен — переход 3900 Å (колебание A_{1g} , v = 1400 см⁻¹); d - нафталин — переход 4200 Å (триплет-триплетный) (колебание A_{1g} , v =1400 см⁻¹)¹⁷. переходов требует больших значений у. На рисунке точками отмечены экспериментальные значения I_m для серий вибронных переходов ряда ароматических молекул. Отклонения расположения точек от вертикали невелико, если учесть, что в рассмотренных переходах отдано предпочтение лишь одному п. с. колебанию и не учтены другие.

По-разному ведут себя п. с. и н. с. колебания в составных вибронных переходах. Такие переходы образуются на основе одноквантовых переходов наложением на них разного числа квантов различных п. с. колебаний. При этом составной переход с участием только п. с. колебаний может содержать как обертоны каждого из этих колебаний, так и сумму различных. Совокупность таких вибронных переходов представляет собой спектр,

идущий от чисто электронного перехода. Распределение интенсивности в нем определяется смещениями положений равновесия для разных колебаний. Такие же закономерности в распределении интенсивности имеют место в составных вибронных переходах, основывающихся на одноквантовых переходах с участием н. с. колебаний. Поскольку этот одноквантовый переход по интенсивности и свойствам симметрии всегда выделен в спектре, он в последовательности составных переходов играет роль головного перехода. Естественно, что абсолютная интенсивность составных переходов этой последовательности мала. Чтобы ее определить, необходимо в выражении (6) матричный элемент $M_{00}^{(0)}$ (R_0^0) заменить матричным элементом дипольного момента одноквантового перехода $M_{001}^{(1)}$ tm (R_0^0) из выражения (7).

Проиллюстрируем общие закономерности построения вибронного спектра на примере спектров ряда простейших молекул, ставших классическими примерами спектроскопии молекул и кристаллов.

На рис. 2 приведены схемы (а в табл. 1 собраны числовые данные о колебаниях), отображающие главные черты вибронных спектров нескольких ароматических молекул, расположенные так, что интенсивность чисто электронного перехода увеличивается сверху вниз. В наиболее симметричной из всех молекуле бензола (рис. 2, *a*) чисто электронный переход (${}^{1}\Lambda_{1g} \rightarrow {}^{1}B_{2u}$, группа D_{6h}) запрещен по симметрии и не наблюдается в спектре. Соответственно запрещены и все связанные с ним вибронные переходы



Рис. 2. Схемы главных переходов спектров поглощения ароматических молекул. *a*) Бензо I ¹⁸. Теоретическое положение чисто электронного перехода $v = 38\ 0.89\ cm^{-1}$. б) Нафталин. Положение чисто электронного перехода $v = 32\ 0.20\ cm^{-1}\ ^{19-21}$. 6) Антрацен³². Частота чисто электронного перехода $v = 27\ 560\ cm^{-1}$

с п. с. колебаниями. В связи с этим в спектре молекулы относительно интенсивны одноквантовые переходы с участием двух н. с. колебаний симметрии E_{2g} : v_2 (520 сm⁻¹) и v'_2 (1480 сm⁻¹) ^{9,18}. Выбор колебаний именно этого типа симметрии обусловлен примешиванием к рассматриваемому электронному состоянию B_{2u} ближайшего электронного состояния симметрии E_{1u} согласно эффекту Герцберга — Теллера. Каждый из этих вибронных переходов является началом серий (A_i^0 и E_i соответственно ¹⁶) составных вибронных переходов с участием «дыхательного» п. с. колебания v_1 (923 сm⁻¹). Закономерности его проявления в спектре говорят о большом смещении положения равновесия при возбуждении этого колебания. Константа связи, как показано на рис. 1, $\gamma = 1$, 2. Соответствующая ей величина смещения, определенная по соотношению (8a), а также независимо оцененная теоретически, близка к 0,087 Å ¹⁷.

В пара́х нафталина (рис. 2, б) чисто электронный переход (${}^{1}A_{1g} \rightarrow {}^{1}B_{2u}$, группа D_{2h}), хотя и очень слабый, виден в спектре ¹⁹. Одновременно с ним наблюдаются такие же слабые вибронные переходы с участием п. с. колебаний. В этой серии переходов наибольшей относительной интенсивностью обладают переходы с участием колебания $v_4(702 \ cm^{-1})$, которое дает ряд повторений. Значительная доля силы осцилятора спектра

Таблица I

	Характеристики колебаний					ний		
Молекула	Переход	Сила осцилля- тора	√0, см-1	v^f, c_{M-1}	Δ _ν	m		Примечание
Бензол ¹⁸	$ \begin{array}{c} 00 \\ 00 + v_1 \\ 00 + v_2 \\ 00 + v_2' \\ 00 + v_2 + mv_1 \end{array} $	0 0,001 0,001 0,005 *)	992 606 1596 992	923 520 1480 923	$ \begin{array}{ c c c } -69 \\ -86 \\ -116 \\ -69 \\ \end{array} $	1 1 4	0 0 0,087	Начальный пере- ход серии A_i^{0} ¹⁶ Начальный пере- ход серии E_i ¹⁶ Серия переходов A_i^0
Нафта- лин ^{19–21}	$ \begin{array}{c} 00 \\ 00 + mv_{1} \\ 00 + v_{2} \\ 00 + v_{2} \\ 00 + v_{2} + mv_{1} \end{array} $	0,0001 0,00015 0,001 0,001 0,0015*)	760 509 935 760	702 438 911 702	-58 -71 -24 -58	2 1 1 3	? 0 0,070	Смещение положе- ния равновесия не определено
Антра- цен ²²	$\begin{array}{c} 00\\ 00+mv_{1}\\ 00+mv_{1}' \end{array}$	0,07 **) 0,08 *) 0,01 *)	1400 400	1400 400	0 0	$\frac{5}{2}$	0,095 ?	Смещение положе- ния равновесия не определено
 Указанная сила осциллятора относится ко всей совокупности составных вибронных переходов. **) Расчет сил осцилляторов проведен в соответствии с²² при суммарной силе осциллятора и прокого дерекото и соста для трак направлений пастростванения среда дарной 0.3 								

Основные характеристики молекулярных колебаний в главных вибронных переходах спектров поглощения молекул бензола, нафталина и антрацена

в области первого электронного перехода заключена в вибронных переходах с н. с. колебаниями симметрии B_{1g} : v_2 (438 с m^{-1}) и v'_2 (876 с m^{-1}). Их появление в спектре молекулы обязано примешиванию к электронному состоянию B_{2u} верхнего электронного состояния B_{1u} . Колебание v_1 развивает эти вибронные переходы в серии. По величинам I_m относительных интенсивностей полос серии величина смещения положения равнове-

сия для этого колебания оценивается в 0,070 Å ¹⁷.

В спектре антрацена ²² (рис. 2, *в*) чисто электронный переход разрешен с большой силой осциллятора. Наряду с ним наблюдаются его интенсивные повторения, главным образом с помощью п. с. колебаний v'_1 (400 см⁻¹) и v_1 (1400 см⁻¹). Суммарная сила осциллятора этих переходов 0,16. Естественно, что рядом со столь сильными переходами в вибронном спектре молекулы трудно наблюдать переходы с н. с. колебаниями, сила осциллятора которых, как и в предыдущих случаях, не превышает нескольких тысячных. «Дыхательное» колебание v_1 преобладает в вибронном спектре и характеризуется большой величиной константы связи $\gamma = 1$ и в соответствии с этим большим сдвигом положения равновесия, величина которого равна 0,095 Å ¹⁷.

Несмотря на то, что спектры молекул бензола и антрацена глубоко различны, что определяется разной природой их начальных полос, тем

не менее в их построении виден общий рисунок, обусловленный п. с. колебаниями. Именно п. с. колебания придают общность всем дискретным молекулярным спектрам, так как закономерности развития отдельных переходов в серии с помощью п. с. колебаний не зависят от природы начального перехода, а определяются величиной смещения положения

Таблица II

Молекула	Переход	Частота коле- бания, см-1	Смещение поло- жения равнове- сия R_0^f , Å *)				
Бензол	Синглсингл., 2600 Å	923	0,087				
Нафталин	Синглсингл., 3200 Å	700	0,070				
	Синглсингл., 2900 Å	1400	0,105				
	Синглсингл., 2200 Å	1400	0,065				
	Триплтрипл., 4200 Å	1400	0,054				
Антрацен	Синглсингл., 3900 Å	1400	0,095				
•	Синглсингл., 2500 Å	1400	0,060				
	Триплтрипл., 4450 Å	1400	0,043				
*) Смещение положения равновесия R_0^f определено по отношению интен- сивностей вибронных полос соответствующих персходов.							

Величины сдвигов положения равновесия ядер при вибронных переходах с п.с. колебаниями

равновесия ядерной конфигурации. В табл. II приведены значения сдвигов положений равновесия для хорошо известных переходов молекул бензола, нафталина и антрацена.

II. ВИБРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ ДВОЙНЫХ МОЛЕКУЛ И ДИМЕРОВ

1. Постановка вопроса. Классификация типов связи

Интерпретация вибронных спектров свободных молекул существенным образом опирается на разделение электронного и ядерного движений. рассмотренное в предыдущем разделе по схеме Борна и Оппенгеймера. Имеет ли оно место и в случае систем слабо связанных молекул, таких, как двойные молекулы со слабой сопряженной связью, димеры, молекулярные кристаллы? Этот вопрос на протяжении последних 10-15 лет обсуждался в ряде работ и в настоящее время остается наиболее актуальной проблемой молекулярной квантовой теории и эксперимента. Трудность проблемы состоит в том, что решение задачи о вибронных состояниях системы молекул требует одновременного рассмотрения двух типов взаимодействия: внутримолекулярного взаимодействия между электронным и колебательным движениями и межмолекулярного резонансного взаимодействия. Из эксперимента следует, что величины энергий обоих взаимодействий могут быть сравнимы, в результате чего задача о вибронных состояниях системы перестает быть задачей с одним малым параметром, и в этом общем случае разделение электронного и ядерного движений не имеет места. Однако существуют два предельных случая, когда может идти речь о таком разделении.

Если преобладает внутримолекулярное взаимодействие, то разделение электронного и ядерного движений, осуществляющееся в отдельной молекуле, сохраняется и для системы молекул, в связи с чем сохраняется и индивидуальность молекулярного вибронного состояния молекулы в системе молекул. Второй предельный случай имеет место, если межмолекулярное резонансное взаимодействие намного превышает внутримолекулярное взаимодействие между электронным и колебательным движениями. В этих условиях разделение электронного и ядерного движений возможно лишь для всей системы в целом. Таким образом, прежде чем решать задачу о вибронных состояниях данной системы, нужно установить, к какому предельному случаю она относится, и определить необходимые для этого численные критерии. Первыми к этой проблеме обратились Френкель в 1931 г.²³ и Пайерлс в 1932 г.²⁴ в связи с рассмотрением взаимодействия электронных возбуждений кристалла с колебаниями решетки. Количественные критерии двух предельных случаев были даны Френкелем в 1936 г. ²⁵ при рассмотрении свободных и «прилипших» экситонов на основе сопоставления времени перемещения электронного возбуждения по кристаллу (такс) и времени развития локальной деформации решетки в области возбужденного узла ($\tau_{\text{деф}}$). Для свободного экситона $\tau_{\text{экс}} < \tau_{\text{деф}}$, для «прилипшего» — т_{экс} > т_{деф}. Эти же предельные случаи были в 1938 г. рассмотрены Франком и Теллером²⁶ в связи с рассмотрением миграции и фотохимического действия энергии возбуждения в кристалле. В 1951 г. Давыдов ^{27, 28} с этих же позиций рассмотрел вопрос о свободных и локализованных экситонах, и в 1957 г. Симпсон и Петерсон ²⁹ качественную сторону критерия перенесли на вибронные состояния системы молекул, заменив лишь соотношения для характеристических времен соотношением отвечающих им энергий резонансного и электронно-колебательного взаимодействий и введя термины сильной и слабой связи. Параллельно с этим в микротеорию твердого тела в результате решения задач об электрон-фононных взаимодействиях были введены понятия о сильной и слабой электрон-фононной связи (см., например, обзор 11). Хотя, казалось бы, в обоих группах явлений идет речь об одном и том же, сильная и слабая связь в терминологии Симпсона и Петерсона отличаются существенным образом от сильной и слабой связи в теории электрон-фононных взаимодействий. В первом случае тип связи устанавливается из сравнения энергии резонансного взаимодействия и энергии электрон-фононного взаимодействия. Во втором случае безразмерная константа связи у, сравнение которой с единицей определяет тип связи, определяется отношением энергии электрон-фононных взаимодействий к энергии колебания. В качестве иллюстрации различия терминологий приведем пример «прилипшего» экситона Френкеля. С точки зрения электрон-фононных взаимодействий он относится к сильной связи. Но по отношению к резонансным взаимодействиям это слабая связь. Для того чтобы избежать недоразумений при дальнейшем изложении, связь, к которой относится классификация Симпсона и Петерсона, будем называть резонансной. В наиболее общем случае критерии резонансной связи можно записать в следующем виде:

1) слабая связь, $E_{pes} \ll E_{s. \kappa}$,

2) промежуточная связь, $E_{\text{pe3}} \sim E_{3. \text{ к}}$, 3) сильная связь, $E_{\text{pe3}} \ll E_{3. \text{ к}}$.

Конкретные выражения для Е_{рез} и Е_{з. к} будут приведены в дальнейшем при рассмотрении отдельных задач.

Общий подход к проблеме вибронных состояний может быть применен как к молекулярным агрегатам, так и к молекулярным кристаллам. Однако в двойных молекулах, димерах и других молекулярных агрегатах с ограниченным числом молекул взаимодействующие молекулы связаны

операцией симметрии точечной группы, в то время как в кристалле молекулы связаны операциями пространственных групп. Это обстоятельство приводит к существенному различию в конкретном рассмотрении различных систем, в связи с чем мы их рассмотрим отдельно.

2. Вибронные состояния двойных молекул

Исследования вибропных состояний двойных молекул проведены Мак-Клюром ^{30, 31}. В качестве примера такой молекулы рассмотрена молекула, состоящая из двух слабо связанных бензольных колец. Электронные и колебательные возбуждения всей молекулы с хорошим приближением описываются соответствующими возбуждениями одного кольца. Вследствие этого электронное взаимодействие между кольцами может быть рассмотрено как малый параметр. Другими энергетическими параметрами системы являются энергия электронно-колебательного взаимодействия, определенная Мак-Клюром лишь через дефект частоты колебания одного кольца Δ_{ν} и сама частота колебания. В рамках этих параметров Мак-Клюр качественно рассмотрел вибронные состояния двойной молекулы.

Главным физическим достоинством модели является учет двух типов вибропных копфигураций, отличающихся друг от друга способом размещения электронного и колебательного возбуждений. Первая конфигурация (будем называть ее в дальнейшем совмещенной вибронной конфигурацией) отвечает такой ситуации, когда электронное и колебательное возбуждения находятся на одном кольце двойной молекулы. В этом случае колебательное движение молекулы определяется в *f*-м электронном состоянии и характеризуется частотой v^{f} . Второй тип конфигурации соответствует размещению электронного и колебательного возбуждений на разных кольцах. Колебательное движение происходит в основном электронном состоянии. Будем такую конфигурацию в дальнейшем называть разделенной.

В случае слабой резонансной связи. определяемой соотношением $E_{
m nea} \ll \Delta_{
m v} \ll {
m v},$ двойная молекула имеет два вибронных состояния связанное и диссоциированное, соответствующие разделенной и совмещенной вибронным конфигурациям. Разность энергий этих состояний равна дефекту частоты колебания Δ_{ν} при электронном возбуждении кольца (табл. III) *). При экстремально малой величине E_{рез} однофотонный оптический переход разрешен лишь в связанное состояние. Диссоциированное вибронное состояние можно возбудить двумя фотонами, независимо создающими электронное и колебательное возбуждения двух колец. При увеличении Е рез становится разрешенным однофотонный переход и в диссоциированное вибронное состояние в результате смешивания его волновых функций с волновыми функциями связанного состояния. При этом уменьшается вероятность однофотонного перехода в связанное вибронное состояние. Наиболее отчетливо это свойство проявляется, когда $\Delta_{v} \leqslant E_{pes} \leqslant v'$. Этот интервал изменения параметров Мак-Клюр назвал случаем промежуточной резонансной связи. Таким образом, при не слишком больших $E_{\rm pe3}$ вибронный спектр двойной молекулы состоит из дублета полос $E' + v' \pm E_{\rm pe3}$ связанных состояний и дублета полос E' + v' $+v^{0} \pm E_{\rm pes}$ диссоциированных состояний, расположенных в области больших энергий, поскольку, как правило, $v^{0} > v^{t}$. Если $E_{\rm pes} \sim \Delta_{v}$, интенсивность всех четырех полос примерно одинакова и определяется лишь ориентацией моментов M₁ + M₂ и M₁ - M₂. При изменении E_{pea}

^{*)} К описанию, представленному в табл. III, нужно относиться лишь как к качественно поясняющему физический смысл рассматриваемых состояний.

Волновые функции, энергии и дипольные моменты переходов для случаев слабой и сильной резонансных связей в двойных молекулах

Состояния	Симмет- рия	Волновые функции	Эңергия первого порядка	Дипольные моменты переходов
Основное	S	$\varphi^0_1 \varphi^0_2 U^0_1 U^0_2$	0	
<i>f</i> -электронное	$S \\ A$	$\left.\right\} \qquad 1/\sqrt[]{2} (\phi_1^f \phi_2^0 U_1^f U_2^0 \pm \phi_1^0 \phi_2^f U_1^0 U_2^f)$	$E^{j}\pm E_{\mathrm{peg}}$	$(M_1 \pm M_2)/\sqrt{2}$
Предельно слабая связь f-электронное + m-колеба- тельное	S A S A	$ \left. \begin{array}{c} \left. \right\} & 1/\sqrt{2} \left(\varphi_{1}^{f} \varphi_{2}^{0} U_{1}^{f} X_{2}^{0m} \pm \varphi_{1}^{0} \varphi_{2}^{f} X_{1}^{0m} U_{2}^{f} \right) \\ \left. \right\} & 1/\sqrt{2} \left(\varphi_{1}^{f} \varphi_{2}^{0} X_{1}^{fm} U_{2}^{0} \pm \varphi_{1}^{0} \varphi_{2}^{f} U_{1}^{0} X_{2}^{fm} \right) \end{array} \right. $	$E^{f} + v^{0m} \pm E_{pe3}$ $E^{f} + v^{fm} \pm E_{pe3}$	$\begin{cases} 0\\0\\ \{(\mathbf{M_1} \pm \mathbf{M_2}) \ S_{1m}/\sqrt{2} \end{cases}$
Сильная связь <i>f</i> -электрон- ное + <i>m</i> -колебательное	S A	$\left. \right\} = \frac{1/\sqrt{2}(\varphi_{1}^{f}\varphi_{2}^{0} + \varphi_{1}^{0}\varphi_{2}^{f})(U_{1}^{S0}X_{2}^{Sm} + X_{1}^{Sm}U_{2}^{S0})}{1/\sqrt{2}(\varphi_{1}^{f}\varphi_{2}^{0} - \varphi_{1}^{0}\varphi_{2}^{f})(U_{1}^{A0}X_{2}^{Am} + X_{1}^{Am}U_{2}^{A0})}$	$E^{f S}+ {f v}^{Sm} \ E^A+ {f v}^{Am}$	$(M_1 + M_2) S_{1m}$ $(M_1 - M_2) S_{1m}$

f — f-е возбужденное электронное состояние одного кольца; m — m-е колебание молекулы; E_{peg} — энергия резонансного электронного взаимодействия; E^f — энергия f-го электронного состояния кольца; M — дипольный момент f-го перехода в кольце; S_{1m} — интеграл перекрытия Франка — Кондона для m-го кванта колебания в одном кольце. Обозначения волновых функций приведены в предыдущем разделс.

от Δ_{ν} вплоть до ν' существенных изменений в интенсивности четырех полос, согласно Мак-Клюру, не должно происходить.

Неравенство $E_{pes} > v'$ определено Мак-Клюром как критерий перехода и сильной резонансной связи. При сильной связи электронные возбуждения отдельных колец теряют свою индивидуальность. То же происходит и с колебательными состояниями, которые теперь определяются в условиях электронного возбуждения обоих колец. Волновые функции и энергии вибронных состояний для этого предельного случая приведены в табл. III. Оптический спектр должен представлять собой два широко разнесенных из-за большой величины E_{pes} дублета, интенсивность одной из компонент которых понижена.



Рис. 3. Схема спектров поглощения кристаллов толуола (a) и дибензила (б) в поляризованном свете.

Частоты колебаний вычислены по частоте чисто электронного перехода, указанного на рисунке в начале спектра.

Описанные представления применены Мак-Клюром для интерпретации спектра молекулы дибензила ³¹. Для анализа молекулярного спектра был использован спектр кристалла. При этом было принято, что коллективные резонансные эффекты в кристалле малы и что его спектр носит молекулярный характер. Для сравнения был рассмотрен спектр кристалла толуола, для которого также резонансные эффекты были приняты малыми. Спектры обоих кристаллов, приведенные на рис. З, отвечают возбуждению оптических электронов бензольного кольца в условиях, когда чисто электронный переход слабо разрешен и снято вырождение с н. с. колебания молекулы бензола $E_{\rm pes}$ вследствие понижения симметрии. Сравнительное сопоставление спектров может выявить изменения, обязанные переходу от молекулы толуола с одним кольцом к двойной молекуле дибензила.

Чисто электронный переход дибензила представлен одной полосой. Так как дипольные моменты обоих бензольных колец параллельны друг другу, разностный дипольный момент, определяющий вероятность перехода в асимметричное состояние, равен нулю. В области вибронного перехода, образованного колебаниями a_1 и b_1 , возникающими при расщеплении бензольного н. с. колебания E_{2g} и хорошо проявляющимися в спектре толуола (рис. 3, *a*), наблюдаются четыре полосы поглощения. Наличие четырех полос сравнимой интенсивности вместо двух может быть объяснено лишь тем, что в вибронном спектре молекулы дибензила, наряду с возбуждением связанных вибронных состояний, проявляются диссоциированные вибронные состояния. Численный анализ частот полос позволяет определить величину энергии взаимодействия между кольцами. Ее величина равна $2E_{\rm pe3} = 45 \pm 14 \ cm^{-1}$ и сравнима с величинами дефектов колебательных частот для обоих колебаний. Автором оставлено без внимания полное подобие спектра толуола и дибензила в области п. с. колебаний 757, 930—965 и 1178 сm⁻¹. Поскольку дефекты частот этих колебаний того же порядка, что и колебаний a_1 и b_1 , вообще говоря, следовало ожидать удвоения полос и в этой области спектра.

Представления, развитые Мак-Клюром для двойных молекул, были использованы также Роном и Шнеппом ³² для анализа спектра кристалла ди-параксилола.

3. Вибронные состояния димеров

Проблема вибронного состояния двойных молекул тесно соприкасается с рассмотрением вибронных состояний димеров *), количественная теория которых рассмотрена многими авторами и существует в достаточно законченном виде. Общими предпосылками теории вибронных состояний димеров служат следующие положения:

1. Для свободной молекулы выполняется разделение электронного и колебательного движений по Борну и Оппенгеймеру.

2. Движение ядер ограничено одним нормальным колебанием.

3. Это колебание гармоническое.

4. Взаимодействие между электронным и колебательным движениями в молекуле описывается в терминах смещения положения равновесия ядерной конфигурации.

Большинство авторов предполагало также при этом, что электронное и колебательное возбуждения всегда находятся одновременно на одной из двух молекул, образующих димер.

Начало общей теории вибронных состояний димеров положили Витковский и Моффит 33, построив общее уравнение, управляющее ядерным движением. Поскольку главным механизмом электронно-колебательного взаимодействия считается смещение положения равновесия, в качестве энергии этого взаимодействия в задаче фигурирует энергия дисторсии ⁷, введенная ранее в п. 1. При не слишком высоких температурах энергия дисторсии равна ширине электронно-колебательного спектра. Случаи слабой и сильной резонансных связей определены соответствующими неравенствами для энергий резонансного взаимодействия между молекулами димера и полуширины вибронного спектра. Первые исследования промежуточной связи, часто реализующиеся в экспериментальных системах, для димеров были сделаны Мак-Рэем ^{34, 35}. На рис. 4 приведены рассчитанные ³⁵и экспериментально наблюдаемые ³⁶ спектры мономера и димера иодида-1,1'-диэтил-2,2'-пиридоцианинового красителя. Обращает на себя внимание отличие распределения интенсивностей в спектре поглощения мономера и димера в области чисто электронного перехода. К этому вопросу мы еще вернемся в дальнейшем. Случай промежуточной связи был рассмотрен также Мэрифилдом ³⁷, но наиболее подробно и всесторонне невырожденные вибронные состояния димеров рассмотрены Фултоном

^{*)} Под димером в данном случае подразумевается пара одинаковых молекул, связанных силами Ван-дер-Ваальса.

и Гутерманом ³⁸, ³⁹. Фултон и Гутерман ³⁹ представили свои результаты в терминах двух безразмерных параметров

$$\beta = \frac{E_{\text{peg}}}{\nu} \quad \text{if } \gamma = \left(\frac{k}{2\nu}\right)^{1/2} \Delta R.$$
 (11)

Первый параметр описывает энергию межмолекулярного взаимодействия, отнесенную к единице энергии колебания, второй параметр является известной нам константой связи между электронным и колебательным взаимодействиями (см. (10)) и характеризует собой энергию внутримолекулярного взаимодействия между электронным и ядерным движениями, обусловленную смещением положения равновесия ядерной конфигурации ΔR при электронном возбуж-

дении и отнесенную к единице энергии колебания. Вели- а) Мономер чина уу определяет энергию дисторсии и может быть получена из экспериментального спектра как ширина электронно - колебательных Величина у может полос. быть определена независимо отношению интенсивноno стей вибронных и чисто электронных полос согласно (9).

На рис. 5 и 6 показаны машинах рассчитанные на спектры поглощения димеров для разных величин β и γ *) Одной из наиболее существенных особенностей этих спектров является закономерность,

по которой меняется интенсивность набора вибронных полос при каждой поляризации в зависимости от параметров в и у. Рассмотрим рис. 5, на котором представлены спектры для $\gamma = 1, 0$ при различных β . Случай $\beta = 0$ отвечает спектру мономера. При β , отличном от нуля, возникают два спектра со взаимно перпендикулярными направлениями дипольных моментов переходов. Значения $\beta = 0.25$ и $\beta = 0.5$ соответствуют слабой резонансной связи. Каждое из вибронных состояний мономера расщепляется на несколько компонент. Существенно обратить внимание не на общий контур полос, а на вертикальные линии, представляющие собой квадрат матричного элемента дипольного перехода. Из рисунка видно, что, в то время как чисто электронное состояние расщепляется на две компоненты, каждое вибронное состояние расщепляется на 2(m + 1) компонент, m -- колебательное квантовое число. Это обстоятельство связано с возможностью различного размещения колебательного возбуждения между молекулами димера при фиксированном положении электронного возбуждения, т. е. с образованием совмещенной и различных разделенных вибронных конфигураций. Вслед за Мак-Клюром Фултон и Гутерман распространили представления о двух типах вибронных конфигураций и на случай димеров. В табл. IV представлены наборы таких конфигураций для нескольких значений т.

Возвратимся теперь к рис. 5. Значения $\beta = 1, 0$ отвечают промежуточслучаю. Интересно отметить, что распределение интенсивностей HOMV



Рис. 4. а) Полоса поглощения мономера пиридоцианинового красителя; б) спектр поглощения димера (сплошная кривая).

Вертикальные линии соответствуют теоретически рас-считанным спектрам

 ^{*)} Следуемым из теории δ-функционным полосам для приближения их к экспериментальному виду придана гауссова форма с полушириной α = 0,2.

в отрицательной и положительной системах различно. В то время как в отрицательной системе распределение интенсивностей следует принципу Франка — Кондона, в положительной системе максимум интенсивностей смещается в коротковолновую сторону спектра, интенсивность чисто



Рис. 5. Рассчитанные спектры поглощения (димеров для $\gamma = 1$ и различных значений β .

Ось абсцисс в кандом спектре является линией раздела положительной и отрицательной систем полос. Длина стрелки соответствует 0,5 для линейчатого спектра и 1 для непрерывного спектра ³⁹.



Рис. 6. Рассчитанные спектры поглощения димеров для $\beta = 1$ и различных значений γ , а также для $\beta = 0$ и $\gamma = 2^{39}$. По оси абсцисс – энергия в ед. β .

электронного перехода резко ослабляется. Поскольку переход в отрицательную систему у большинства димеров запрещен по симметрии, в спектре проявляется положительная система полос с причудливым распределением интенсивностей. Значения $\beta = 1,5$ и $\beta = 2,0$ соответствуют ситуации сильной резонансной связи.

На рис. 6 показан набор спектров для фиксированного $\beta = 1,0$ и изменяющейся величины γ . Верхние спектры отвечают случаю сильной связи; спектр при $\beta = 1,0$ и $\gamma = 1,0$ является пограничным и соответствует промежуточному случаю; на нижних спектрах представлена слабая связь.

Несмотря на то, что спектры очень сильно зависят от значения обоих параметров β и γ, в них имеются характеристики, зависящие лишь от одного из этих параметров. Так, расстояние между центрами тяжести интенсивности в обеих системах резко поляризованных вибронных полос спектра димера равно 2β·cos θ для всех величин γ. На рис. 5 видно, как увеличивается это расстояние с ростом β, а на рис. 6 показано его постоянство при разных значениях у. Угол θ образуют направления дипольных моментов переходов в обеих молекулах димера. Поскольку в ряде случаев $\theta = 0^{\circ}$ или 180° , одна из двух систем резко поляризованных полос может отсутствовать и возникают трудности в экспериментальном определении величины β при использовании только спектра поглощения димера. В этом случае удобно воспользоваться этой же теоремой Фултона и Гутермана,

Таблица IV

Колебатель- ное кванто- вое число	Волновые функции	Примечание
m = 0	$arphi_1^f arphi_2^0 U_1^f U_2^0 \ arphi_1^0 arphi_2^f U_1^0 U_2^f \ arphi_1^0 arphi_2^f U_1^0 U_2^f \ arphi_1^f arphi_2^f arphi_2^f arphi_1^f arphi_2^f $	¢ ^f − молекула 1 возбуждена в f-е электрон- ное состояние
<i>m</i> = 1	$ \begin{array}{c} \varphi_{1}^{f}\varphi_{2}^{0}\mathrm{X}_{1}^{f}U_{2}^{0} \\ \varphi_{1}^{f}\varphi_{2}^{0}U_{1}^{f}\mathrm{X}_{2}^{0} \\ \varphi_{1}^{q}\varphi_{2}^{f}U_{1}^{0}\mathrm{X}_{2}^{f} \\ \varphi_{1}^{0}\varphi_{2}^{f}U_{1}^{0}\mathrm{X}_{2}^{f} \\ \varphi_{1}^{0}\varphi_{2}^{f}\mathrm{X}_{1}^{0}U_{2}^{f} \end{array} $	 U₁^f — волновая функция нулевых колебаний молекулы 1 в <i>f</i>-м электронном состоянии X₁^f — одноквантовая колебательная функция молекулы 1 в <i>f</i>-м электронном состоянии
m = 2	$\begin{array}{c} \mathfrak{q}_{1}^{f}\mathfrak{q}_{2}^{0}\mathscr{X}_{1}^{f}U_{2}^{0} \\ \mathfrak{q}_{1}^{f}\mathfrak{q}_{2}^{0}\mathscr{X}_{1}^{f}X_{2}^{0} \\ \mathfrak{q}_{1}^{f}\mathfrak{q}_{2}^{0}U_{1}^{f}\mathscr{X}_{2}^{0} \\ \mathfrak{q}_{1}^{f}\mathfrak{q}_{2}^{0}U_{1}^{f}\mathscr{X}_{2}^{0} \\ \mathfrak{q}_{1}^{0}\mathfrak{q}_{2}^{f}U_{1}^{0}\mathscr{X}_{2}^{f} \\ \mathfrak{q}_{1}^{0}\mathfrak{q}_{2}^{f}X_{1}^{0}\mathscr{X}_{2}^{f} \\ \mathfrak{q}_{1}^{0}\mathfrak{q}_{2}^{f}\mathscr{X}_{1}^{0}X_{2}^{f} \\ \mathfrak{q}_{1}^{0}\mathfrak{q}_{2}^{f}\mathscr{X}_{1}^{0}U_{2}^{f} \end{array}$	<i>Я</i> ^f ₁ — двухквантовая колебательная функция молекулы 1 в f-м электронном состоя- нии

Основные типы вибронных конфигураций димеров

связывающей положение центров тяжести спектров димеров и мономеров: расстояние между значениями соответствующих частот равно ± β cos θ. В свою очередь величина у определяет ширину вибронного спектра для всех значений β. Эту закономерность также можно хорошо проследить на рис. 5 и 6. Первые экспериментальные спектры поглощения димеров были получены для красителей, спектр одного из которых показан на рис. 4. Общий характер спектра свидетельствует о том, что молекулы, образующие димер, параллельны друг другу, поскольку в спектре представлена лишь одна система полос спектра димера. Ослабление области чисто электронного перехода и смещение интенсивности в глубь вибронных переходов говорит о том, что это — положительная система полос в промежуточном случае, когда энергия резонансного взаимодействия между молекулами и энергия дисторсии молекул сравнимы. Однако молекулы красителей — плохие модели для рассмотрения вибронных состояний, поскольку и спектры мономеров, и спектры димеров не обладают ярко выраженной колебательной структурой. В этом отношении гораздо более удобны спектры ароматических соединений. В 1966 г. проведены подробные исследования спектров димеров антрацена 40 и его замещенных 41 и сделан анализ их вибронной структуры. Поскольку закономерности,

6 УФН, том 104, вып. 4

обнаруженные в этих спектрах, имеют характер, общий для всех ароматических молекул, целесообразно остановиться на результатах исследования этой группы веществ более подробно.

В спектрах мономеров и сэндвичевых димеров ($\theta = 0^{\circ}$) этих соединений исследованы два электронных перехода: первый электронный переход ${}^{1}A_{1g} \rightarrow {}^{1}B_{3u}$ с ориентацией дипольного момента перехода вдоль короткой



Рис. 7. Спектры поглощения ряда сэндвичевых димеров в области первого электронного перехода (${}^{1}A_{1g} \rightarrow {}^{1}B_{3u}$) при 77° К в метилциклогексане

А — антрацен; СІА — 9-хлорантрацен; ВгА — 9-бромантрацен; МеА — 9-метилантрацен. Штриховые кривые соответствуют спектрам поглощения мономеров, образующихся при диссоциации димеров при размягчении стекла⁴¹.



Рис. 8. Спектры поглощения димеров (сплошные кривые) и мономеров (штриховые кривые) тех же веществ и в тех же условиях, что и на рис. 7, в области второго электронного перехода $({}^{1}A_{1g} \rightarrow {}^{1}B_{2u})^{41}$.

оси молекулы и второй электронный переход ${}^{1}A_{1g} \rightarrow {}^{1}B_{2u}$ с направлением дипольного момента вдоль длинной оси молекулы. Полученные спектры представлены на рис. 7 и 8. Поскольку молекулы в димере параллельные системы полос. Если же молекулы располагаются под другим углом (авторам ⁴⁰ удалось получить димеры с углом между молекулами $\theta = 55^{\circ}$), то становится разрешенной и отрицательная система полос, и спектр поглощения димера значительно усложняется. Полученные спектры авторами подвергнуты анализу на основе теории Фултона и Гутермана ³⁹, в соответствии с их методом сделан теоретический расчет спектров для димеров антрацена. Остальные спектры проанализированы по аналогии. Чтобы установить тип резонансной связи в исследованных димерах, необходимо определить величины β и γ . Обе величины поддаются экспериментальному определению. Параметр γ определяет отношение интенсивностей вибронных переходов к интенсивности чисто электронного перехода, и для определения γ можно воспользоваться рис. 1. Следует при этом помнить, что рис. 1 пригоден лишь в том случае, если вибронный спектр молекулы развивается только одним колебанием. В молекуле антрацена в области первого электронного перехода активны два п. с. колебания: $v_1 = 1400 \ cm^{-1}$ и $v'_1 = 400 \ cm^{-1}$ (см. рис. 2, табл. II). Однако главная доля силы осциллятора вибронного спектра приходится на вибронные переходы с участием колебания v_1 , и поэтому с некоторой погрешностью можно рассматривать вибропный спектр, основанный на этом одном колебании. Как при анализе спектра паров антрацена (см. табл. I), так и из анализа спектра его раствора следует, что $\gamma = 1$. Второй электронный переход в молекуле антрацена содержит лишь одно колебание $v_1 = 1400 \ cm^{-1}$, интенсивность в нем главным образом сосредоточена в области полос чисто электронного перехода, так что соответствующая величина $\gamma = 0,5 - 0,6$.

Энергия резонансного взаимодействия между молекулами димера $E_{\rm pes}$ может быть определена на основании теоремы Фултона и Гутермана как разность между частотами, определяющими положение центров тяжести в спектрах мономера и соответствующего димера. Значения этих величин в cm^{-1} ($E_{\rm pes}$), отнесенных к энергии кванта колебания (β), для обоих переходов для всех исследованных веществ приведены в табл. V и VI.

Таблица V

Сравнение спектральных характеристик и констант внутри- и межмолекулярного взаимодействий в электронном переходе ${}^{1}A_{1g} \rightarrow {}^{1}B_{3u}$ антрацена и его производных

Вещество	Положение центра тяже- сти спектра мономера, см~1	Положение центра тяже- сти спектра димера, _{см-1}	Энергия резонанс- ного взаимо- действия, <i>Е</i> рез см-1	$\beta = \frac{E_{\text{peg}}*)}{h_{\text{V}}}$	Y	Энергин дистор- сни ε _d =γhv с.м-1
Антрацен 9-хлорантрацен 9-бромантрацен 9-метилантрацен	$ \begin{bmatrix} 28\ 000\pm50\\ 27\ 500\pm50\\ 27\ 100\pm50\\ 27\ 300\pm50 \end{bmatrix} $	$\begin{array}{c} 28\ 250\pm50\\ 27\ 900\pm50\\ 27\ 500\pm50\\ 27\ 600\pm50\end{array}$	$\begin{vmatrix} 250 \pm 100 \\ 400 \pm 100 \\ 400 \pm 100 \\ 300 \pm 100 \end{vmatrix}$	$\begin{array}{c} 0,18\\ 0,29\\ 0,29\\ 0,29\\ 0,21 \end{array}$	$\begin{vmatrix} \sim 1 \\ \sim 1 \\ \sim 1 \\ \sim 1 \\ \sim 1 \end{vmatrix}$	1400 1400 1400 1400

Таблица VI

Сравнение спектральных характеристик и констант внутри- и межмолекулярного взаимодействий в электронном переходе ${}^{1}\!A_{1g} \rightarrow {}^{1}\!B_{2u}$ антрацена и его производных

Вещество	Положение центра тяже- сти спектра мономера, см-1	Положение центра тяжг- сти спектра димера, см ⁻¹	Энергия ре- зонансного взаимодейст- вия, Е _{рез} , см-1	$\beta = \frac{E_{\text{pes}}}{hv}$	γ	Энергия дисторсии ε _d = γ·hv, _{см-1}
Антрацен 9-хлорантр 9-бромантр 9-метилантр	$\begin{vmatrix} 39500\pm50\\ 39250\pm50\\ 40750\pm50\\ 39200\pm50 \end{vmatrix}$	$\begin{array}{c} 41\ 200{\pm}50\\ 40\ 800{\pm}50\\ 39\ 350{\pm}50\\ 40\ 550{\pm}50 \end{array}$	1700 ± 100 1500 ± 100 1400 ± 100 1350 ± 100	$ \begin{array}{c} 1,2\\ 1,1\\ 1,0\\ 0,96 \end{array} $	0,5-0.6	700-840

Анализ величин β и γ показывает, что для всех исследованных веществ в области первого электронного перехода имеет место случай слабой резонансной связи, основанной на сравнительно небольшой величине энергии резонансного взаимодействия по отношению к энергии дисторсии молекулы. В то же время для второго электронного перехода энергия резонансного взаимодействия намного превышает энергию дисторсии, из-за чего изменения в спектре соответствуют случаю сильной резонансной связи. На рис. 9 сопоставлены экспериментально наблюдавшиеся и рассчитанные по теории Фултона — Гутермана спектры поглощения мономера и димера



Рис. 9. Спектр поглощения мономеров антрацена (a) при 77° K в метилциклогексане, полученных при размягчении стекла, содержащего фотохимически продуцированные димеры, чей спектр показан на рис. e; f) рассчитанный спектр мономера; e) то же для димера ⁴¹.



Рис. 10. Рассчитанные спектры поглощения тримера для разных значений β и у. Полуширина гауссовых полос $\alpha = 0,2$.

антрацена с параметрами β и γ , определенными экспериментально. Согласование обоих типов спектров очень хорошее. Следует сделать здесь замечание о том, что подобный успех совпадения рассчитанных по Фултону — Гутерману и экспериментальных спектров следует ожидать лишь Для тех молекулярных агрегатов, колебательные частоты молекул которых не меняются при изменении электронного состояния, так как теория Фултона — Гутермана не учитывает дефекта частоты колебания при электронном возбуждении. Величина дефекта частоты регулирует долю интенсивности, приходящейся на совмещенные и разделенные конфигурации, поскольку она делает неравноценными ситуации, при которых колебание размещается либо на электронно-возбужденной молекуле, либо на молекуле в основном электронном состоянии вследствие изменения потенциальной энергии в первом случае на величину $\Delta_{\gamma} = 0$. Вклад интенсивностей разделенных и совмещенных конфигураций для антрацена можно в этом случае проследить по вертикальным прямым, расположенным внутри огибающей вибронного перехода. Очевидно, что для молекул с заметным дефектом частоты при тех же параметрах β и γ распределение интенсивностей в экспериментальном спектре может значительно отличаться от рассчитанного по теории Фултона — Гутермана.

Вторым ограничением теории Фултона — Гутермана в силу принятого предположения является ее полная непригодность для описания вибронных спектров с н. с. колебаниями, для которых энергия дисторсии равна нулю.

Общие закономерности, установленные для вибронных спектров димеров, сохраняются и для других молекулярных агрегатов с конечным числом молекул. В 1967 г. Перрен и Гутерман⁴² рассмотрели вибронные сосстояния тримера. Тример представлял собой тригональную систему с осью симметрии третьего порядка. Основные предположения, положенные в основу расчета, были теми же, что и для димеров. Энергетическими параметрами системы были определенные выше безразмерные величины β и γ. Как и следовало ожидать, полученные результаты оказались подобными результатам для димеров. На рис. 10 представлены рассчитанные для выбранной модели тримера спектры его вибронного поглощения в зависимости от параметров β и у. Как и на рис. 5 и 6, горизонтальные линии разделяют спектры для двух взаимно ортогональных направлений поляризации света. Случаи а) и б) относятся к сильной резонансной связи, случай в) — к промежуточной, случай г) — к слабой. Расстояния между центрами тяжести отдельных компонент спектра в каждом из случаев равны 3β. Величина γ описывает ширину спектра. Экспериментальные исследования тримеров пока неизвестны.

III. ВИБРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ (ТЕОРИЯ)

1. Введение. Теоретические модели

Исследования вибронных состояний молекулярных кристаллов развивались независимо от вибронных состояний молекулярных агрегатов, и начало этих исследований следует отнести к 1948 г., когда благодаря работам Давыдова ^{43,27,28} началось интенсивное применение экситонной теории Френкеля ^{23,25} и Пайерлса ²⁴ к интерпретации спектров молекулярных кристаллов. В модели, предложенной Давыдовым, вибронные состояния описываются волной перемещающегося по кристаллу под действием резонансных сил внутримолекулярного вибронного возбуждения. С такой волной можно связать квазичастицу, за которой в последние годы укрепилось название виброн. Эта модель была развита затем разными авторами ⁴⁴⁻⁴⁹ применительно к вибронным состояниям с колебаниями разной симметрии. Она позволила объяснить общее сходство спектров кристаллов и свободной молекулы, количественно правильно описывала такие характеристики вибронного спектра, как величины давыдовских расщеплений в отдельных переходах и их интегральную интенсивность. По причине своей простоты и наглядности модель Давыдова была вплоть до 1966 г. привычной основой интерпретации вибронных сцектров кристаллов (см. обзоры ⁵⁰⁻⁵²), хотя уже в 1960 г. появились первые работы Мак-Рэя ^{35,53}, указывающие на необходимость учета при конструкции вибронных состояний кристалла возможности раздельного размещения электронного и колебательного возбуждений на молекулах кристалла в соответствии с представлениями о совмещенных и разделенных вибронных конфигурациях, введенными Мак-Клюром ³⁰. Мак-Рэй пришел к выводу, что в тех случаях, когда велика резонансная связь, вибронный спектр энергий кристалла

представляет собой широкую область спектра, определяемую энергией электронного резонансного взаимодействия. Состояния кристалла, соответствующие этой области, описываются двумя квазивекторами k. В основу проведенного рассмотрения был взят внутримолекулярный переход, в общем случае, с р-квантами колебания. При этих предположениях один из векторов **k**₁ описывает волну вибронного возбуждения с *m*-квантами колебания в указанном выше смысле, а второй — волну *п*-квантового колебательного возбуждения по электронно-невозбужденным молекулам кристалла. При этом m + n = p. Нетрудно увидеть из этого представления, что вибронные состояния Мак-Рэя представляют собой уже по сути двухчастичные состояния. В дальнейшем эти представления были развиты Мак-Рэем и для случая слабой резонансной связи 54,55. Однако используемую им теорию возмущений нельзя считать достаточно корректной *), вследствие чего ряд важных результатов не был при этом получен. В 1966 г. Рашбой 56 была предложена общая динамическая модель вибронных состояний кристалла, согласно которой экситон и фононы **) рассматриваются как стабильные квазичастицы с определенным законом взаимодействия между ними. Различные вибронные состояния кристалла определяются как связанные и диссоциированные состояния этой совокупности квазичастиц. Если в кристалле имеется лишь один фонон, связанные состояния соответствуют скоррелированному движению электронного и колебательного возбуждений, описываются одним значением квазиимпульса и в соответствии с этим являются одночастичными состояниями. В противоположность им диссоциированные состояния, соответствующие независимому движению электронного и колебательного возбуждений, характеризуются двумя значениями квазиимпульсов и являются в связи с этим двухчастичными. Видно, что одночастичные состояния в общей динамической модели имеют много общего с вибронными состояниями в модели Давыдова. Разница в них заключается в том, что в модели Давыдова электронное и колебательное возбуждения всегда находятся на одном узле, в то время как в общей динамической модели в связанном состоянии электронное и колебательное возбуждения лишь часть времени проводят на одном узле, двигаясь относительно друг друга в ограниченной области пространства. Будем называть в дальнейшем в связи с этим модель Давыдова моделью совмещенных конфигураций. Динамическая модель, использующая представления о двух типах вибронных конфигураций, более обща, и структура спектра, следующая из нее, более богата и интересна, чем в модели совмещенных конфигураций. Тем не менее модель совмещенных конфигураций оказала большое влияние на формирование представлений о количественных характеристиках вибронных состояний, привела к целому ряду правильных заключений при интерпретации спектров кристаллов, в связи с чем мы рассмотрим основные положения этой модели.

2. Модель совмещенных конфигураций

Разрабатывая общую теорию экситонных состояний кристалла, Давыдов предполагал, что независимо от типа возбуждения внутримолекулярное возбуждение в основном сохраняет свою индивидуальность в кристалле, а межмолекулярное взаимодействие является лишь малым возмущением ^{27,28}. Применительно к вибронным состояниям это предположение соответствует случаю слабой резонансной связи. В соответствии с этим

^{*)} Критику работ Мак-Рея см. в работах 97.

^{**)} Здесь и ниже под фононными ветвями спектра подразумеваются ветви, возникшие из внутримолекулярных колебаний. Учет межмолекулярных фононов будем оговаривать особо.

предположением Давыдов предлагал определять основные характеристики энергетического и оптического спектров кристалла индивидуально для каждого состояния. Следуя этим же предположениям, Крэйг и Хоббинс 44. а затем Бингел ⁴⁵ развили теорию Давыдова применительно к вибронным состояниям кристалла. В этих первых работах рассматривались вибронные состояния с участием п. с. колебаний. Поскольку резонансные взаимодействия, являющиеся при этом главным объектом рассмотрения, существенно зависят от характеристик оптических переходов в свободной молекуле, рассмотрение вибронных состояний с п. с. колебаниями не могло быть общим случаем, так как оптические характеристики вибронных переходов с участием н. с. колебаний подчиняются совсем другим закономерностям. Это обстоятельство учли Крэйг и Уолмсли 48,49, вследствие чего развитые ими теоретические представления до последнего времени были наиболее полными. Однако ниже при изложении теории одночастичных вибропных состояний мы не будем следовать схеме Крэйга и Уолмсли, а последовательно рассмотрим свойства вибронных состояний кристалла. опираясь на основные результаты теории Давыдова и используя результаты п. 1.

Значение энергии в экситонной зоне $\Im^{fm}(\mathbf{k})$ вибронного состояния, согласно теории Давыдова ^{27,28}, определяется суммами типа

$$\mathscr{L}^{fm}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{n}} {}^{\prime} M^{fm}_{0\beta, \ \mathbf{n}\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}}; \tag{12}$$

здесь α , $\beta = 1, 2, \ldots$, σ указывают положение молекулы в элементарной ячейке, вектор **n** нумерует ячейки кристалла *). $M_{0\beta,n\alpha}^{\prime m}$ — матричный элемент резонансного взаимодействия между молекулой 0β , находящейся в вибронном состоянии fm, и молекулой $\mathbf{n}\alpha$ — в основном состоянии. Выражение $M_{0\beta,n\alpha}^{\prime m}$ имеет вид

$$M^{fm}_{0\beta, n\alpha} = \int X^{mt*}_{0\beta} U^{0*}_{n\alpha} X^{mf}_{n\alpha} U^0_{0\beta} \int \varphi^{t*}_{0\beta} \varphi^{0*}_{n\alpha} \hat{M}_{0\beta, n\alpha} \varphi^0_{0\beta} \varphi^{f}_{n\alpha} d\tau_r \, d\tau_R.$$
(13)

Интегрирование производится по электронному и ядерному пространствам молекул 0β и па. Оператор энергии взаимодействия \hat{M} представляет собой сумму всех электростатических взаимодействий электронов и ядер одной молекулы с электронами и ядрами другой. При вычислении его матричных элементов в молекулярных кристаллах обычно применяется приближение точечных мультиполей. В этом приближении матричный элемент резонансного взаимодействия определяется значениями мультипольных моментов оптических переходов в свободной молекуле. В наиболее простом случае, когда оптический переход разрешен дипольно и достаточно силен, протяженность энергетической зоны определяется теми же параметрами, что и интенсивность соответствующего перехода в молекулярном спектре, а задача об определении ширин экситонных зон вибронных состояний в энергетическом спектре кристалла аналогична задаче распределения интенсивностей в вибронном спектре молекулы.

Рассмотрим выражения (13), интересуясь лишь той его частью, которая связана с количественными характеристиками оптического спектра

$$\mathcal{J}_{1,2}^{fm}(\mathbf{k}) = \mathcal{L}_{11}^{fm}(\mathbf{k}) \pm \mathcal{L}_{12}^{fm}(\mathbf{k})$$
(12a)

для направлений волновых векторов, перпендикулярных или параллельных плоскостям симметрии кристалла.

^{*)} В ряде практически важных случаев двух молекул в элементарной ячейке (например, моноклинные кристаллы симметрии C_{2h}) каждому невырожденному вибронному состоянию молекулы отвечают в кристалле две зоны одночастичных возбуждений ²⁷, ²⁸. При этом

молекулы. Как и следовало ожидать, величины $M_{0B, n\alpha}^{\prime m}$ будут определяться разными выражениями для вибронных состояний с участием п. с. и н. с. колебаний ^{44,48,49}. В первом случае

$$M_{0\beta, n\alpha}^{fm} = M_{0\beta, n\alpha}^{f0\,(0)}(R_0^0) |\xi_{00, fm}|^2.$$
(14)

Для н. с. колебаний

$$M_{0\beta, n\alpha}^{fm} = M_{0\beta, n\alpha}^{f0}(R_0^0) |R_{00, fm}|^2.$$
(15)

Матричные элементы $\xi_{00,fm}$ и $R_{00,fm}$ имеют тот же смысл, что и в выражениях (6) и (8): дополнительный верхний индекс у $M_{0\beta,n\alpha}^{f0}$ указывает, в каком порядке разложения матричного элемента дипольного момента перехода по величине смещения ядер разрешен соответствующий оптический переход в свободной молекуле (см., например, ⁹).

Суммы резонансных интегралов, определяющие значения энергии в экситонной зоне, можно записать теперь следующим образом:

$$L_{\alpha\beta}^{fm}(\mathbf{k}) = |\xi_{00}, f_m|^2 \sum_{\mathbf{n}}' M_{0\beta, \mathbf{n}\alpha}^{f0(0)} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}},$$
(16)

для вибронных состояний с участием п. с. колебаний. Если вспомнить, что, согласно (8),

$$\frac{|\xi_{00, fm}|^2}{|\xi_{00, f0}|^2} = \frac{\gamma^{2m}}{m!} ,$$

то связь между экситонной зоной чисто электронного состояния $\mathcal{P}^{f0}(\mathbf{k})$, определяемой | $\xi_{00,f0}$ |² $\Sigma' M_{0\beta,n\alpha}^{f0} e^{i\mathbf{k}n}$, и зоной вибронного состояния $\mathcal{P}^{fm}(\mathbf{k})$ с участием *m* квантов п. с. колебания выразится следующим образом:

$$\partial^{\prime m}(\mathbf{k}) = \frac{\gamma^{2m}}{m!} \, \partial^{\prime 0}(\mathbf{k}). \tag{17}$$

В свою очередь для вибронных состояний с н. с. колебаниями сумма резонансных интегралов имеет следующий вид:

$$L_{\alpha\beta}^{fm}(\mathbf{k}) = |R_{00, fm}|^2 \sum_{\mathbf{n}}' M_{0\beta, \mathbf{n}\alpha}^{f0(1)} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}}.$$
 (18)

Нетрудно заметить, что свойства экситонных зон вибронных состояний определяются типом колебаний. Так, экситонные зоны с участием п. с. колебаний аналогичны зоне чисто электронного состояния. Абсолютное значение энергии в вибронной зоне определяется соответствующим фактором Франка — Кондона, и в рассмотренном приближении имеется корреляляция между размерами экситонной зоны вибронного состояния и силой осциллятора соответствующего молекулярного вибронного перехода. Учет второго порядка в теории возмущений по межмолекулярному взаимодействию (вклад резонансных взаимодействий в других электронных состояниях в характеристики резонансного взаимодействия в рассматриваемом состоянии — эффект Крэйга ⁴⁴⁻⁴⁹ не нарушает эту корреляцию).

Что касается вибронных состояний с н. с. колебаниями, то их экситонные зоны не связаны с зоной чисто электронного состояния, а вследствие эффекта Герцберга — Теллера являются величинами первого порядка малости и определяются зонами других выше лежащих чисто электронных состояний. Этот вывод справедлив лишь в том случае, когда смешивание электронных волновых функций в эффекте Герцберга — Теллера не затрагивает основное состояние. Обычно это всегда имеет место, поскольку расстояние от основного электронного состояния до всех возбужденных много больше расстояния между ближайшими возбужденными состояниями. Именно на это различие в свойствах зон вибронных экситонных состояний с участием п. с. и н. с. колебаний впервые указали Крэйг и Уолмсли ^{48,49}.

Иллюстрацией справедливости этих соотношений могут служить зависимости между интенсивностями вибронных переходов с участием колебаний разных симметрий и величинами давыдовского расщепления в них для кристаллов с несколькими молекулами в элементарной ячейке. Многочисленные примеры этого приведены в обзорах 49-52.

3. Общая динамическая модель

Динамическая модель, предложенная Рашбой ⁵⁶, является закономерным распространением на вибронные возбужденные состояния молекулярных кристаллов «многочастичного» подхода теории твердого тела. На основе представлений о твердом теле как о системе квазичастиц в динамической модели вибронные состояния представляются системой взаимодействующих между собой одного экситона и одного или нескольких фононов. Из самой общей постановки задачи следует, что вибронным состояниям кристалла отвечает совокупность диссоциированных и связанных состояний описывающих его квазичастиц. Основоположником такого рассмотрения составных возбужденных состояний кристалла является Бете 57, рассмотревший двухмагнонные состояния линейного кристалла как связанные и диссоциированные состояния двух взаимодействующих магнонов. С этой же точки зрения может быть рассмотрена структура спектра электроннодырочных состояний. Диссоциированные состояния этой пары квазичастиц составляют основу зонной схемы твердых тел, а обусловленные электронно-дырочным взаимодействием связанные состояния являются экситонами Ванье — Мотта 58. Большие вычислительные трудности, а также отсутствие запросов со стороны эксперимента привели к тому, что это направление в течение длительного времени практически не развивалось. Некоторый импульс был ему дан в 1960 г. требованием объяснения сложной, непонятной с традиционной экситонной точки зрения структуры вращательно-колебательного спектра кристалла пароводорода ⁵⁹. Теория вращательно-колебательных состояний кристалла как связанных и диссоциированных состояний вращательного экситона и фонона была разработана Ван-Кранендонком в 1959—1960 гг. 60,61, в результате чего была произведена количественная интерпретация спектра кристалла. С улучшением вычислительной техники и особенно с внедрением полевых методов в теорию твердого тела можно связать начавшиеся в начале 60-х годов и все убыстряющееся развитие многочастичной теории составных состояний твердого тела. Двухмагнонные состояния трехмерных кристаллов (Вортис ⁶², 1963 г.), вибронные состояния молекулярных кристаллов (Рашба ^{57,63}, 1966 и 1968 г.), экситон-магнонные состояния в антиферромагнитных кристалах (Лаудон ⁶⁴ и Фриман и Хопфилд ⁶⁵, 1968 г.), экситон-фононные комплексы (Тойозава и Хермансон ⁶⁶, 1968 г.), полярон-фононные комплексы (Мельников и Рашба ^{66а} 1969 г., Левинсон ⁶⁶⁶, 1970 г.), двухфононные комплексы (Коуген и др. 66в, 1969 г.), многофононные состояния молекулярных кристаллов в области обертонов внутримолекулярных колебаний (Агранович 67, 1970 г.) *). Эти теоретические работы стимули-

^{*)} Для полноты обзора следует отметить ряд работ о кооперативных экситонных состояниях ⁶⁸⁻⁷⁰. Эти состояния также являются многочастичными. Однако, в отличие от цитируемых выше работ, в которых соотношение между энергией взаимодействия квазичастиц и суммой их кинетических энергий может быть практически произвольным, теория кооперативных состояний, базирующаяся на теории возмущений, относится к предельному случаю, когда первая из этих величин много меньше второй. Это обстоятельство сразу же приводит к потере связанных состояний и ограничивает в связи с этим применение теории ⁶⁶⁻⁷⁰ лишь кругом вопросов двух-и многоэлектронных возбужденных состояний кристалла.

ровали большое число экспериментальных исследований и открыли новые стороны спектральных свойств твердых тел: вибронных состояний молекулярных кристаллов ⁷¹⁻⁷⁷, экситон-магнонных состояний антиферромагнитных кристаллов ⁷⁸⁻⁸⁰, экситон-фононных комплексов в ряде ионных кристаллов ⁸¹⁻⁸³, поглощение в области обертонов колебаний молекулярных кристаллов ⁸⁴.

Единство подхода к разнообразным явлениям, возможность произвести количественные расчеты в ряде случаев до конца делают многочастичное рассмотрение возбужденных состояний кристаллов в настоящее время наиболее перспективным.

Общность подхода, конечно, не исключает специфических особенностей конкретной системы квазичастиц, в связи с чем детальная теория вибронных состояний существенно отличается. скажем, от теории экситон-магнонных взаимодействий. Выразителем этого отличия является для каждой задачи оператор взаимодействия квазичастиц между собой и требования, налагаемые на этот оператор в связи с сохранением числа квазичастиц в исследуемой задаче. Лишь при соблюдении последнего условия возможно реальное исследование полного гамильтониана системы и получение в ряде случаев общего решения. При построении вибронных состоний Рашбе ^{56,63} удалось выполнить эти требования, рассмотрев динамическую модель этих состояний, существо которой будет изложено ниже.

Гамильтониан невзаимодействующих между собой экситонов и фононов в узельном представлении может быть представлен как сумма двух членов:

$$\mathscr{H}_{00} = \sum_{\mathbf{n}\alpha} \left[\varepsilon^{f} \varphi_{\mathbf{n}\alpha}^{+} \varphi_{\mathbf{n}\alpha} - \nu^{0} \mathbf{X}_{\mathbf{n}\alpha}^{+} \mathbf{X}_{\mathbf{n}\alpha} \right], \tag{19}$$

$$\mathscr{H}_{\mathrm{pes}} = \sum_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}' [M_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} \varphi_{\mathbf{n}\alpha}^{\dagger} \varphi_{\mathbf{n}\beta} + \mu_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} \mathbf{X}_{\mathbf{n}\alpha}^{\dagger} \mathbf{X}_{\mathbf{n}\beta}];$$
(20)

здесь $\varphi_{n\alpha}^+$ и $X_{n\alpha}^+$ — соответственно операторы рождения на узле па экситона и фонона, ε' и v^0 — термы электронного и колебательного возбуждений кристалла, $M_{n\alpha, m\beta}$ и $\mu_{n\alpha, m\beta}$ представляют собой резонансные интегралы, определяющие вероятность передачи соответствующего возбуждения с узла на узел. В гармоническом приближении оператор экситон-фононного взаимодействия имеет вид

$$\mathscr{H}_{\text{int}} = \mathscr{H}_{\text{int}}^{(1)} + \mathscr{H}_{\text{int}}^{(2)} = \sum_{n\alpha} \varphi_{n\alpha}^{+} \varphi_{n\alpha} \left[a \left(X_{n\alpha}^{+} + X_{n\alpha} \right) + b \left(X_{n\alpha}^{+} + X_{n\alpha} \right)^{2} \right] + H_{\text{int}}^{(2)}.$$
(21)

Первое слагаемое в $\mathscr{H}_{int}^{(1)}$ описывает смещение положения равновесия внутримолекулярных осцилляторов при электронном возбуждении, а второе изменение колебательных частот при возбуждении. $\mathscr{H}_{int}^{(2)}$ включает члены экситон-фононного взаимодействия, описывающие различные типы электронно-колебательного движения по кристаллу и содержащие поэтому индексы разных узлов.

Из-за практически бесконечного числа молекул невозможно получить решение задачи в общем виде с гамильтонианом взаимодействия в виде (21). Вследствие этого Рашбой ^{56,62} были выделены предельные случаи, которые могут быть строго исследованы. Предложенное им упрощение основывается на том, что главной особенностью фононов, возникающих из внутримолекулярных колебаний, является относительно большая величина их средней частоты v^0 при небольшой величине дисперсии. Во многих практически важных случаях v^0 больше ширины экситонной зоны $\tilde{\mathcal{I}}^{0}$. Иногда с высокой точностью выполняется и сильное неравенство $v^0 \gg \tilde{\mathcal{I}}^{0}$. При выполнении этого неравенства передача экситона с узла на узел про-исходит с сохранением числа фононов, так как матричные элементы всех

процессов, связанных с изменением числа фононов, входят с большими энергетическими знаменателями. Таким образом, фонон оказывается стабильной частицей, и задача об электропно-колебательном спектре кристалла может быть сведена к динамической задаче исследования взаимного движения нескольких стабильных квазичастиц: экситона и одного (или нескольких) фонона.

Таким образом, полагая $M_{n\alpha, m\beta}$, $\mu_{n\alpha, m\beta}$ и дефект частоты колебания $\Delta_{\mathbf{v}}$, которые могут быть сравнимы между собой, все значительно меньше частоты фононов \mathbf{v}^0 и производя каноническое преобразование, исключающее линейные члены, определяющие изменение числа фононов в $\mathscr{H}_{1nt}^{(1)}$, Рашба ⁶³ получил динамический гамильтониан, позволяющий строгое исследование общего решения:

$$\mathscr{H}_{\text{int}} = \frac{1}{\mathfrak{M}} \sum_{\substack{\mathbf{k}_{, \mathbf{k}_{1}, \mathbf{k}_{2}} \\ \alpha \beta \gamma \delta}} U_{\alpha \beta \gamma \delta}(\mathbf{k}, \mathbf{k}_{1}, \mathbf{k}_{2}) \varphi_{\mathbf{k}_{1}\alpha}^{+} X_{\mathbf{k}-\mathbf{k}_{1}\beta}^{+} X_{\mathbf{k}-\mathbf{k}_{2}\gamma} \varphi_{\mathbf{k}_{2}\delta};$$
(22)

здесь \Re — число ячеек в основной области, индексы α , β , γ , δ указывают номер молекулы в элементарной ячейке; \mathbf{k} , \mathbf{k}_1 , \mathbf{k}_2 соответствуют квазиимпульсам различных движений, а матрица $U_{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ имеет вид

$$U(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = J(\mathbf{k}) + K(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}) + T(\mathbf{k}_2) + T^*(\mathbf{k}_1),$$
 (22a)

где

$$egin{aligned} &J_{lphaeta\gamma\delta}\left(\mathbf{k}
ight)=J_{lpha\gamma}\left(\mathbf{k}
ight)\delta_{lphaeta}\delta_{\gamma\delta},\ &K_{lphaeta\gamma\delta}\left(\mathbf{k}
ight)=K_{lphaeta}\left(\mathbf{k}
ight)\delta_{lpha\gamma}\delta_{eta\delta},\ &T_{lphaeta\gamma\delta}\left(\mathbf{k}
ight)=T_{lpha\delta}\left(\mathbf{k}
ight)\delta_{lphaeta}\delta_{lpha\gamma},\ &T_{lphaeta\gamma\delta}\left(\mathbf{k}
ight)=T_{\deltalpha}\left(\mathbf{k}
ight)\delta_{eta\delta}\delta_{\gamma\delta}. \end{aligned}$$

Величины $J_{\alpha\gamma}(\mathbf{k})$ и др. представляют собой резонансные суммы типа

$$J_{\alpha\gamma}\left(\mathbf{k}\right) = \sum_{\mathbf{n}-m} J_{\mathbf{n}\alpha,\ \mathbf{m}\gamma} e^{-i\mathbf{k}\left(\mathbf{n}_{\alpha}-\mathbf{m}_{\gamma}\right)} \quad \text{ if } \mathbf{T}. \ \mathbf{J}.$$

Матричный элемент $J_{n\alpha, m\gamma}$ при $n\alpha = m\gamma$ равен изменению частоты колебания при электронном возбуждении Δ_{ν} , а при $n\alpha \neq m\gamma$ определяется вероятностью одновременной передачи экситона и фонона с узла на узел. Выражение для $J_{n\alpha, m\gamma}$ имеет вид

$$J_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\gamma} = \langle \varphi_{\mathbf{n}\alpha}^{+} \mathbf{X}_{\mathbf{n}\alpha}^{+} \varphi_{\mathbf{m}\gamma} \mathbf{X}_{\mathbf{m}\gamma} \hat{M} \varphi_{\mathbf{n}\alpha} \mathbf{X}_{\mathbf{n}\alpha} \varphi_{\mathbf{m}\gamma}^{+} \mathbf{X}_{\mathbf{m}\gamma}^{+} \rangle;$$
(23)

здесь \hat{M} — оператор межмолекулярного резонансного взаимодействия. Нетрудно убедиться, что выражение для $J_{n\alpha, m\gamma}$ полностью совпадает с выражением (13) для матричного элемента резонансного взаимодействия в вибронном состоянии в модели совмещенных конфигураций.

Матричный элемент $K_{n\alpha, m\beta}$ определяется вероятностью обмена местами между экситоном и фононом, находящимися на разных узлах, и характеризует, таким образом, обменно-резонансное взаимодействие. Выражение для $K_{n\alpha, m\beta}$

$$K_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} = \langle \varphi_{\mathbf{n}\alpha}^{+} \mathbf{X}_{\mathbf{n}\alpha} \varphi_{\mathbf{m}\beta} \mathbf{X}_{\mathbf{m}\beta}^{+} M \varphi_{\mathbf{n}\alpha} \mathbf{X}_{\mathbf{n}\alpha}^{+} \varphi_{\mathbf{m}\beta}^{+} \mathbf{X}_{\mathbf{m}\beta} \rangle.$$
(24)

Матричные элементы $T_{n\alpha, m\delta}$ и $T^*_{n\delta, m\alpha}$ определяют влияние фонона на вероятность перемещения экситона и описывают распад совмещенной ($T_{n\alpha, m\delta}$) и совмещение разделенной ($T^*_{n\delta, m\alpha}$) вибронных конфигураций. Им отвечают следующие интегралы:

$$T_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\delta} = \langle \varphi_{\mathbf{n}\alpha}^{+} \mathbf{X}_{\mathbf{n}\alpha}^{+} \varphi_{\mathbf{m}\delta} \mathbf{X}_{\mathbf{m}\delta} \hat{M} \varphi_{\mathbf{n}\alpha} \mathbf{X}_{\mathbf{n}\alpha}^{+} \varphi_{\mathbf{m}\delta}^{-} \mathbf{X}_{\mathbf{m}\delta} \rangle, T_{\mathbf{n}\delta, \mathbf{m}\alpha}^{*} = \langle \varphi_{\mathbf{n}\delta} \mathbf{X}_{\mathbf{n}\delta}^{+} \varphi_{\mathbf{m}\alpha}^{+} \mathbf{X}_{\mathbf{m}\alpha} \hat{M} \varphi_{\mathbf{n}\delta}^{+} \mathbf{X}_{\mathbf{n}\delta}^{+} \varphi_{\mathbf{m}\alpha} \mathbf{X}_{\mathbf{m}\alpha} \rangle.$$
(25)

При выводе (22а) предполагалось, что можно пренебречь движением фонона, что соответствует случаю $M_{n\alpha, m\beta} \gg \mu_{n\alpha, m\beta}$. В большинстве практически важных случаев это условие строго выполняется. Таким образом, в динамической модели вибронных состояний существуют различные механизмы эффективного взаимодействия. Простейший из них связан с уменьшением колебательной частоты при возбуждении молекулы и соответствует «контактному» притяжению экситона и фонона (интеграл J_{па.па}). Величина Δ_{v} играет роль потенциальной энергии, и это взаимодействие является единственным локальным взаимодействием, следуемым из $\mathscr{H}^{(i)}_{\mathrm{int}}$ в (21). Остальные экситон-фононные взаимодействия существенно нелокальны и определяются одновременным перемещением экситона и фонона в совмещенной конфигурации $(J_{\alpha\nu}(\mathbf{k}))$, обменом экситона и фонона местами $(K_{\alpha\beta}(\mathbf{k}))$, распадом и совмещением вибронных конфигураций $(T_{\alpha\delta}(\mathbf{k}))$ и $T^*_{\delta lpha} \left({f k}
ight)$). Эти нелокальные взаимодействия являются следствием смещения равновесия ядерной конфигурации при электронном возбуждении и играют поэтому главную роль для п. с. колебаний. В противоположность этому для н. с. колебаний главное значение приобретает член «контактного» взаимодействия. В соответствии с различием в симметрии колебаний осуществляются различные соотношения между $J_{n\alpha, m\gamma}, K_{n\alpha, m\beta},$ T_{nα, mδ} и M_{nα, mβ}. Для п. с. колебаний

$$J_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} = K_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} = -T_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} = \gamma^2 M_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}^{f_0(0)} e^{-\gamma^2}$$
(26)

(см. выражение (17) п. 2 этой главы *); здесь γ — константа внутримолекулярной связи, $M_{n\alpha, m\beta}^{j0\,(0)}$ — матричный элемент полного электронного резонансного взаимодействия, множитель $e^{-\gamma^2}$ отражает перенормировку, «одевание», электронного резонансного интеграла, вызванную взаимодействием с виртуальными фононами. Для н. с. колебаний в соответствии с выражением (15)

$$J_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} = K_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} = \frac{|R_{00, f1}|^2}{|\xi_{00, f0}|^2} M_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}^{f0(1)}, |K_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}| \gg |T_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}|;$$
(27)

здесь $M_{n\alpha, m\beta}^{f_0(1)}$ представляет собой резонансные взаимодействия в верхних возбужденных состояниях и входит в (27) с большим энергетическим знаменателем.

Полный динамический гамильтониан системы, находящейся в вибронном возбужденном состоянии, представляет собой сумму операторов \mathcal{H}_{00} (в виде (19)), \mathcal{H}_{pe3} (в виде (20)) и \mathcal{H}_{1nt} (в виде (22)). Таким образом, задача о вибронных взаимодействиях в системе с бесконечным числом частиц оказалась сведенной к задаче о двух стабильных квазичастицах с определенным законом эффективного взаимодействия между ними.

Такую задачу удобно изучать методами квантовой теории поля, вводя в рассмотрение функцию Грина системы. Используя ясный физический смысл функции Грина, Рашбе ^{56,63} удалось проанализировать в общем виде задачу об экситон-фононных взаимодействиях в кристалле, решив ее в ряде случаев строго.

^{*)} Величины J_{nα, mβ} и K_{nα, mβ} равны друг другу лишь при симметрии спектров поглощения и люминесценции, которая в общем случае может быть нарушена ^{85, 86}. Однако они могут быть легко вычислены на основании свойств молекулярных спектров.

Функция Грина для задачи, содержащей взаимодействующие экситон и фонон, описывается обычной двухчастичной функцией

$$\widetilde{F}_{\mathbf{n}_{1}\sigma_{1}, \mathbf{n}_{2}\sigma_{2}, \mathbf{n}_{3}\sigma_{3}, \mathbf{n}_{4}\sigma_{4}}(t-t') = -i \langle P \varphi_{\mathbf{n}_{1}\sigma_{1}}(t) \mathbf{X}_{\mathbf{n}_{2}\sigma_{2}}(t) \varphi_{\mathbf{n}_{3}\sigma_{3}}^{+}(t') \mathbf{X}_{\mathbf{n}_{4}\sigma_{4}}^{+}(t') \rangle$$
(28)

и является амплитудой вероятности того, что состояние системы в момент времени t' при условии, что в момент времени t в системе была электронно возбуждена молекула $\mathbf{n}_1 \sigma_1$, а молекула $\mathbf{n}_2 \sigma_2$ находилась в колебательном состоянии, совпадает с состоянием той же системы, полученным перемещением электронного возбуждения на молекулу $\mathbf{n}_3 \sigma_3$, а колебательного на $\mathbf{n}_4 \sigma_4$. Таким образом, функция \widetilde{F} описывает распространение по кристаллу двух возбуждений. Индексы \mathbf{n}_i указывают помер ячейки, а σ_i нумеруют молекулы в ней.

Спектр энергий системы, описываемой функцией \vec{F} , при любой величине энергии взаимодействия между экситоном и фононом, содержит область энергий двухчастичных состояний, представляющих собой при пренебрежении малыми поправками собственные значения оператора $\mathcal{H}_{00} + \mathcal{H}_{pes}$ в выражениях (19) и (20). Центр тяжести этой области отвечает сумме электронного и колебательного термов $\epsilon^{t} + \nu^{0}$ кристалла, а ширина ее

определяется суммой ширин экситонной $\widetilde{\mathcal{P}}^{\prime 0}$ и фононной $\widetilde{\mu}$ зон.

Но среди большого набора функций \tilde{F} имеются функции типа

$$F_{\mathbf{n}\alpha,\mathbf{m}\beta}(t-t') = -i \langle P\varphi_{\mathbf{n}\alpha}(t) X_{\mathbf{n}\alpha}(t) \varphi_{\mathbf{m}\beta}^{+}(t') X_{\mathbf{m}\beta}^{+}(t') \rangle, \qquad (29)$$

описывающие распространение по кристаллу электронно-колебательного возбуждения как целого. Как и полной функции \tilde{F} , ей соответствует область двухчастичных состояний в области энергий $\varepsilon^{f} + v^{0}$ и полюсы вне этого спектра. Эти полюсы означают наличие в системе взаимодействующих частиц связанного состояния, соответствующего новой квазичастице — виброну. Энергия, отвечающая полюсу, может интерпретироваться как энергия виброна. Существование полюса критично зависит от энергии экситон-фононного взаимодействия. Оптические свойства кристалла полностью описываются функцией F. Это связано с тем, что в приближении Гайтлера — Лондона оптические свойства кристалла определяются оптическим возбуждением одной молекулы. Вследствие этого в дальнейшем при анализе вибронных спектров кристаллов мы будем ссылаться на функцию $F_{п\alpha, m\beta}$.

Возвращаясь к анализу динамического гамильтониана, заметим, что даже с упрощенным оператором экситон-фононного взаимодействия в форме (22a) он достаточно сложен для исследования в общем виде. Воспользуемся в связи с этим зависимостью величин входящих в \mathcal{H}_{int} членов от симметрических свойств фононов и рассмотрим вибронные состояния для п. с. и н. с. фононов в отдельности.

4. Вибронные спектры кристалла с неполносимметричным внутримолекулярным колебанием

Главное упрощающее обстоятельство, используемое при анализе вибронного спектра с н. с. фононом, заключается в том, что в операторе экситон-фононного взаимодействия \mathcal{H}_{int} в форме (22a) преобладает член $J_{n\alpha}$, $n_{\alpha} = \Delta_{v}$. Все остальные члены из-за соотношений (27), являющихся следствием внутримолекулярного эффекта Герцберга — Теллера ¹⁵, не превышают нескольких см⁻¹ и могут быть опущены в сравнении с Δ_{v} , равным десяткам см⁻¹. Пренебрежение этими членами означает пренебрежение всеми эффектами, связанными с перемещением фонона как самого по себе, так и в совокупности с экситоном. В этих условиях задача о вибронных состояниях превращается в задачу с локальным потенциалом. Колеблющаяся молекула превращается в «ловушку» для экситона с глубиной потенциальной ямы, равной Δ_{v} . В большинстве известных примеров $\Delta_{v} < 0$, и поэтому совмещение экситона и фонона на одном узле сопровождается выигрышем потенциальной энергии. Качественно на эту особенность вибронных состояний с н. с. колебанием указали Ниман и Робинсон ⁸⁷ на основе изучения электронных спектров примесных систем. Будучи сведена к задаче с локальным взаимодействием, задача о вибронном спектре кристалла с н. с. колебанием имеет точное решение.

Запаздывающая экситон-фононная функция Грина (ее фурье-трансформанта) в этом случае описывается соотношением

$$F(\mathbf{v}) = \frac{G(\mathbf{v} - \mathbf{v}^0)}{1 - \Delta_{\mathbf{v}} G(\mathbf{v} - \mathbf{v}^0)};$$
(30)

здесь $G(v - v^0)$ — функция Грина невозмущенного экситонного состояния ⁵⁶. В соответствии с (30) спектр энергий двухчастичных вибронных

Gmax

G(v°+Ĩ^f

состояний представляет собой смещенную в шкале частот на величину частоты колебания в основном состоянии v⁰ экситонную зону. Вне этой зоны при условии

$$1 - \Delta_{\mathbf{v}} G\left(\mathbf{v} - \mathbf{v}^0\right) = 0 \tag{31}$$

могут существовать зоны одночастичных состояний. Хорошо известно из теории примесных электронных состояний ⁸⁸⁻⁹¹, что в трехмерных кристаллах уравнение (31) имеет изолированное решение не при всех величинах Δ_v . На рис. 11 приведен типичный вид действительной части ϕ ункции G(v) при колоколообразном спектральном распределении плотности состояний в экситонном спектре ρ (v). Максимум и минимум функции G(v) отвечают $(\Delta_{\max})^{-1}$ $\hat{\mathbf{u}}$ (Δ_{\min})⁻¹ соответственно. При $\Delta_{v} < \Delta_{\max}$ или $\Delta_{v} > \Delta_{\min}$ решение уравнения (31) не существует. Зна-

чения $G(v_0)$ и $G(\hat{\partial}^{t_0} + v^0)$ определяют Δ_{cr}^- и Δ_{cr}^+ соответственно, которые являются предельными для существования реального одночастичного состояния вне интервала $(v^0, \tilde{\partial}^{f_0} + v^0)$. При $\Delta_{max} < \Delta_v < \Delta_{cr}^+$ или $\Delta_{min} > \Delta_v > \Delta_{cr}^-$ можно говорить о существовании виртуальных одночастичных вибронных состояниях. Тут следует отметить явный недостаток модели совмещенных конфигураций, согласно которой связанное вибронное состояние принимается существующим всегда.

Спектр поглощения кристалла определяется мнимой частью функции $F(\mathbf{v})$. При $\Delta_{\mathbf{v}} < \Delta_{\mathrm{cr}}^+$ и $\Delta_{\mathbf{v}} > \Delta_{\mathrm{cr}}^-$ он состоит из двух частей. Первая часть соответствует δ -образной полосе одночастичного поглощения и описывается соотношением

$$\sigma(\mathbf{v}) = \frac{r}{\Delta_{\mathbf{v}}^2} \frac{\delta(\mathbf{v} - \overline{\mathbf{v}_0})}{|G'(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)|}, \qquad (32)$$

v₀ — положение одночастичной полосы; здесь σ (ν) — тензор про-



ховой кривой.

 $G(\mathbf{v})$

водимости кристалла; r — сила осциллятора внутримолекулярного перехода. Полоса двухчастичного поглощения имеет спектральное распределение в области (v^0 , $\tilde{\partial}^{f_0} + v^0$), подчиняющееся формуле

$$\sigma(\mathbf{v}) = \frac{r\rho(\mathbf{v})}{[1 - \Delta_{\mathbf{v}} \operatorname{Re} G(\mathbf{v})]^2 + \pi^2 \Delta^2_{\mathbf{v}} \rho(\mathbf{v})^2} , \quad \text{где } G_{(\mathbf{v})} = \int_{0}^{5/6} \frac{\rho(\mathbf{v}')}{\mathbf{v} - \mathbf{v}' + i\delta} \, d\mathbf{v}', \, \delta \to 0^+. \tag{33}$$

За начало отсчета принята красная граница экситонной зоны, смещенная на v^0 . Величина интегральной интенсивности одночастичного поглощения I_1 равна

$$I_{1} = r |a|^{2} = r \left[\Delta_{v}^{2} \frac{dG}{dv} \Big|_{v = \overline{v}_{0}} \right]^{-1};$$
(34)

4

здесь $|a|^2$ — квадрат модуля волновой функции экситона на узле, в котором находится колеблющаяся молекула. Интегральная интенсивность двухчастичного поглощения I_2 равна $I_2 = r(1 - |a|^2)$. Таким образом, отношения I_1 и I_2 подчиняются соотношению

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{|a|^2}{1 - |a|^2} \,. \tag{35}$$

Величина | a |² при фиксированной ширине экситонной зоны и распределении плотности состояний в ней существенным образом зависит от величины Δ_{y} , меняясь при изменении этого параметра от 1 до 0.

Выражения (31) и (34) полностью аналогичны выражениям в электронной теории примесного кристалла с изотопической примесью, если Δ_{ν} заменить разностью электронных термов молекул примеси и основного вещества, а под | a |² понимать квадрат амплитуды волновой функции экситона на примесном узле ^{76,89,92}. Таким образом, одночастичная зона, как и примесный уровень, при малых величинах | Δ_v | будет в согласии с (31) отталкиваться от границы спектра двухчастичных состояний. Одновременно с этим можно по аналогии с примесными состояниями ввести для одночастичных вибронных состояний понятие об их радиусе в соответствии с величиной | a |². Если | a |² = 1, электронное возбуждение находится на колеблющейся (примесной) молекуле и соответствующее одночастичное вибронное (примесное) состояние является состоянием малого раднуса. Равенство | a |² = 1 выполняется при значениях | Δ_{v} | $\geqslant \tilde{\partial}^{f_{0}}$. При | a |² < 1 электронное возбуждение проводит часть времени на молекулах, соседних с колеблющейся (примесной) молекулой, и для соответствующего состояния характерен большой радиус. Для выполнения этого неравенства необходимо, чтобы $|\Delta_v| \sim |\Delta_{cr}|$. При $\Delta_v < \Delta_{cr}^+$ и $\Delta_v > \Delta_{cr}^$ вибронная одночастичная зона (примесный уровень) не отщепляется от непрерывного спектра. Рассмотрим общий вид вибронных спектров поглощения молекулярного кристалла с н. с. колебанием в трех случаях, которыми практически исчерпываются все возможные ситуации в кристаллах.

1. В спектре энергий кристалла отсутствуют одночастичные состояния. В этом случае в интервале (v^0 , $\tilde{\partial}^{f0} + v^0$) наблюдается широкая полоса поглощения, подчиняющаяся правилу отбора

$$\mathbf{k}_{\mathbf{\Theta}\mathbf{K}\mathbf{C}} + \mathbf{k}_{\mathbf{\Phi}\mathbf{O}\mathbf{H}} = \mathbf{q}_{\mathbf{\Phi}\mathbf{O}\mathbf{T}}.\tag{36}$$

Спектральное распределение интенсивности в ней подчиняется соотношению (33). Интегральная интенсивность поглощения равна полной силе осциллятора внутримолекулярного перехода.

2. В спектре энергий кристалла одночастичные состояния существуют, но для них величина $|a|^2 < 1$. В спектре поглощения кристалла должны наблюдаться две полосы поглощения. Одночастичная полоса будет расположена в области ν ~ ν₀, соответствующей полюсу функции (27) при данном Δ_ν. Оптический переход, обусловливающий эту полосу, подчиняется правилу отбора

$$\mathbf{k}_{\mathsf{вибр}} = \mathbf{q}_{\mathbf{\phi} \mathsf{o} \tau}.\tag{37}$$

Частота v смещена относительно v_0 настолько, насколько смещен уровень с $\mathbf{k} = \mathbf{q}$ в одночастичной вибронной зоне относительно ее центра тяжести. Двухчастичная полоса поглощения описывается (33), и ее интегральная интенсивность в единицах силы осциллятора равна $1 - |a|^2$.

3. Величина $|a|^2 \sim 1$ для одночастичных состояний. Вибронные одночастичные состояния являются состояниями малого радиуса. В спектре поглощения должна присутствовать лишь одночастичная полоса. В этом



Рис. 12. Схема спектра поглощения моноклинного кристалла с двумя молекулами в элементарной ячейке в областях чисто электронного и вибронного переходов с участием н. с. колебания.

v^f — частота колебания кристалла в f-м возбужденном состоянии.

предельном случае свойства оптического спектра получаются такими, какими они следуют из модели совмещенных конфигураций.

Если кристалл содержит несколько молекул в элементарной ячейке, становятся существенными поляризационные свойства спектра. Рассмотрим наиболее распространенный случай моноклинного кристалла с двумя молекулами в элементарной ячейке. Схема оптического спектра такого кристалла показана на рис. 12. При построении оптического спектра в области вибронного перехода выбран случай одночастичного состояния большого радиуса.

Чисто электронный переход представлен двумя резко поляризованными полосами A_1 и B_1 , расположенными в разных компонентах спектра и отвечающими переходам в точки $\mathbf{k}_{\text{экс}} = \mathbf{q}_{\phi \text{от}}$ двух экситонных зон. Обе экситонные зоны смыкаются в **k**-пространстве на границе зоны Бриллюэна для всех векторов **k**, перпендикулярных моноклинной оси **b**, являющейся винтовой осью симметрии второго порядка ⁹³. Вследствие этого на рисунке обе зоны представлены непрерывным спектром энергий. Частотой v_{ρ} отмечен терм электронного возбуждения кристалла, являющийся центром тяжести экситонного спектра.

В вибронной области спектра заштрихованная область, полученная переносом экситонного спектра на величину частоты колебания в основ-

ном электронном состоянии v^0 , представляет собой спектр Двухчастичных состояний. При выбранном условии $|a|^2 < 1$ зона одночастичных состояний существует и находится слева ($\Delta_v < 0$) от двухчастичного спектра. Она оттолкнута от положения терма совмещенной вибронной конфигурации v_{σ} , что показано волнистой стрелкой. В поглощении кристалла в обеих главных компонентах спектра проявляются две полосы поглощения: *М*-полоса одночастичного спектра и *D*-полоса двухчастичного. Поляризационные свойства обеих полос подчиняются модели ориентированного газа. Величина квадрата амплитуды $|a|^2$ одна и та же в обеих компонентах спектра, вследствие чего в обеих компонентах отношение суммарной интенсивности *M*- и *D*-полос подчиняется соотношению (35). Формы *M*- и *D*-полос описываются соотношениями (32) и (33).

В предельном случае больших $|\Delta_v|$ в спектре поглощения останется лишь *M*-полоса. Если же $|\Delta_v| < |\Delta_{cr}|$, в спектре поглощения будет наблюдаться лишь одна *D*-полоса. Таким образом, из приведенного описания видно, насколько тесно связаны друг с другом характеристики экситонного и вибронного спектров в случае н. с. фононов. Важную роль для анализа этой связи, а также для количественной интерпретации вибронных спектров поглощения имеет ряд интегральных соотношений, устанавливаемых динамической теорией.

1. Суммарная интенсивность поглощения в *M*- и *D*-полосах равна полной силе осциллятора вибронного поглощения в кристалле. Вследствие этого в единицах силы осциллятора

$$\int_{\sigma} \sigma(\mathbf{v}) \, d\mathbf{v} = \mathbf{1} \,. \tag{38}$$

Одновременно с этим поляризационные отношения в *M*- и *D*-полосах определяются моделью ориентированного газа.

2. Центр тяжести вибронного поглощения

$$\mathbf{v}_{\sigma} = \int_{\sigma} \mathbf{v}' \sigma\left(\mathbf{v}'\right) d\mathbf{v}' \tag{39}$$

(со-область интегрирования включает М- и Д-полосы)

совпадает с термом совмещенной вибронной конфигурации в кристалле, определяемом как

$$\mathbf{v}_{\sigma} = \mathbf{v}_{\rho} + \mathbf{v}^0 + \Delta_{\mathbf{v}},\tag{40}$$

где v_{ρ} — центр тяжести плотности состояний экситонного спектра. Соотношение (38) является законом сохранения нулевого момента полос поглощения, а соотношения (39) и (40) устанавливают связь между первыми моментами кривых σ (v) и ρ (v — v⁰). В дополнение к этим законам сохранения существует также равенство вторых моментов кривых σ (v) и ρ (v) ⁷⁶:

$$\int_{\sigma} (\mathbf{v}' - \mathbf{v}_{\sigma})^2 \,\sigma(\mathbf{v}') \, d\mathbf{v}' = \int_{0}^{\bar{\mathfrak{g}} f_0} (\mathbf{v}' - \mathbf{v}_{\rho}) \,\rho(\mathbf{v}') \, d\mathbf{v}'. \tag{41}$$

Соотношения (38)—(41) позволяют указать качественно изменения формы *D*-полосы при изменении величины Δ_{ν} и при известной величине ν_{ρ} . Помимо выражения (33), связывающего спектральное распределение в полосе двухчастичного поглощения с распределением плотности состояний, может быть установлена обратная связь, позволяющая определять ρ_{ν} по известной зависимости σ (ν)⁷⁶. Это возможно лишь для н. с. фононов, так как

7 УФН, том 104, вып 4

существенно связано с тем, что, согласно (30), функции F(v) и $G(v - v^0)$ определены совершенно симметрично с точностью до знака перед Δ_v . В силу этого для $\rho(v - v_0)$ получается формула, аналогичная выражению (33),

$$\rho \left(\mathbf{v} - \mathbf{v}^{\mathbf{0}} \right) = \frac{\sigma \left(\mathbf{v} \right)}{\left[1 + \Delta_{\mathbf{v}} \operatorname{Re} F \left(\mathbf{v} \right) \right]^{2} + \left[\pi \Delta_{\mathbf{v}} \sigma \left(\mathbf{v} \right) \right]^{2}}; \qquad (42)$$

$$F \left(\mathbf{v} \right) = \int_{\sigma} \frac{\sigma \left(\mathbf{v}' \right)}{\mathbf{v} - \mathbf{v}' + i\delta} \, d\mathbf{v}', \ \delta \to 0^{+}.$$

σ

Интегрирование распространяется на область М- и D-полос.

Формула (42) позволяет, таким образом, по спектральному распределению в вибронной *D*-полосе восстановить плотность состояний в экситонной зоне. Этот метод определения ρ (v) обладает принципиальным преимуществом перед другими существующими методами ⁹⁴, так как позволяет использовать экспериментальные данные при сколь угодно низких температурах, когда структура полос становится наиболее четкой.

В приведенных выше рассуждениях были полностью исключены внешние межмолекулярные фононы. В действительности же предсказываемая теорией 56 форма полос одно- и двухчастичного поглощений в реальных кристаллах будет искажена. Акустические фононы расширяют полосы поглощения (превратив, например, δ-функционные пики одночастичного поглощения в кривые типа Лоренца или Гаусса). Оптические фононы в совокупности с одночастичными переходами могут дать дополнительнук) структуру спектра в области больших энергий. В связи с этим в область двухчастичного спектра энергий в реальном спектре поглощения могут попасть фононные повторения одночастичнных полос. В дополнение к этому истинная структура двухчастичного поглощения также может быть искажена внешними фононами. Поскольку в настоящее время теоретически учесть влияние фононов не представляется возможным, при анализе реального спектра кристалла нужно искать экспериментальные пути отделения экситон-фононного спектра от спектра двухчастичных состояний. Это задача сложная и по отношению к каждому кристаллу должна решаться индивидуально.

К задачам с контактным потенциалом взаимодействия двух квазичастиц относятся уже упоминавшиеся ранее задачи о колебательно-вращательном спектре (роль Δ_{ν} играет изменение вращательной частоты при колебательном возбуждении молекулы) ^{60,61} и задачи о двухквантовых колебательных спектрах (роль Δ_{ν} играет изменение частоты колебания молекулы при его двухквантовом возбуждении в результате ангармонизма) ⁶⁷. Результаты, полученные для спектров энергий этих систем, и закономерности распределения полной интенсивности в оптических спектрах во многих отношениях похожи на результаты для вибронных состояний с н. с. фононом.

> 5. Вибронные спектры кристалла с полносимметричным внутримолекулярным колебанием

Для полносимметричных колебаний главное значение в экситон-фононном взаимодействии придается нелокальному взаимодействию, описываемому членами $J_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}), K_{\alpha\beta}(\mathbf{k}), T_{\alpha\delta}(\mathbf{k})$ и $T_{\delta\alpha}^*(\mathbf{k})$ в гамильтониане \mathcal{H}_{int} (22a) ^{56,63}. Роль этих членов растет с ростом константы внутримолекулярной электронно-колебательной связи γ , т. е. по мере роста отношения интенсивности вибронного повторения к интенсивности чисто электрон-

здесь

ного перехода. Эта закономерность отражает значение сдвига положения равновесия ядерной конфигурации при электронном возбуждении в электронно-колебательном взаимодействии. Хотя этот механизм взаимодействия с п. с. колебаниями для большинства колебаний является преобладающим, у ряда молекул имеются п. с. колебания, для которых сдвиг положения равновесия ядер практически отсутствует (например, колебание 750 см⁻¹ в толуоле ⁹⁵, колебание 610 см⁻¹ в фенантрене ⁸⁵ и др.). Такие колебания, как правило, генетически связаны с н. с. колебаниями в более симметричных молекулах, по отношению к которым данные молекулы являются производными (названные молекулы могут быть рассмотрены как производные бензола и нафталина). Подобные п. с. колебания в вибронном спектре кристалла должны рассматриваться так же, как и н. с. колебания, и для них остаются в силе все выводы и закономерности предыдущего раздела. Ниже мы остановимся на тех п. с. колебаниях, для которых смещение положения равновесия ядерной конфигурации существенно.

Энергетический спектр системы определяется из уравнения для полюсов функции Грина F, имеющего для кристалла с одной молекулой в элементарной ячейке вид ⁵⁶

$$F^{0}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_{1}} \frac{1}{\omega - \vartheta(\mathbf{k}_{1}) - \mu(\mathbf{k} - \mathbf{k}_{1})} = \frac{1}{\Sigma(\mathbf{k}, \omega)}.$$
(43)

Здесь N — число ячеек кристалла, а Σ (**k**, ω) является полной неприводимой собственно энергетической частью и представляет собой сумму, составленную из величин $J_{\alpha\gamma}$ (**k**), $K_{\alpha\beta}$ (**k**) и др. В отличие от рассмотренного выше случая с н. с. фононом, в данном случае для решения уравнения (43) уже недостаточно знания плотности состояний в экситонной зоне, необходимы сведения о законах дисперсии для экситонов и фононов и о дисперсионных зависимостях энергии нелокального экситон-фононного взаимодействия ($J_{\alpha\gamma}$ (**k**), $K_{\alpha\beta}$ (**k**) и др.). С точки зрения теории наиболее сложным является обменно-резонансное взаимодействие $K_{\alpha\beta}$ (**k**), не позволяющее в общем случае получить явное решение задачи. Это решение можно получить лишь для некоторых простых моделей, о которых будет сказано несколько ниже.

Несмотря на трудности получения общего решения, некоторые свойства вибронных спектров с п. с. фононами можно указать и на основе уравнения (43). При фиксированном k корни уравнения (43) будут заполнять интервал энергий, определяемый суммой $\mathcal{P}(\mathbf{k}) + \mu (\mathbf{k} - \mathbf{k}_1)$. В этой части спектра экситон и фонон не связаны друг с другом, и поэтому она соответствует спектру двухчастичных состояний. Центр тяжести этого спектра определяется, как и в случае с н. с. фононами, суммой термов $\varepsilon^{f} + \nu^{0}$. О существовании же изолированных корней вне области двухчастичных состояний ничего нелья сказать без решения уравнения (43).

В кристалле с двумя молекулами в ячейке функция F преобразуется к виду ⁵⁶

$$\hat{F}(\omega) = \sum_{\lambda} F_{\lambda}(\omega) \, \mathbf{k}_{\lambda}^{t} \mathbf{k}_{\lambda}^{t*}, \qquad \lambda = 1, \ 2; \tag{44}$$

здесь \mathbf{k}_{λ}^{f} — матричные элементы квазиимпульса для внутримолекулярного вибронного перехода. Векторы \mathbf{k}_{λ}^{f} ориентированы вдоль элементов симметрии кристалла. В соответствии с этим для определения полюсов функции $\hat{F}(\omega)$ возникает система независимых уравнений, все члены которых имеют индекс λ . Общий вид уравнений намного сложнее (43). Каждому изолированному корню этой системы соответствует узкая полоса поглощения (а в спектре энергий — одночастичная вибронная зона) с поляризацией, определяемой соответствующим \mathbf{k}_{λ}^{f} . Необходимо отметить, что, поскольку уравнения для разных значений λ могут существенно различаться (что имеет место при вероятностях передачи колебательных возбуждений, сравнимых с вероятностью передачи электронного), некоторые из них вообще могут не иметь изолированных корней. Поэтому электронно-колебательные мультиплеты могут быть неполными, в отличие от электронных давыдовских мультиплетов ^{27,28}, число полос в которых определяется исключительно числом молекул в элементарной ячейке и правилами отбора. В этом пункте результаты динамической модели существенно отличаются от модели совмещенных конфигураций, согласно которой мультиплеты вибронных переходов с п. с. колебаниями полностью аналогичны электронным мультиплетам и отличаются от них лишь величиной давыдовского расщепления.

Независимость формирования спектра поглощения в двух компонентах спектра приводит к резкому отличию спектров при разных поляризациях света. Это различие проявляется в том, что число одночастичных



Рис. 13. Схема спектра поглощения моноклинного кристалла с двумя молекулами в элементарной ячейке в области чисто электронного и вибронного переходов с участием п. с. колебания.

полос, форма двухчастичных полос, распределение интенсивностей между одно- и двухчастичными полосами (величины | *a* |²) должны быть различны в двух компонентах спектра.

Вследствие этого поляризационные отношения отдельно взятых одночастичных или двухчастичных полос не будут, в отличие от случая с н. с. фононом, подчиняться модели ориентированного газа. Лишь для суммарного поглощения по компонентам модель ориентированного газа будет выполняться. Указанные свойства вибронного спектра не зависят от возможности решения уравнения (43), а являются отражением лишь общих свойств этих уравнений. На основе сказанного спектр вибронного поглощения кристалла с п. с. фононом может быть описан схемой, представленной на рис. 13. Область (0, $\tilde{\partial}^{f0}$) соответствует двум сомкнутым экситонным зонам, оптические переходы в которые разрешены в точке $\mathbf{k}_{ ext{arc}} = \mathbf{q}_{\mathbf{\Phi}^{ ext{or}}}$ и представлены полосами A_1 и B_1 . В вибронной области интервал (v^0 , $\widetilde{\mathcal{I}}^{f^0} + v^0$) отвечает двухчастичному спектру. D_A - и D_B -полосы соответствуют двухчастичным полосам в двух компонентах спектра. А 2- и В 2-полосы являются резко поляризованными полосами одночастичного поглощения. Из-за неравнозначности в условиях отщепления двух одночастичных зон образовавшийся суммарный спектр одночастичных состояний уже спектра, предсказанного в модели совмещенных конфигураций.

К общим свойствам вибронного спектра относится также определение центра тяжести суммарного вибронного поглощения. Согласно ⁶³ центр тяжести вибронного поглощения с п. с. фононом определяется как

$$\mathbf{v}_{\sigma} = \mathbf{v}_{\rho} - \mathbf{v}^{0} + \Delta_{\mathbf{v}} + J_{\alpha\beta}(\mathbf{q}). \tag{45}$$

Для кристаллов с двумя молекулами в элементарной ячейке

$$\mathcal{J}_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \mathcal{L}_{11}^{j_1}(\mathbf{q}) \pm \mathcal{L}_{12}^{j_1}(\mathbf{q}),$$

где $\mathcal{L}_{11}^{f1}(\mathbf{q})$ и $\mathcal{L}_{12}^{f1}(\mathbf{q})$ имеют смысл резонансных сумм в модели совмещенных конфигураций (см. (12а) в разделе III, 2). Таким образом, центры тяжести ν_σ отличаются в двух компонентах спектра и разность между ними равна $2 \mid \mathcal{L}_{12}^{f_1}(\mathbf{q}) \mid *)$, т. е. совпадает с величиной давыдовского расщепления вибронного перехода в модели совмещенных конфигураций. Это обстоятельство накладывает специфический отпечаток на вид спектра поглощения кристалла. На основании рис. 13 можно представить себе спектр поглощения в предельных случаях. Если в обеих компонентах $|a|^2 \approx 0$, спектр поглощения состоит из D_A- и D_B-полос двухчастичного поглощения, расстояние между центрами тяжести которых равно давыдовскому расщеплению. Если $|a|^2 \approx 1$ в обеих компонентах, главная интенсивность поглощения сосредоточена в A₂- и B₂-полосах одночастичного поглощения, расстояние между которыми будет совпадать с величиной давыдовского расщепления. В обоих случаях его величина равна $\gamma^2 (v_{B_1} - v_{A_1})$. При анализе экспериментальных спектров ряда кристаллов ниже будут проиллюстрированы различные случаи.

Точное решение задачи Рашбе удалось получить лишь для некоторых простых моделей. Особого внимания заслуживает частный случай $\gamma^2 = 1$. В этом случае спектр поглощения состоит из нескольких δ-функционных полос с частотами $\varepsilon^f + v^0 + J_\lambda$. Этот результат справедлив как в тех случаях, когда полосы поглощения оказываются вне области двухчастичных состояний, так и в тех случаях, когда они попадают в ее пределы. Физическая причина этого заключается в том, что при $\gamma^2 = 1$ матричный элемент распада совмещенной конфигурации равен нулю. Поэтому совмещенная конфигурация, возникающая при оптическом переходе, не распадается на экситон и фонон даже тогда, когда этот распад энергетически возможен, образуя метастабильное («квазиодночастичное») состояние. Отклонение от $\gamma^2 = 1$ приведет к быстрому уширению таких полос.

Для линейной цепочки в модели взаимодействия ближайших соседей удается получить точное решение задачи в большом интервале изменения параметров ⁶³. При этом показано, что в зависимости от их величин резко меняется форма и ширина двухчастичной полосы, при определенных условиях она может иметь несколько максимумов. В свою очередь более сложна картина и одночастичных состояний. В ряде случаев им соответствует несколько ветвей. Следует полагать, что, безусловно, часть этих особенностей сохранится и в трехмерном кристалле. В заключение отметим, что, в отличие от случая с н. с. фононом, проблема возникновения экситона с п. с. фононом значительно труднее поддается исследованию, но физическая картина оказывается значительно более интересной и богатой.

Наличие критерия $\tilde{\partial}^{f0} \ll v^0$ ограничивает рамки применимости динамической модели случаями слабой ($\tilde{\partial}^{f0} < \Delta_v \ll v^0$) и промежуточной ($\Delta_v < \tilde{\partial}^{f0} \ll v^0$) резонансных связей. Для этого интервала значений $\tilde{\partial}^{f0}$

^{*)} Аналогичное утверждение для полного вибронного спектра без условия сохранения числа фононов сделано Мэрифилдом ⁹⁶.

Таблица VII

Основные конфигурации вибронных состояний кристалла

Колеб. кв. число	Волновые фун	кции *)	Тип конфигураций	Состав конфигураций	Δ <i>E</i> **)	Соответствующие эксптонные состояния кристалла			
p=0			Совмещенная	Чисто электронное возбуждение молекулы		Одночастичное (электронный экситон)			
p = 1	$arphi_{i eq 1, 2}^{ \phi_{1}^{f} \phi_{2}^{0} imes} \left\{ egin{array}{c} arphi_{1}^{f} arphi_{2}^{0} arphi_{i}^{0} & \ arphi_{i}^{0} & arphi_{i}^{0} \end{array} ight\}$	$\mathbf{X}_{1}^{f}U_{2}^{0}$ $U_{1}^{f}\mathbf{X}_{2}^{0}$ ***)	Совмещенная Разделенная	Вибронное одноквантовое воз- буждение молекулы I Чисто электронное возбуждение молекулы I и колебательное возбуждение молекулы II ***)	Δν	Одночастичное (вибронный экситон) Двухчастичное (электронный и колебательный экситоны)			
p = 2 * * * *)		$\mathcal{X}_4^f U_2^0 U_3^0 \\ \mathrm{X}_4^f \mathrm{X}_2^0 U_3^0$	Совмещенная Разделенная	Вибронное двухквантовое воз- буждение молекулы I Вибронное одноквантовое воз- буждение молекулы I и коле- бательное возбуждение моле-	$\Delta_{v_1}^{*****)}$ или Δ_{v_2}	Одночастичное вибронное экситонное состояние Двухчастичное (вибронный и колебательный экситоны)			
	$arphi_1^f arphi_2^0 arphi_3^0 imes$	$\mathbf{X}_{1}^{f} U_{2}^{0} \mathbf{X}_{3}^{0}$	»	кулы II То же, но при участии моле- кулы III	Δ_{v_1} или Δ_{v_2}	То же			
	$\times \prod_{i \neq 1, 2, 3}^{m} \varphi_{i}^{0} U_{i}^{0}$	$U_{4}^{f}U_{2}^{0}\mathfrak{V}_{3}^{0}$	»	Чисто электронное возбуждение молекулы I и двухквантовое колебательное возбуждение молекулы Ш	$2\Delta_{\mathbf{v}}^{\mathbf{v}_{2}}$ или $\Delta_{\mathbf{v}_{1}}+\Delta_{\mathbf{v}_{2}}$	Двухчастичное (электронный и колебательный экситоны)			
		$U_{1}^{t} \mathcal{X}_{2}^{0} U_{3}^{0}$	»	То же, но при участии моле- кулы II	$2\Delta_{\mathbf{v}}$ или $\Delta_{\mathbf{v}\mathbf{i}} + \Delta_{\mathbf{v}\mathbf{v}}$	То же			
		$U_{1}^{f} X_{2}^{0} X_{3}^{0}$	»	Чисто электронное возбуждение молекулы 1 и колебательные одноквантовые возбуждения молекул II и III	$2\Delta_{\mathbf{v}}^{\mathbf{v}_{1}}$ или $\Delta_{\mathbf{v}_{1}}^{\mathbf{v}_{2}}$ - $\Delta_{\mathbf{v}_{2}}$	Трехчастичное (чисто элект- ронный и два колебатель- ных экситона)			
*)	*) Обозначения те же, что и в табл. ЛV.								

**>) ΔL — разпость между энергиями разделенных и совмещенных конфигурации соответствующих молеку приых состояний.
 ***) Число конфигураций такого типа при фиксированном положении чисто электронного возбуждения равно N — 1, где N — число молекул в кристалле.
 ****) m = 2 условно отображает два типа вибронных состояний: как с участием двух квантов одного и того же колебания, так и с суммой двух разных.
 ****) Δ_{V1} и Δ_{V2} относятся к разным колебаниям, и в этом случае описанная конфигурация характеризует два различных вибронных возбуждения.

630

сделанные выше заключения об общем характере спектра энергий строги. Если неравенство $\tilde{\mathcal{P}}^{f0} \ll v^0$ нарушается, то матрица U теряет структуру, определенную (22а), и становится функцией общего вида от \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 . Для определения ее явного вида необходимо просуммировать ряд теории возмущения. Если ряд сходится, задача сохраняет динамический характер и к ней применимы все общие заключения, приведенные выше. Сходимость ряда сохраняется до тех пор, пока экситон остается стабильной частицей и не может распасться на пару экситон — фонон. Это условие выполняется и при менее строгом соотношении $v^0 > \tilde{\mathcal{P}}^{f0}e^{-\gamma^2}$, где фактор $e^{-\gamma^2}$ учитывает поляризующее действие фононов. При $v^0 < \tilde{\mathcal{P}}^{f0}e^{-\gamma^2}$ экситон и фонон перестают быть стабильными квазичастицами. К этому случаю предельно сильной резонансной связи приведенное выше описание спектра неприменимо.

Следуемая из динамической модели сложная и богатая структура вибронного спектра наблюдается экспериментально в спектрах молекулярных кристаллов. Анализ спектров трех типичных кристаллов, отличающихся величинами резонансных взаимодействий, будет приведен в следующем разделе.

Заканчивая обзор теории вибронных состояний, остановимся на проблеме сложных вибронных возбуждений с большим числом фононов. Нетрудно заключить, что в этом случае картина будет чрезвычайно сложной. Это можно увидеть хотя бы по тому, насколько усложняется и увеличивается набор различных вибронных конфигураций в соответствии с увеличением числа различных размещений электронного и колебательного возбуждений на молекулах кристалла. В табл. VII для примера приведены вибронные конфигурации, соответствующие квантовым числам p = 0, 1 и 2. В последнем столбце таблицы указаны возможные экситонные состояния кристалла. Общее число конфигураций равно 2 (p + 1), и из них только одна является совмещенной и ответственной за оптическое поглощение при соответствующем переходе.

Первая попытка построения теории многофононных вибронных состояний принадлежит Мак-Рэю³⁴. Однако его теория содержала два серьезных ограничения. Во-первых, она основывалась на теории возмущений и потому не могла быть корректно применена к вибронным состояниям. И, во-вторых, из большого набора (2p + 1) разделенных конфигураций принималась в рассмотрение лишь одна, описываемая вибронным возбуждением с *m*-фононами одной молекулы и *n*-фононным возбуждением — другой (n + m = p). В последние годы эту проблему пытался решить Филпот ⁹⁷. Однако, преодолев с помощью вариационного и полевого методов первую трудность в теории Мак-Рэя, он полностью сохранил его представления о конструкции разделенных конфигураций. Теория вибронных состояний, учитывающая все многообразие вибронных конфигураций для многофононного вибронного состояния, пока не создана.

IV. ВИБРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

1. Введение

Картина спектра поглощения кристалла в тех случаях, когда энергии внутримолекулярного и резонансного взаимодействий сравнимы, очень сложна и мало напоминает спектр свободной молекулы. Ранее часто упоминавшаяся «молекулярность» спектра заключается лишь в самом общем соответствии отдельных переходов в спектрах кристалла и свободной молекулы. В свете изложенных выше представлений о связанных и диссоциированных вибронных возбуждениях отличие спектра кристалла от спектра свободной молекулы получает объяснение. Изменение структуры (природы) спектра изменяет и наш подход к его анализу. Если при анализе молекулярного спектра главной задачей являлось установление типа колебания, принимающего участие в вибронном переходе, и определение его частоты в возбужденном состоянии как разности частот чисто электронного и вибронного переходов, то при анализе спектра кристалла задачи существенно усложняются. На первое место выдвигается вопрос о классификации вибронных полос, т. е. разделение их на одно- и двухчастичные. Для определения же характерных энергетических параметров, например частоты колебания, теперь необходимо произвести количественные измерения спектров поглощения и определить их центры тяжести в совокупности полос, относящихся к данному вибронному переходу.

Отнесение конкретных полос спектра поглощения кристалла к тому или иному типу вибронного возбуждения может быть произведено по сопоставлению его энергетического и оптического спектров. По причинам, изложенным в конце предыдущей главы, при анализе экспериментальных спектров ограничимся пока вибронными состояниями с одним фононом. Если известны положения и размеры электронной и колебательной экситонных зон и значения частот колебания в основном состоянии, можно построить спектр энергий двухчастичных возбуждений. Сопоставляя этот спектр со спектром оптического поглощения и имея в виду, что одночастичные состояния могут существовать лишь вне области спектра двухчастичных возбуждений ^{56,63}, можно произвести разделение наблюдаемого поглощения на одно- и двухчастичное.

2. Бензол

Экситонный спектр энергий кристалла бензола в электронном состоянии представлен непрерывным интервалом энергий шириной ~60 см^{-1 98,99}. Красная граница спектра соответствует положению максимума а-полосы экситонного дублета чисто электронного перехода¹⁰⁰. Для п. с. и н. с. колебаний g-типа кристалла ширины экситонных зон составляют 1 см⁻¹ для $A_{1\,\sigma}$ -колебания^{101a} и примерно 10 см⁻¹ для колебания $E_{2\,g}^{73}$.

Спектр энергий двухчастичных возбуждений в области первого вибронного перехода кристалла бензола (рис. 14, *a*) представлен непрерывным спектром D_1 . Его ширина равна сумме ширин колебательной и электронной экситонных зон, а красная граница отстоит от красной границы чисто электронной зоны на величину колебания E_{2g} в основном состоянии (606 см⁻¹)*). В области второго вибронного состояния спектр двухчастичных возбуждений D_2 расположен на расстоянии 990 см⁻¹ от чисто электронного экситонного спектра.

Сопоставление спектров энергии и оптического поглощения (рис. 14, δ) в области этих переходов показывает, что основное поглощение, состоящее из M_4 -, a_2 - и c_2 -полос, находится вне области спектра энергий диссоциированных состояний и потому отвечает возбуждению одночастичных состояний. Соответствующие им экситонные зоны изображены на рис. 14, *a* с левой стороны от спектров двухчастичных состояний. Лишь в сравнительно небольшой части спектра, отмеченной на рисунке вертикальными стрелками, можно искать двухчастичное поглощение.

^{*)} Такое рассмотрение вибронного состояния не учитывает расщепления молекулярного дважды вырожденного вибронного состояния E_{2g} в кристаллическом поле, максимальная величина которого оценивается в 9 см⁻¹.

Однако при этом следует иметь в виду, что большую долю в рассматриваемом краевом поглощении, по-видимому, составляют спутники соответствующих одночастичных полос, обязанные участию межмолекулярных



Рис. 14. Схема энергетического спектра (a) и спектр поглощения кристалла бензола (b) при падении света нормально ac-плоскости кристалла ¹⁰¹⁶ ($T = 20^{\circ}$ K).

фононов. Это следует из активности таких фононов в области чисто электронного перехода и из сходства картины спектра в области чисто электронного перехода и в области вибронных переходов. В связи с этим для

установления величины и формы двухчастичного поглощения необходимо сначала определить вид экситон-фононного спектра. Пока это удалось сделать лишь для первого вибронного перехода с н. с. колебанием 74. Было использовано то обстоятельство, одночастичного что свойства вибронного поглощения тождественны свойствам локального вибронного поглощения изотопического примесного центра, в связи с чем экситонное и примесное поглощения отличаются лишь по интенсивности. Вследствие этого экситон-фононная структура спектра была определена по фононной структуре вибронного поглощения в этом же переходе примеси молекул



Рис. 15. Полосы двухчастичного поглощения кристалла бензола в области переходов ${}^{1}A_{1\mathrm{g}} \rightarrow {}^{1}B_{2u}E_{2g}$ ⁷⁴.

D — әкспериментальная полоса. Вертикальными отрезками показаны ошибки эксперимента. σ (ν) — рассчитанная полоса.

бензола- d_6 в кристалле бензола- d_0 . После вычитания из спектра кристалла бензола- d_0 примесного спектра с соответствующим пересчетом концентраций был получен спектр двухчастичного поглощения кристалла бензола- d_0 , показанный на рис. 15. Его суммарная интенсивность составляет 5% интенсивности M_1 -полосы, что соответствует | a |² = 0,95. В рамках теории Рашбы ⁵⁶ на основе соотношений (33), при использовании полученной Колсоном и др. ⁹⁹ кривой плотности состояний кристалла бензола, было произведено количественное сопоставление теории с экспериментом. Для положения M_1 -полосы получено значение $\overline{v}_0 = 38\,356\,\,cm^{-1}\,(v_{3\kappaсп.\,cp} = 38\,355\,\,cm^{-1});$ расчетное значение $|a|^2 = 0.98$. Эти величины хорошо согласуются с экспериментальными данными. Хуже обстоит дело с формой *D*-полосы. На рис. 15 показана теоретическая кривая, рассчитанная в соответствии с (33) для значения $\Delta_v = -.86\,\,cm^{-1}\,^{98}$. Она в два раза отличается по площади от экспериментальной кривой и не совпадает с ней по форме. Это различие может быть обусловлено целым рядом причин, которые подробно обсуждаются в работе 74. В области п. с. колебания подобный анализ спектра пока отсутствует.

Из приведенного анализа видно, что в обоих вибронных переходах двухчастичное поглощение составляет малую долю интенсивности одночастичного поглощения. Вследствие этого оба вибронных состояния кристалла бензола являются состояниями «малого радиуса» и относятся к случаю слабой резонансной связи. Эти результаты согласуются с превышением в обоих случаях величинами дефектов частот колебаний (-86 см⁻¹ и -70 см⁻¹ соответственно) суммарной ширины двухчастичного спектра.

3. Нафталин

Электронный экситонный спектр энергий кристалла нафталина непрерывен в интервале шириной 180—200 см^{-1 99,75}. Его красная граница



Рис. 16. Схема энергетического спектра (*a*) и спектр поглощения кристалла нафталина в поляризованном свете при падении света нормально *ab*-илоскости кристалла (*б* и *в*) ¹⁰⁵ ($T = 20^{\circ}$ K).

v₀₁ — терм вибронной совмещенной конфигурации, определяющий центр тяжести поглощения v_σ.

совпадает с положением максимума A_4 -полосы чисто электронного перехода ¹⁰². Ширины колебательных экситонных зон не превышают нескольких cm^{-1} ¹⁰³.

На рис. $16, a D_1$ и D_2 обозначают непрерывные сцектры двухчастичных возбуждений первого и второго вибронных состояний. Расстояния между красными границами этих спектров и чисто электронным спектром равны частотам колебаний B_{1g} и A_{1g} в основном состоянии (509 и 760 см⁻¹ соответственно). Протяженность обоих спектров с большой точностью определяется лишь шириной чисто электронного спектра а) Состояние $00 + B_{1g}$. Взаимодействие между электронным и колебательными движениями в этом вибронном состоянии характеризуется дефектом колебательной частоты, имеющим величину $\Delta_{v} =$ $= -86 \ cm^{-1} \ ^{104}$. Смещение положения равновесия ядерной конфигурации отсутствует. Вибронное поглощение в этой области представлено двумя полосами $(M_1 \ u \ D_1)^{105}$. Первая из них лежит с длинноволновой стороны от области энергий двухчастичных возбуждений и соответствует поэтому

переходам в зону одночастичного вибронного состояния. Положение ее максимума определяет положение М₁-зоны одночастичных возбуждений в энергетическом спектре. D₁-полоса по положению и протяженности совпадает с областью спектра двухчастичных возбуждений. M₁ - и D₁-полосы слабо поляризованы, поляризационные отношения интенсивностей в двух компонентах спектра у них одинаковы, суммарные интенсивности этих полос практически равны. На основании этих свойств *D*₁-полоса была интерпретирована ^{71,72} как полоса двухчастичного поглощения. Однако в последнее время удалось определить плотность состояний в экситонной зопе кристалла нафталина, позволяющую с наибольшим согласием количественно проинтерпретировать большое число разпообразных экспериментальных результатов 76. На основе этой функции при использовании соотношений (33) предыдущего раздела была проведена количественная интерпретация вибронного поглощения кристалла нафталина в области $M_{1^{-}}$ и $D_{1^{-}}$ полос ⁷⁶.



Рис. 17. Полоса поглощения кристалла нафталина D_1 в области двухчастичных состояний вибронного перехода ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}B_{1g}$ п рассчитанная кривая $\sigma(v)$ двухчастичного поглощения.

Кривая $\Delta \sigma$ представляет собой разность кривых D_1 и σ (ν) ⁷⁶.

Было установлено, что рассчитанное значение центра тяжести M_1 -полосы точно совпадает с экспериментальным. Однако при этом форма двухчастичного поглощения не совпадает с D_1 -полосой и имеет вид, показанный на рис. 17. Его интенсивность составляет лишь 60% поглощения в D_1 -полосе ($|a|^2 = 0.75$). Был сделан вывод, что наличие избыточного поглощения в D_1 -полосе, показанного штриховой кривой на рис. 17, связано с другими механизмами поглощения, главный из которых, по-видимому, обусловлен взаимодействием с внешними фононами. Независимое определение экситонфононного спектра в кристалле нафталина аналогично тому, что сделано для бснзола, пока не произведено.

б) Состояние $00 + A_{1g}$. Согласно картине молекулярного спектра (см. рис. 2, б, табл. I) внутримолекулярное взаимодействие между электронным и колебательным движениями в этом состоянии характеризуется дефектом частоты колебания $\Delta_v = -58 \ cm^{-1}$ и заметным сдвигом положения равновесия. В спектре энергий кристалла вибронное состояние представлено в первую очередь интервалом энергий двухчастичных возбуждений D_2 . В оптическом спектре кристалла наблюдаются две резко поляризованные области поглощения со сложной структурой. Сопоставление области поглощения с областью энергетического спектра показывает, что главная часть поглощения, включающая в себя весь спектр в *b*-компоненте и широкую полосу в *a*-компоненте, расположена в

области частот, соответствующих возбуждению двухчастичных состояний. Таким образом, несмотря на то, что структура поглощения кристалла в области K_2 -перехода похожа на структуру поглощения в области чисто электронного K_1 -перехода, природа A_2 - и B_2 -полос различна. Лишь A_2 полоса из всего вибронного спектра в этой области соответствует возбуждению одночастичных состояний. Резкая поляризация поглощения является следствием того, что величина давыдовского расщепления в этом переходе достаточно велика. В настоящее время нельзя указать его точную



Рис. 18. Схема энергетического спектра (a) и спектр поглощения (б) деформированного кристалла нафталина при направлении поляризации падающего света вдоль b-оси кристалла ¹⁰⁷ ($T = 20^{\circ}$ K, d = 0.1 мкм). Штрихом на рис. б) показаны положения A_1 - и A_2 -полос спектра в а-компоненте.

величину, так как отсутствие количественных измерений поглощения во всей области спектра в *b*-компоненте не позволяет определить его центр тяжести. Приводимое до сих пор в качестве давыдовского расщепления расстояние между A_2 - и B_2 -полосами, равное 30 см⁻¹, заведомо занижено.

Спектр поглощения в рассматриваемой области неполон по сравнению со схемой, представленной на рис. 13. В спектре отсутствует *b*-компонента одночастичных состояний. Следует, по-видимому, предположить, что из-за близости второй зоны одночастичных состояний к границе непрерывного спектра для нее не выполняется условие отщепления, вследствие чего это состояние полностью диссоциировано.

в) Кристалл нафталина (d < 0,1 мкм), посаженный на оптический контакт на кварцевую пластинку и охлажденный до температуры 20° К, находится в состоянии упругого растяжения, в результате чего увеличиваются межмолекулярные расстояния. Естественно, что при этом уменьшаются величины интегралов резонансного взаимодействия. что приводит к сужению экситонной зоны чисто электронного состояния ¹⁰⁶. При этом, как показывает ряд экспериментов, внутримолекулярные характеристики нафталина не изменяются ¹⁰⁶⁻¹⁰⁹. На рис. 17, *а* непрерывный экситонный спектр энергий чисто электронного состояния построен при предположениях, что: 1) ширина спектра деформированного кристалла в сравнении с шириной спектра свободного образца уменьшена в том же отношении, в котором находятся величины давыдовских расщеплений полос чисто электронных переходов обоих кристаллов, и 2) A_1 -полоса чисто электронных перехода по-прежнему соответствует дну нижайшей экситонной зоны. Уменьшение ширины экситонного спектра, а в соответствии с этим и спектра энергий двухчастичных возбуждений на 80 см⁻¹ уменьшает радиус одночастичных вибронных состояний. Это обстоятельство проявляется в усилении одночастичного поглощения в вибронных переходах. На рис. 18, 6 приведена кривая поглощения деформированного кристалла нафталина в *b*-компоненте спектра ¹⁰⁷. Анализ оптического спектра показывает, что основная доля поглощения в обоих вибронных переходах сосредоточена вне области энергий диссоциированных состояний. Доля двухчастичного поглощения в области M_1 -пере-

хода уменьшилась при этом до 8% и его свойства стали аналогичными вибронным переходам кристалла бензола. В области второго перехода не только A 2-полоса, но и B 2полоса располагаются теперь вне области Д₂-спектра и отвечают переходам в зоны одночастичных состояний. Обращает на себя внимание резкое сужение спектра поглощения в b-компоненте, что связано с изменением природы В₂- злектронное полосы и уменьшением интенсивности коротковолнового двухчастичного поглощения.

4. Антрацен

Спектр поглощения кристалла (рис. 19, б) начинается двумя резко поляризованными В- и А-полосами, которые соответствуют переходам в две электронные экситонные зоны, образованные в кристалле из невырожденного молекулярного уровня ¹В_{зи}. Вибронный спектр, как и спектр молекулы, построен лишь при участии п. с. колебаний, чем объясняется подобие структур поглощения во всех переходах. Обращает на себя внимание широкополосность и сравнительная простота спектра поглощения.



гис. 15. Одема спектров экситонной люминесценции, энергий возбужденных состояний (a) и поглощения (б) кристалла антрацена при падении света нормально ab-плоскости кристалла ¹¹⁷ ($T = 20^{\circ}$ K, d = 0.075 мкм).

Для сравнения в верхней части рис. 19 показан спектр экситонной люминесценции кристалла при 4° К¹¹⁰. Из десятка колебаний, проявляющихся в спектре люминесценции в области протяженностью 1600 см⁻¹

в спектре поглощения в виде отдельных полос наблюдаются лишь наиболее интенсивные вибронные переходы с участием колебаний $v_1' = 400 \ cm^{-1}$ и $v_1 = 1400 \, cm^{-1}$. При сопоставлении этих двух отличающихся спектров объяснению подлежат следующие главные различия: 1) почему столь широки полосы чисто электронного перехода и 2) почему широки полосы вибронных переходов, а сам вибронный спектр поглощения структурно беднее спектра люминесценции. Поскольку полосы спектра экситонной люминесценции узки, взаимодействие экситонов с акустическими фононами и ширины зон последних не являются главной причиной уширения полос и спектра поглощения. Второй общей причиной уширения полос спектра поглощения могло бы быть температурное растяжение сверхтонкого кристалла, посаженного контактным способом на кварцевую пластинку ¹⁰⁶. Из-за чрезвычайно сильного поглощения кристалла антрацена исследования его поглощения проводят в очень тонких криссталлах (d < 0.1 мкм), для которых эффект растяжения может быть существенным. Однако исследования отражения толстых кристаллов антрацена ¹¹¹ подтвердили большую ширину полос поглощения и в ненапряженных образцах. В этих условиях естественно связать наблюдаемые ширины с широкими экситонными зонами чисто электронного состояния.

Давыдовым и Мясниковым $^{112-115}$ были проведены теоретические расчеты дисперсии и формы полос поглощения в чисто электронном переходе для молекулярных кристаллов с широкой экситонной зоной при слабом экситон-фононном взаимодействии. В качестве модели структуры экситонных зон был взят экситонный спектр, рассчитанный для бесконечного кристалла антрацена 116 . Расчеты показали, что уширение полос поглощения за счет акустических фононов является вполне правдоподобным. На основе тщательных измерений кривых дисперсии и отражения в области чисто электронного перехода 117 получено хорошее качественное согласие экспериментальных и теоретических результатов. Установлено, что ширина *B*- и *A*-полос обязана раскрытию экситонных зон из-за взаимодействия с акустическими фононами. Оптические фононы, как показали измерения спектров отражения, выделены слабее и играют меньшую роль.

Экспериментальные исследования позволили ограничить размеры чисто электронных экситонных зон лишь со стороны малых энергий. Красная граница спектра определяется головной полосой спектра экситонной люминесценции при 4° К и соответствует частоте $\omega = 25\,100\,$ см^{-1 110}. Как и для кристалла нафталина, две экситонные зоны кристалла смыкаются на границе зоны Бриллюэна⁹³, в связи с чем обе зоны образуют непрерывный спектр. Коротковолновая граница этого спектра неизвестна. Однако величина давыдовского расщепления ($215\,$ см⁻¹) в этих условиях дает минимальный размер ширины суммарного спектра. Вместе с тем есть основания предполагать, что в действительности общая ширина экситонного спектра больше этой величины, так как, согласно теоретическим расчетам ¹¹⁶, величина давыдовского расщепления меньше суммарной ширины зон. Не будет, по-видимому, большой ошибкой принять для этой величины значение $500\,$ см⁻¹, как это было сделано в работе ¹¹⁷.

Колебательные экситонные зоны п. с. колебаний v'_1 и v_1 в кристалле антрацена узки, и их ширины не превышают $3-5 \, cm^{-1}$, о чем можно судить по отсутствию давыдовского расщепления этих состояний в низкотемпературных спектрах комбинационного рассеяния кристалла ¹⁰³.

Двухчастичные спектры вибронных состояний с участием колебаний v₁ и v₁ (см. рис. 19, *a*) получены перенесением чисто электронного спектра на величины частот колебаний в основном состоянии. Как и спектр чисто электронного состояния, они ограничены лишь с длинноволновой сторо-

ны. Сопоставление энергетического и оптического спектров в области вибронных переходов показывает, что наблюдаемое вибронное поглощение в обоих переходах расположено внутри интервала энергий двухчастичных возбуждений. Таким образом, в кристалле антрацена мы сталкиваемся с ситуацией, когда в оптическом спектре кристалла отсутствуют полосы одночастичного вибронного поглощения, что означает отсутствие соответствующих состояний и в спектре энергий. Структура поглощения хорошо согласуется с предсказанной для этого предельного случая картиной вибронного поглощения с участием п. с. колебаний 63. Спектр поглощения представлен широкими D_B- и D_A-полосами двухчастичного поглощения, расстояние между центрами тяжести которых хорошо количественно совпадает с величиной давыдовского расщепления, оцененной по величине расщепления чисто электронного перехода с поправкой на отношение интенсивностей этих переходов. Кристалл антрацена очень интересен в связи с этим обстоятельством, поскольку его спектр показывает, насколько трудно бывает установить по внешнему виду спектра его характер. Так, D_{B_2} - и D_{A_2} -полосы второго вибронного перехода образуют дублет резко поляризованных полос, внешне похожий на дублет полос чисто электронного перехода, так что их отнесение к полосам одночастичного поглощения ранее не вызывало сомнений. Для вибронных состояний молекул антрацена в первом электронном возбужденном состоянии характерно отсутствие изменения частот колебаний (в пределах 3—5 см⁻¹) ¹¹⁸⁻¹²⁰. Их появление в спектре обусловлено лишь сдвигами положений равновесия ядерной конфигурации при электронном возбуждении. В этих условиях колебательный и электронный экситоны могут быть связаны лишь за счет энергии нелокального взаимодействия, различные члены которой зависят от величины у². Для всех п. с. колебаний антрацена, кроме колебания $\mathbf{v}_1, \ \mathbf{y}^2 \ll 1, \ \mathbf{b}$ связи с чем энергия связи должна быть мала. Из-за этого одночастичные вибронные состояния оказываются полностью диссоциированными. Лишь для вибронного перехода с колебанием v_1 $\gamma^2 =$ = 0,9¹²¹. В этих условиях могут существовать метастабильные квазиодночастичные состояния в пределах спектра энергий двухчастичных состояний 63. Следует поэтому полагать, что относительная простота спектра поглощения кристалла в сравнении с его спектром люминесценции определяется именно этими обстоятельствами. Поглощение кристалла антрацена даже в минимумах между основными полосами чрезвычайно сильно. По-видимому, оно обусловлено широкополосным поглощением, обязанным возбуждению двухчастичных состояний колебаний 627, 784, 1006, 1164, 1262 см⁻¹ и др. Из-за близости величин частот колебаний и большой ширины спектра энергий широкие полосы отдельных переходов перекрываются. образуя непрерывный фон поглощения. Над этим фоном выделены лишь те вибронные переходы, интенсивность которых сравнима с интенсивностью полос частот электронного перехода.

Теперь, когда показано, что вибронные полосы отличаются по своей природе от полос чисто электронного перехода, возникает вопрос, почему они так похожи. Полуширины наиболее интенсивных $B-D_{B_2}$ -полос отличаются лишь в 1,5 раза, хотя, казалось бы, это отличие могло бы быть и большим, поскольку спектр энергий двухчастичных возбуждений широк и ширина D_{B_2} -полосы обязана его раскрытию в результате взаимодействия с колебательным экситоном. Возможно, что сходство полос в этих переходах объясняется тем, что в условиях, когда γ^2 близок к единице, затруднен распад совмещенной конфигурации, возникающей при поглощении фотона ⁶³. При этих обстоятельствах вибронное состояние принадлежит двухчастичному спектру, но оптические свойства поглощения квазиодночастичны. В общем случае полоса поглощения должна быть при этом резко суженной. Причиной ее расширения, как и для полос чисто электронного перехода, может быть взаимодействие с внешними фононами. Наблюдаемая форма D_{B_2} и D_{A_2} -полос скорее всего связана с одновременным действием двух факторов: 1) влияние экситон-фононного взаимодействия на квазиодночастичное поглощение и 2) отклонение от полного запрета распада совмещенной конфигурации, строго выполняющегося при $\gamma^2 =$ = 1, и с участием колебательного экситона в раскрытии экситонного спектра. Окончательное решение этого вопроса требует еще дополнительных экспериментальных и теоретических исследований.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанные и проанализированные выше спектры поглощения трех кристаллов являются прекрасной иллюстрацией зависимости формы вибронного спектра кристалла от типа резонансной связи. В рассмотренных первых переходах кристалл бензола является примером слабой связи, кристалл нафталина — промежуточной связи, близкой к слабой, кристалл антрацена — промежуточной связи, близкой к сильной. Существенно, что внешне наиболее проста картина вибронного спектра для кристаллов бензола и антрацена, хотя в первом случае поглощение практически всецело соответствует возбуждению лишь одночастичных состояний, а во втором — лишь двухчастичных. Более сложна картина вибронного спектра кристалла нафталина, в котором наблюдается смешанное поглощение.

Зависимость от типа резонансной связи характерна не только для чистых кристаллов, но имеет место и в примесных вибронных спектрах. Роль резонансной энергии играет при этом энергия электронного взаимодействия примесной молекулы с молекулами растворителя. Физической основой зависимости является то обстоятельство, что вибронные состояния примесной системы в области примесного спектра также представляются совокупностью связанных и диссоциированных состояний 56,72. Оптический спектр определяется отношением энергий меж- и внутримолекулярных взаимодействий и при широком изменении этого параметра меняется от обычного локального поглощения до полностью диссоциированного аналогично тому, как это было проиллюстрировано в спектрах трех чистых кристаллов. Наиболее близка к чистым кристаллам картина вибронного поглощения в изотопно-примесных кристаллах. Резкое изменение примесного спектра при изменении типа резонансной связи было в соответствии с этим наблюдено в спектрах кристаллов дейтеробензолов ⁷³ и дейтеронафталинов 75.

В заключение следует отметить, что подход к анализу вибронного спектра кристалла с позиций связанных и диссоциированных состояний позволяет получить новую обширную информацию об экситонных свойствах этих систем, однако реализация этой возможности ставит перед экспериментаторами ряд требований. Первое заключается в получении подробного количественного описания экспериментального спектра поглощения. Второе относится к независимым исследованиям экситон-фононных взаимодействий. Пожалуй, за всю историю интерпретации спектров молекулярных кристаллов вопрос о выделении эффектов, связанных с взаимодействием с внешними фононами, не стоял так остро. При выполнении этих двух условий интерпретация вибронных спектров с н. с. колебаниями может быть произведена до конца, и при этом могут быть получены новые данные о чисто экситонном спектре. Что касается количественной интерпретации вибронных состояний с п. с. колебаниями, то для них добавляется третье требование об определении дисперсионных зависимостей резонансных взаимодействий. На этом пути следует считать перспективным нахождение из сравнения теории с экспериментом «подгоночных» параметров, с помощью которых можно, надеемся, добиться ус пеха в построении законов дисперсии экситонных состояний.

Примечание при корректуре (к стр. 629). Вибронные состояния с п. с. колебаниями для одномерного кристалла подробно в последнее время рассмотрены также Давыдовым и Сериковым ¹²². Авторы численно рассчитали вид спектра поглощения такого кристалла при большом наборе значений параметров γ и Δ_{γ} . Особое внимание уделено квазиодночастичным вибронным состояниям при $\gamma^2 = 1$. Структура двухчастичного спектра поглощения при $\gamma^2 < 1$ и $\Delta_{\gamma} \sim 0$ объясняется существованием неустойчивых, метастабильных одночастичных вибронных состояний.

Институт физики твердого тела АН СССР, Черноголовка

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1. М. А. Елья шевич, Атомная и молекулярная спектроскопия, М., Физматгиз, 1962.
- 2. H. Sponner, E. Teller, Rev. Mod. Phys. 13, 76 (1941).
- 3. Л.Д.Ландау, Е.М.Лиф шиц, Квантовая механика, гл. 13, М., Физматгиз, 1963.
- 4. М. Вогп, R. Оррепheimer, Ann. d. Phys. 84, 457 (1927) (см.: М. Борн, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, гл. 4, § 14, М., ИЛ, 1958).
 5. К. К. Ребане, Элементарная теория колебательной структуры спектров при-
- месных центров кристаллов, М., «Наука», 1968.
- 6. Д. И. Блохинцев, Квантовая механика, § 47, Физматгиз, М., 1963. 7. R. E. Merrifield, J. Chem. Phys. 40, 445 (1964). 8. M. Lax, J. Chem. Phys. 20, 1752 (1952).

- 9. A. C. Albrecht, J. Chem. Phys. 33, 156 (1960).
- 10. R. K u b o, Phys. Rev. 86, 929 (1952) (перевод см. в сборнике «Проблемы физики полупроводников», М., ИЛ, 1957). 11. С. И. Пекар, УФН 50, 197 (1953). 12. С. И. Пекар, ЖЭТФ 20, 510 (1950).

- 13. С. И. Пекар, М. А. Кривоглаз, Труды ИФ АН УССР 4, 37 (1953). 14. Ю. Е. Перлин, УФН 80, 553 (1963). 15. G. Herzberg, E. Teller, Zs. phys. Chem. **B21**, 410 (1933).

- 16. В. Л. Броуде, А. Ф. Прихотько идр., Спектры поглощения молекулярных кристалюв, том 1, Киев, «Наукова думка», 1965.
 17. Е. F. M с С о у, F. G. R о s s, Austr. J. Chem. 15, 573 (1962).
 18. H. S p o n n e r a. o., J. Chem. Phys. 7, 207 (1939).
 19. D. P. C r a i g a.o., Phil. Trans. Roy. Soc. (L) A253, 543 (1961).
 20. J. M. H o l l a s, J. Mol. Spectr. 9, 138 (1962).
 21. D. E. F r e e m a n, J. Mol. Spectr. 6, 305 (1961).
 22. O. H. Ya b H a characterize a construction of the physical statements.

- 22. О. П. Харитонова, Оптика и спектроскопия 5, 29 (1958).

- 23. Я. И. Френкель, Phys. Rev. **37**, 17, 1276 (1931). 24. R. Реіегіs, Ann. d. Phys. **13**, 905 (1932). 25. Я. И. Френкель, ЖЭТФ **6**, 647 (1936). 26. J. Frank, E. Teller, J. Chem. Phys. **6**, 861 (1938).

- 26. J. Frank, E. Teller, J. Chem. Phys. 6, 861 (1938).
 27. А. С. Давыдов, Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Труды ИФ АН УССР, 1951, § 17.
 28. А. С. Давыдов, УФН 82, 393 (1964).
 29. W. T. Simpson, D. L. Peterson, J. Chem. Phys. 26, 588 (1957).
 30. D. S. McClure, Canad. J. Chem. 36, 59 (1958).
 31. R. E. Coffman, D. S. McClure, C. Journ. Chem. 36, 48 (1958).
 32. A. Ron, O. Shnepp, J. Chem. Phys. 37, 2540 (1962).
 33. A. Witkowsky, W. Moffit, J. Chem. Phys. 33, 872 (1960).
 34. E. G. McRay, Austr. J. Chem. 14, 329 (1960).
 35. E. G. McRay, Austr. J. Chem. 14, 344 (1960).
 36. G. L. Levinson, W. T. Simpson, W. Curtis, J. Amer. Chem. Soc. 79, 4314 (1957).
 37. R. E. Merrifield, Radiat. Res. 20, 154 (1963).
 38. R. L. Fulton, M. Gouterman, J. Chem. Phys. 35, 1059 (1961).
 39. R. L. Fulton, M. Gouterman, J. Chem. Phys. 41, 2280 (1964).
 40. E. A. Chandross, G. Ferguson, E. G. McRay, J. Chem. Phys. 45, 500

- 40. E. A. Chandross, G. Ferguson, E. G. McRay, J. Chem. Phys. 45, 3546 (1966).
- 8 уФН, т. 104, вып. 4

- 41. E. A. Chandross, G. Ferguson, J. Chem. Phys. 45, 3554 (1966).
- 42. M. H. Perrin, M. Gouterman, J. Chem. Phys. 46, 1019 (1967).
- 43. А. С. Давыдов, ЖЭТФ 18, 219 (1948). 44. D. P. Craig, P. C. Hobbins, J. Chem. Soc. (L), 539 (1955). 45. W. A. Bingel, Canad. J. Phys. 37, 680 (1959).
- 46. M. K a s h a, Radiat. Res. 20, 55 (1963).
- 47. R. E. Merrifield, J. Chem. Phys. 36, 2519 (1962).
 48. D. P. Craig, S. H. Walmsley, Mol. Phys. 4, 133 (1961).
 49. D. P. Craig, S. H. Walmsley, Physics and Chemistry of the Organic Solid State, v. 1, New York, 1963.
- 50. O. Shnepp, Ann. Rev. Phys. Chem. 14, 35 (1963).
- 51. R. M. Hochstrasser, Ann. Rev. Phys. Chem. 17, 457 (1966).
- 52. T. N. M i s r a, Rev. Pure Appl. Chem. 15, 39 (1965). 53. E. G. M c R a y, Austr. J. Chem. 14, 354 (1960). 54. E. G. M c R a y, Austr. J. Chem. 16, 295 (1963).

- 55. E. G. M c R a y, Austr. J. Chem. 16, 315 (1963).
- 56. Э. И. Рашба, ЖЭТФ 50, 1064 (1966).
- 57. Н. Веthe, Zs. Phys. 71, 205 (1931); см. также: А. И. Ахиезер, В. Г. Бар Кь-яхтар, С. В. Пелетминский, Спиновые волны, М., Физматгиз, 1967, стр. 185.
- 58. G. H. W annier, N. F. Mott, Phys. Rev. 52, 191 (1937); N. F. Mott, Trans. Far. Soc. 34, pt 3, 500 (1938).
- 59. H. P. Gush, W. F. J., Hare, E. J. Allin, H. L. Welsh, Canad. J. Phys. 38, 176 (1960).
 60. J. Van K r a n e n d o n k, Physica 25, 1080 (1959).
 61. J. Yan K r a n e n d o n k, Canad. J. Phys. 38, 240 (1960).

- 62. M. Wortis, Phys. Rev. 132, 85 (1963).

- 62. М. Wortts, Phys. Rev. 132, 85 (1963).
 63. Э. И. Рашба, ЖЭТФ 54, 542 (1968).
 64. R. Loudon, Adv. Phys. 17, 243 (1968).
 65. S. Freeman, J. J. Hopfield, Phys. Rev. Lett. 21, 910 (1968).
 66. Y. Тоуогаwа, J. Негтапѕоп, Phys. Rev. Lett. 21, 1637 (1968).
 66а.В. И. Мельников, Э. И. Рашба, Письма ЖЭТФ 10, 95 (1969).
 6) И. Б. Левинсон, Письма ЖЭТФ 12, 496 (1970).
 (1) М. Совор L. Ruye and M. Buya Rev. Lett. 23, 4278 (1069).
- в) M. Cohen, J. Ruvald, Phys. Rev. Lett. 23, 1378 (1969). 67. В. М. Агранович, ФТТ 12, 562 (1970).

- 68. Г. В. Квенцель, ФТТ 8, 1819 (1966). 69. J. Jortner, S. Rice, J. Chem. Phys. 44, 3364 (1966). 70. D. P. Chock, S. A. Rice, J. Chem. Phys. 49, 4345 (1968).

- 70. D. Р. Споск, S. А. Кісе, J. Спет. Риуз. 49, 4345 (1965).
 71. В. Л. Броуде, Э. И. Рашба, Е. Ф. Шека, Письма ЖЭТФ 3, 63 (1966).
 72. V. L. Broude, E. I. Rashba, E. F. Sheka, Phys. Stat. Sol. 19, 395 (1967).
 73. В. К. Долганов, Е. Ф. Шека, ФТТ 11, 2427 (1969).
 74. В. К. Долганов, Е. Ф. Шека, ФТТ 12, 1480 (1970).
 75. Е. Ф. Шека, И. П. Теренецкая, ФТТ 12, 720 (1970).
 76. Н. В. Рабинькина, Э. И. Рашба, Е. Ф. Шека, ФТТ 12, 3569 (1970). 77. Е. Ф. Ш е к а, Оптика и спектроскопия 29, 275 (1970).
- D. S. M c C l u r e, Excitons, Magnons and Phonons in Molecular Crystals, Bei-ruth, Lebanon, 15-18 Jan. 1968. Ed. M. Zalahn, London, Cambridge, 1968, p. 135.
- ruth, Lebanon, 15—18 Jan. 1968. Ed. M. Zalahn, London, Cambridge, 1968, p. 135.
 79. В. В. Еременко, А. И. Беляева, УФН 98, 27 (1969).
 80. R. S. Metzer, M. Y. Chen, D. S. McClure, M. Lowe-Pariseau, Phys. Rev. Lett. 21, 913 (1968).
 81. W. J. Liang, A. D. Y offe, Phys. Rev. Lett. 20, 59 (1968).
 82. W. C. Walker, D. M. Roessler, E. Loh, Phys. Rev. Lett. 20, 847 (1968).
 83. H. Kanzaki, S. Sakuragi, J. Phys. Soc. Jap. 24, 1184 (1968).
 84. A. F. Ron, D. F. Hornig, J. Chem. Phys. 39, 1129 (1963).
 85. D. P. Craig, C. I. Small, J. Chem. Phys. 50, 3827 (1969).

- 86. И. С. Осадько, ФТТ 12, 2123 (1970). 87. G. Nieman, G. W. Robinson, J. Chem. Phys. 39, 1298 (1963). 88. И. М. Лифшиц, УФН 83, 617 (1964).

- 89. Э. И. Рашба, Оптика и спектроскопия 2, 568 (1957). 90. Э. И. Рашба, ФТТ 4, 3301 (1962). 91. B.-Sh. Sommer, J. Jortner, J. Chem. Phys. 50, 187 (1969).
- 92. В. Л. Броуде, А. И. Власенко, Э. И. Рашба, Е. Ф. Шека, ФТТ 7. 2094 (1965).
- 93. С. Неггіпд, Phys. Rev. 52, 361 (1937) (см. также: Г. Джонс, Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах, гл. 4, М., «Мир», 1968).
- 94. Е. Ф. Шека, Оптика и спектроскопия 29, 78 (1970).
- 95. В. Л. Броуде, М. И. Оноприенко, Оптика и спектроскопия 8, 815 (1960).
 96. R. Е. Merrifield, J. Chem. Phys. 48, 3693 (1968).
 97. M. R. Philpott, J. Chem. Phys. 47, 2534, 4437 (1967); 51, 2619 (1969).

- 98. В. Л. Броуде, Труды ИФТТ АН СССР, вып. 2, М., 1969. 99. S. D. Colson, D. M. Hanson, R. Корреlman, G. W. Robinson, J. Chem. Phys. 48, 2215 (1968).
- J. Chem. Phys. 48, 2215 (1968).
 100. В. Н. Ватулев, М. Т. Шпак, Н. И. Шеремет, Материалы XV совещания по спектроскопии 3, 468 (1963); Оптика и спектроскопия 16, 577 (1964).
 101а. А. В. Gee, G. W. Robinson, J. Chem. Phys. 46, 2847 (1967).
 1016. С. М. Кочубей, Прикл. спектр. 7, 74 (1967).
 102. М. Т. Шпак, Е. Ф. Шека, Оптика и спектроскопия 8, 66 (1960).
 103. М. Suzuki, Т. Yokoyama, М. Ito. Spectr. Acta 24A, 1091 (1968).
 104. Е. Ф. Шека, ФТТ 12, 1167 (1970).

- 105. М. С. Соскин, Укр. физ. ж. 7, 180, 635 (1962). 106. В. Л. Броуде, А. К. Томащик, Укр. физ. ж. 9, 39 (1964). 107. А. Ф. Прихотько, М. С. Соскин. А. К. Томащик, Оптика и спектроскопия 16, 615 (1964).
- 108. В. Л. Броуде, Оптика и спектроскопия 24, 475 (1968).
- 109. В. А. Лисовенко, М. Т. Шпак, ФТТ 9, 356 (1967). 110. М. Т. Шпак, Н. И. Шеремет, Оптика и спектроскопия 14, 816 (1963); 17, 694 (1964).
- 111. С. В. Марисова, Оптика и спектроскопия 22, 566 (1967); Укр. физ. ж. 12, 521 (1967).
- 112. А. С. Давыдов, Э. Н. Мясников, ДАН СССР 171, 1069 (1966).
- 113. А. С. Давыдов, Phys. Stat. Sol. 20, 143 (1967). 114. А. С. Давыдов, Э. Н. Мясников, Phys. Stat. Sol. 20, 153 (1967).
- 115. Э. Н. Мясников, Укр. физ. ж. 12 (9) (1967). 116. А. С. Давыдов, Е. Ф. Шека, Phys. Stat. Sol. 11, 877 (1965).
- 117. М. С. Бродин, С. В. Марисова, С. А. Штурхецкая, Укр. физ. ж. 13, 353 (1968).
 118. В. Н. Ватулев, Укр. физ. ж. 5, 20 (1960).
 119. Т. Н. Болотникова, Л. А. Климова, Г. Н. Нерсесова, Л. Ф. Ут-

- кина, Оптика и спектроскопия 21, 420 (1966). 120. Л. Ф. Уткина, Кандидатская диссертация (МГПИ, Москва, 1966). 121. М. С. Бродин, С. В. Марисова, Оптика и спектроскопия 10, 473 (1961); 19, 235 (1965).
- 122. A. S. Davydov, A. A. Serikov, Phys. Stat. Sol. 42, 603 (1970); 44, 127 (1971).