

535.35

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПО СТРУКТУРНЫМ ОПТИЧЕСКИМ СПЕКТРАМ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ

И. С. Осадько

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	31
2. Причины размытия оптических спектров. Электронно-колебательное взаимодействие	32
а) Неоднородное уширение (33). б) Однородное уширение (33).	
3. Исследование электрон-фононного взаимодействия по фоновым крыльям	35
а) Многофононные полосы (38). б) Структурные полосы (39). 1) Основная модель (40). 2) Полное франк-кондоновское взаимодействие (41). 3) Совместное влияние франк-кондоновского и герцберг-теллеровского взаимодействий (44).	
4. Температурное уширение и сдвиг бесфононных линий (БФЛ)	45
а) Форма БФЛ. Зависимость формы только от W (47). б) Связь между БФЛ в сопряженных полосах поглощения и флуоресценции (47). в) Связь формулы (4.2) с приближенными (47). г) «Предельное» и слабое уширение (49).	
5. Экспериментальное исследование уширения и сдвига БФЛ. Сопоставление с теорией	49
а) Форма БФЛ (49). б) Температурное уширение и сдвиг БФЛ в сопряженных полосах (50). в) Метод сопоставления измеренной полуширины с расчетной (51). г) Актуальность адиабатического механизма уширения БФЛ (52). д) Температурный сдвиг БФЛ (53).	
6. Исследование вибронного взаимодействия по структурным вибронным спектрам	53
7. Спектры примесных центров с резкими аномалиями.	59
а) Эксимеры (62). б) «Мультиплеты» (62).	
8. Заключение	63
Цитированная литература	64

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние 10 лет спектроскопия примесного центра *) развивалась особенно интенсивно. Ее развитие шло вширь и вглубь. С одной стороны, проводились исследования огромного количества новых химических соединений, остававшихся ранее вне сферы интересов спектроскопии. Это расширение фронта исследований стимулировалось поиском новых материалов для лазеров на красителях, использованием спектроскопических методов для решения химических и биохимических проблем и рядом

*) Под примесным центром в статье понимается изолированный ион, атом или молекула, окруженные твердым (кристаллическим, стеклообразным) или жидким растворителем.

других факторов. С другой стороны, исследователей все больше интересовали вопросы количественного характера, например, как связана со структурой примесных молекул форма оптического спектра примесного центра, какова температурная зависимость полос и о чем она свидетельствует, какова вероятность безызлучательных переходов и т. д. Несомненно, что количественные ответы на подобные вопросы проще получить, имея дело со структурными оптическими спектрами. Если ранее с линейчатыми оптическими спектрами сталкивались преимущественно при исследовании парамагнитных ионов в кристаллических матрицах, то с началом широкого использования в качестве растворителя нормальных парафинов (матриц Шпольского) были получены линейчатые спектры также и многих сложных органических молекул.

Спектральные полосы примесных центров могут служить ценным источником информации о внутри- и межмолекулярном взаимодействии, о структуре примесного центра и ее изменении при фотопереходе, о путях превращения энергии поглощенного фотона в колебательную энергию и т. д. Однако информацию, заключенную в спектральных полосах, очень трудно, а иногда и невозможно извлечь без детального теоретического анализа. К сожалению, возможности существующей теории пока используются весьма слабо. Во многих экспериментальных работах при анализе результатов авторы опираются на наивные, а порой и неверные теоретические рассуждения. Все это свидетельствует о том, что достижения современной теории примесного центра сравнительно мало известны широкому кругу экспериментаторов. Поэтому обзор, знакомящий с последними достижениями теории, может принести пользу.

В последние 5—7 лет был достигнут существенный прогресс в развитии количественной теории формы полос примесного центра. Теперь теория в состоянии установить количественную связь между сопряженными спектрами поглощения и люминесценции, различающимися распределением интенсивности (как структурными, так и бесструктурными *). Теория устанавливает связь между этой незеркальностью и параметрами электронно-колебательного взаимодействия. Основные результаты этой теории, не отраженные в существующих обзорах ¹⁻⁶ и монографиях ⁷⁻¹¹, а также практическое использование этих результатов при анализе конкретных экспериментальных данных составляют основное содержание данного обзора.

2. ПРИЧИНЫ РАЗМЫТИЯ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ. ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Не будет преувеличением сказать, что структурность оптического спектра является одной из важнейших его характеристик. Чем структурнее оптический спектр, тем легче исследовать такие важные вопросы, как влияние тех или иных групп атомов на физические, химические и биохимические свойства примесной молекулы; пути фотохимических реакций и перераспределение энергии фотона по различным степеням свободы молекулы; идентификация индивидуальных молекул на различных стадиях фотохимического или биохимического процесса и т. д. Однако обширный экспериментальный материал свидетельствует, что многие сложные органические молекулы, интересующие химиков, биохимиков и биологов, не имеют структурного оптического спектра. С чем это связано? Можно указать на две причины размытия полос.

*) Под сопряженными спектрами понимаются спектры поглощения и люминесценции, отвечающие переходам между основным и первым возбужденным электронным состоянием.

а) Неоднородное уширение

Оно обусловлено тем, что спектры, регистрируемые в реальном эксперименте, являются суммой спектров огромного числа примесных центров. Поскольку энергия электронного возбуждения примесной молекулы зависит от локальных условий, в которых она находится, а локальные условия (особенно в стеклующихся и жидких растворителях) в различных точках образца не одинаковы, то частоты испускаемого или поглощаемого примесными центрами света будут заполнять определенный частотный интервал. Величина неоднородного уширения может достигать нескольких сотен см^{-1} . Она практически не зависит от температуры и может быть уменьшена подбором растворителя (эффективным в этом плане оказалось использование нормальных парафинов) или монохроматическим возбуждением^{12, 13}. Следует подчеркнуть, что монохроматическое возбуждение может существенно сузить полосу люминесценции лишь при условии, что оптическая полоса каждого примесного центра достаточно структурна.

б) Однородное уширение

Оно обусловлено электрон-фононным взаимодействием*). Именно это взаимодействие превращает оптическую линию каждого примесного центра в полосу. В данном обзоре пойдет речь о форме полосы отдельного примесного центра, т. е. об однородном уширении.

Форма оптической полосы может быть рассчитана по формуле ($\hbar = 1$)

$$P(\omega) = 2\pi \sum_{a,b} w(a) |\langle b | H_{\text{int}} | a \rangle|^2 \delta(\omega - E_b + E_a), \quad (2.1)$$

где H_{int} — оператор взаимодействия электронов примесного центра со светом, $w(a)$ — вероятность реализации исходного состояния $|a\rangle$ с энергией E_a . Собственные функции $|a\rangle$, $|b\rangle$ и соответствующие им энергии E_a , E_b примесного центра целесообразно вычислять, используя подход Борна^{14, 15}. Согласно ему полное электронно-колебательное взаимодействие разбивается на две части — неадиабатическую и адиабатическую. Учтя эти две части взаимодействия, можно объяснить *любые* превращения в примесном центре, происходящие при поглощении или испускании света. К сожалению, это обстоятельство затуманивается во многих работах введением самой разнообразной терминологии типа «электронные перегруппировки», «изменение конформации» и т. д.

Неадиабатическая часть взаимодействия обуславливает безызлучательные переходы электронного возбуждения в колебательную энергию и эффект Яна — Теллера в примесных центрах высокой симметрии. Она оказывает также влияние на форму полос примесных центров низкой симметрии. Однако если для объяснения безызлучательных переходов неадиабатическая часть взаимодействия принципиально важна, так как в отсутствие неадиабатической части взаимодействия безызлучательные переходы исчезают, то влиянием этой части взаимодействия на форму полос поглощения и особенно форму полос люминесценции центров низкой симметрии часто можно пренебречь. Поэтому форму оптических полос таких центров можно рассматривать лишь с привлечением только адиабатической части электронно-колебательного взаимодействия, т. е. в адиабатическом приближении.

*) В жидких растворах или в парах уширение оптических линий молекул может быть обусловлено распадом молекул, их ионизацией и т. д. (см. сноску на с. 53).

Как известно, в адиабатическом приближении волновая функция примесного центра может быть представлена в виде произведения

$$|a\rangle = \Psi^g(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Phi_v^g(\mathbf{R}) \quad (g=0, e) \quad (2.2)$$

электронной волновой функции Ψ^g и колебательной Φ_v^g . Электронная функция g -го электронного состояния параметрически зависит от колебательных координат \mathbf{R} , и поэтому матричный элемент оператора взаимодействия со светом

$$M(\mathbf{R}) = \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r} \Psi^0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) H_{\text{int}} \Psi^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.3)$$

вычисленный с помощью этих функций, тоже зависит от \mathbf{R} . Неполное разделение электронных и ядерных переменных \mathbf{r} и \mathbf{R} в адиабатической функции $|a\rangle$ свидетельствует о взаимодействии между этими степенями свободы. Его иногда называют герцберг-теллеровским взаимодействием (НТ-взаимодействием).

Колебательные функции Φ_v^0 невозбужденного и Φ_v^e возбужденного примесного кристалла в гармоническом приближении являются собственными функциями соответственно таких гамильтонианов:

$$H^0(\mathbf{R}) = \hat{T}(\mathbf{R}) + \mathbf{R} \frac{\hat{U}^0}{2} \mathbf{R}, \quad (2.4)$$

$$H^e(\mathbf{R} + \mathbf{a}) = \hat{T}(\mathbf{R}) + \mathbf{R} \frac{\hat{U}^e}{2} (\mathbf{R} + \mathbf{a}); \quad (2.5)$$

здесь $\hat{T}(\mathbf{R})$ — оператор кинетической энергии ядер, а вторые слагаемые в последних двух формулах являются многомерными франк-кондоновскими поверхностями в пространстве переменных \mathbf{R} . Смещение минимумов поверхности при электронном возбуждении примесного центра описывается многомерным вектором \mathbf{a} , а изменение формы поверхности — матрицей $\hat{W} = \hat{U}^e - \hat{U}^0$ *). Эти два параметра определяют франк-кондоновское взаимодействие (FC-взаимодействие). Символически полное адиабатическое взаимодействие в гармоническом приближении можно записать в виде следующих неравенств:

$$\mathbf{a} \neq 0, \quad \hat{W} \neq 0, \quad M(\mathbf{R}) \neq \text{const}. \quad (2.6)$$

Параметры \mathbf{a} , \hat{W} и производные от M по \mathbf{R} определяют распределение интенсивности в сопряженных полосах поглощения и флуоресценции. Эти параметры оказывают различное влияние на полно- и неполносимметричные колебания. Этот вопрос подробнее обсуждается в гл. 6.

Теория, существовавшая 5—7 лет назад, могла дать лишь качественный ответ на вопрос, за какие эффекты ответствен параметр \hat{W} и производные от M по \mathbf{R} , так как влияние этих параметров на распределение интенсивности теория рассматривала с серьезными ограничениями и неполно. Это было связано с возникавшими математическими трудностями. В последние годы эти трудности были преодолены и влияние параметров \mathbf{a} , \hat{W} и производных от M по \mathbf{R} на форму оптических полос было рассмотрено без ограничений. Это позволило построить теорию, количественно связывающую распределение интенсивности в сопряженных полосах поглощения и флуоресценции при отсутствии зеркальной симметрии между ними.

*) Термин «изменение конформации», используемый преимущественно в химической и биохимической литературе, по смыслу, обычно вкладываемому в него, можно отождествить со случаем $\mathbf{a} \neq 0$ и $\hat{W} \neq 0$.

В связи с этим необходимо напомнить, что вопрос о связи формы сопряженных полос поглощения $I^0(\omega) = P^0(\omega)/\omega$ и флуоресценции $I^e(\omega) = \text{const} \cdot P^e(\omega)/\omega^3$, где $P^s(\omega)$ — энергия, испускаемая или поглощаемая в единицу времени ($g = 0, e$), обсуждался ранее в литературе. В работах Блохинцева¹⁶ и Пекара¹ было показано, что распределение интенсивности в сопряженных спектрах зеркально-симметрично относительно энергии ε бесфононного перехода, т. е.

$$I^0(\omega) = I^e(2\varepsilon - \omega), \quad (2.7)$$

если $\hat{W} = 0$ и $M(\mathbf{R}) = \text{const}$. Это — математическое условие выполнения «правила зеркальной симметрии» Левшина¹⁷. Используя лишь предположение о более быстрой термализации колебательной энергии по сравнению с электронной, Степанов¹⁸ вывел из (2.1) соотношение

$$I^e(\omega) = e^{(\varepsilon - \omega)/kT} I^0(\omega), \quad (2.8)$$

связывающее стоксову часть полосы поглощения с антистоксовой частью полосы флуоресценции. Влияние зависимости M от \mathbf{R} на интегральную интенсивность сопряженных полос исследовалось в ряде работ¹⁹⁻²¹, а влияние W на полуширину полос исследовалось Кристофелем и др.²². Было установлено как различие интегральных интенсивностей, так и полуширин сопряженных полос. В этих работах не вычислялись интенсивности взаимосопряженных фотопереходов, т. е. фотопереходов, частоты которых зеркально-симметричны относительно частоты бесфононного перехода (результаты таких вычислений представлены в гл. 3 и 6). Тем не менее результаты упомянутых работ позволяют считать, что взаимосопряженные переходы имеют различную интенсивность. Это означает, что методика определения излучательного времени жизни электронно-возбужденного примесного центра по интегральному значению коэффициента экстинкции теряет смысл, если распределение интенсивности в сопряженных полосах не зеркально-симметрично²³.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПО ФОНОННЫМ КРЫЛЬЯМ

Оптические электроны примесного центра взаимодействуют как с внутримолекулярными колебаниями, так и с межмолекулярными (фононами). Электрон-фононное взаимодействие является частным случаем электронно-колебательного взаимодействия, упоминавшегося в предыдущем пункте, и оно ответственно за фотопереходы с рождением и уничтожением фононов, уширяющие полосы. Оптическую полосу в общем случае можно представить в виде суммы двух членов:

$$I(\omega) = J(\omega) + \Phi(\omega), \quad (3.1)$$

где функция $J(\omega)$, имеющая вид острого пика, описывает бесфононную линию (БФЛ), а функция $\Phi(\omega)$ описывает фононное крыло (ФК), сопровождающее БФЛ. В зависимости от соотношения между интегральными интенсивностями БФЛ и ФК, т. е. J и Φ , каждую из оптических полос можно отнести к одному из трех типов, изображенных на рис. 1. Ниже, ради краткости, будем полосы, изображенные на рис. 1, а — в, называть соответственно полосами типа «а», «б», «в». Измеряемое в эксперименте отношение

$$\alpha = \frac{J}{J + \Phi} \quad (3.2)$$

определяет вероятность бесфононных переходов *). В теории рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей кристаллами аналогичное отношение, определяющее вероятность упругого рассеяния, называется фактором Дебая — Валлера. Целесообразно сохранить этот термин и для оптических БФЛ, т. е. для величины α . Величина α зависит от всех параметров, характеризующих адиабатическое и неадиабатическое взаимодействие,

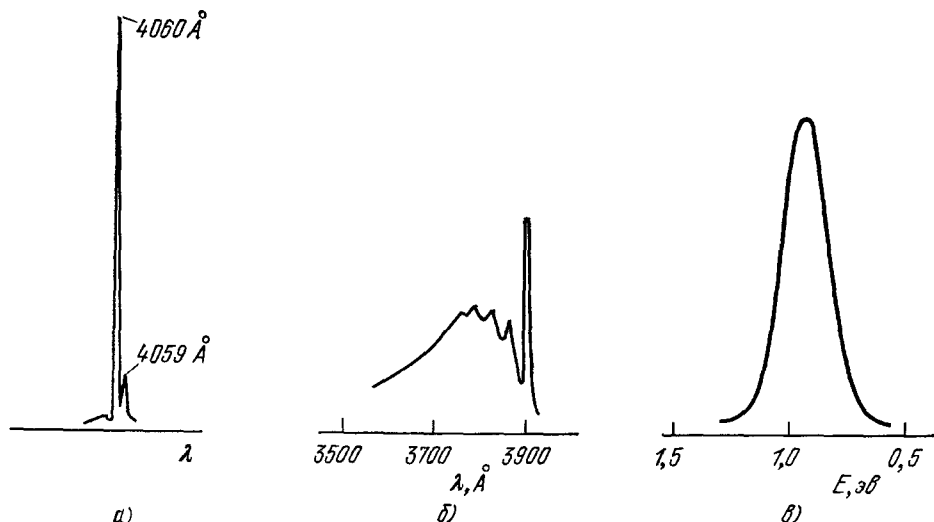


Рис. 1. Три типа оптических полос, соответствующие различной величине электрон-фононного взаимодействия.

а) Линия люминесценции 1,12-бензперилена в *n*-гексанах при 4,2 °К ²²; б) полоса поглощения *R*₂-центра в LiF при 4,2 °К ²⁰; в) полоса люминесценции *F*-центра в KBr при 20 °К ²⁴.

и поэтому может служить грубой мерой величины электрон-фононного взаимодействия. Чем больше взаимодействие, тем меньше α . Однако не все параметры в одинаковой мере влияют на величину α . Например, изменение \hat{W} силовой матрицы очень слабо влияет на величину α , но, с другой стороны, этот параметр целиком определяет температурное уширение БФЛ. Поэтому, например, между величиной α и скоростью температурного уширения может отсутствовать корреляция. В большинстве случаев величина α с хорошей точностью является мерой величины смещений \mathbf{a} положений равновесия осцилляторов, характеризующих колебания растворителя **).

Повышение температуры сопровождается тремя эффектами: 1) падением интегральной интенсивности БФЛ, 2) уширением ФК, 3) уширением и сдвигом БФЛ. Первые два эффекта тем больше, чем меньше α при нулевой температуре, поэтому они более заметны в полосах типа «б» и «в». Наоборот, третий эффект играет наиболее важную роль в спектрах с $\alpha \approx 1$. Сказанное иллюстрирует рис. 2.

Реальный оптический спектр, состоящий из вибронных и виброн-фононных переходов, может представлять собой наложение полос различных типов. Кроме того, полосы типа «б» при повышении температуры

*) В полосах типа «в» это отношение мало и его, как правило, измерить нельзя, так как не удастся отделить БФЛ от ФК.

**) В полосах с запрещенным 0 — 0-переходом величина α зависит от НТ-взаимодействия. В полосах с разрешенным 0 — 0-переходом, но слабым электрон-фононным взаимодействием, т. е. при $\alpha \approx 1$, величина α тоже может зависеть преимущественно от НТ-взаимодействия.

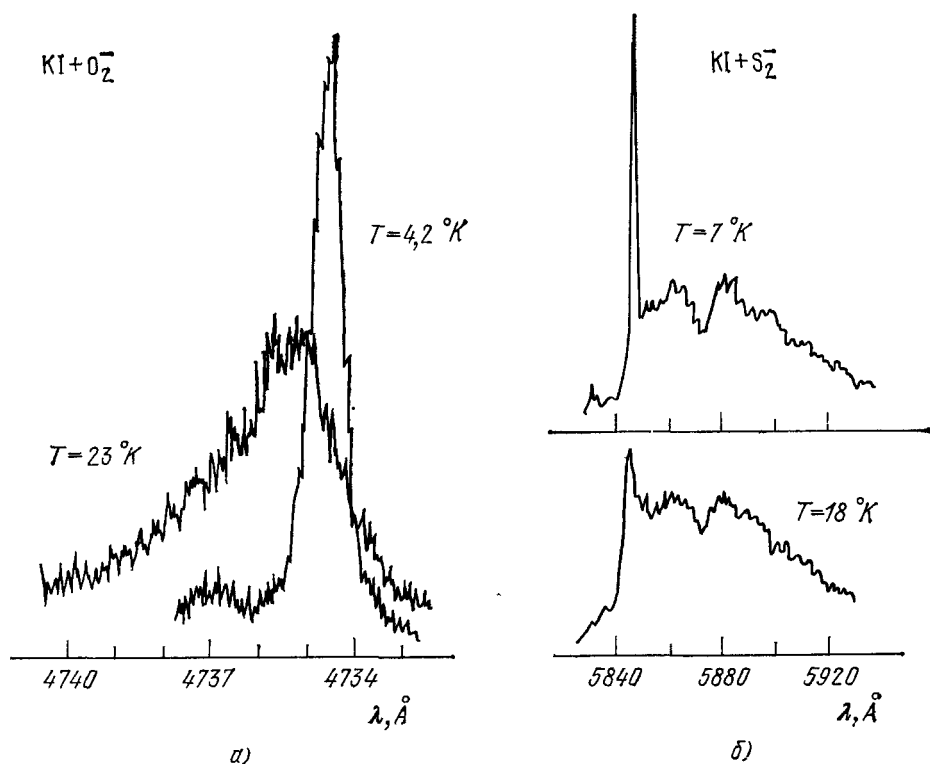


Рис. 2. Зависимость от температуры полос типа «а» и «б» 27.
а) Уширение и сдвиг БФЛ; б) падение интегральной интенсивности БФЛ.

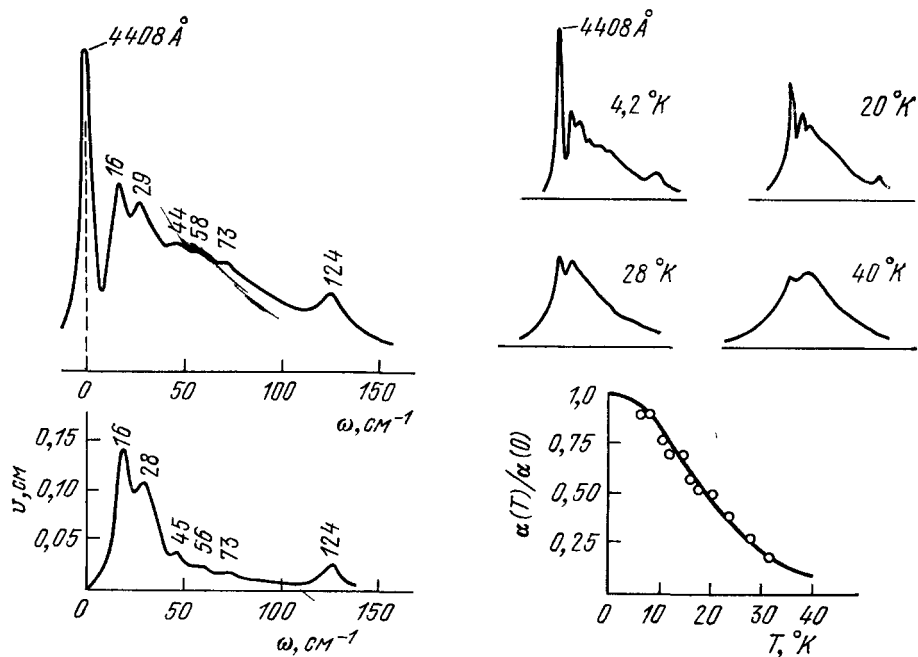


Рис. 3. Полоса флуоресценции перилена в *n*-гептане при $4,2^\circ K$ (вверху слева) и ее температурное изменение (вверху справа) 28.
Функция $v(\omega)$ «извлечена» из полосы с помощью уравнения (3.17). Температурное падение интегральной интенсивности БФЛ рассчитано с этой функцией $v(\omega)$.

могут переходить в полосы типа «в», как изображено на рис. 3, и спектр теряет структуру. Существующий экспериментальный материал все же говорит за то, что в реальных спектрах преобладают полосы какого-либо одного типа. Например, парамагнитные ионы в кристаллах, а также многие органические молекулы в *n*-парафинах имеют преимущественно полосы типа «а». Полосы типа «б» наблюдались как в органических, так и щелочно-галоидных матрицах²⁵⁻³⁶. Полосы типа «в» надежно идентифицированы пока только в щелочно-галоидных матрицах. Можно думать, что бесструктурные полосы органических красителей представляют собой слившиеся виброн-фононные переходы с интенсивными ФК. Полосы типа «в» будем называть *многофононными*, а полосы типа «а» и «б» — *структурными*. При исследовании оптических полос сразу встают два вопроса: 1 — каким взаимодействием (франк-кондоновским или герцберг-теллеровским) порождено уширение; 2 — какую информацию можно получить, изучая форму полос. Ответ на первый вопрос различен для многофононных и структурных полос, поэтому рассмотрим эти полосы отдельно.

а) Многофононные полосы

Эти полосы исследовались в 50-е годы Пекаром, Хуаном и Рис, Давыдовым, Кубо и Тоязавой^{1, 37-40}. Было показано, что многофононные полосы возникают, если при электронном возбуждении примесного центра смещения а положений равновесия молекул растворителя в десять-двадцать раз превышают амплитуду нулевых колебаний кристалла-растворителя. В этом случае бесфононные переходы практически отсутствуют, а форма ФК поглощения вблизи максимума приближенно имеет гауссову форму *):

$$\Phi(\omega) \approx (4\pi B(T))^{-1/2} \exp \left[-\frac{(\omega - \varepsilon - A)^2}{4B(T)} \right], \quad (3.3)$$

где константы A и B выражаются через фононную функцию $f(\nu, T)$, называемую, также «функцией стоксовых потерь»⁷, следующим образом:

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} d\nu \nu f(\nu, T), \quad (3.4)$$

$$B = \int_{-\infty}^{\infty} d\nu \frac{\nu^2}{2} f(\nu, T). \quad (3.5)$$

Отличительной чертой многофононных полос является их полная бесструктурность. Наличие даже сильно размытой структуры или перегибов в контуре полосы, несомненно, свидетельствует о том, что рассматриваемая полоса является суммой нескольких многофононных полос, либо ее уширение в значительной степени является неоднородным. Полуширина

$$\Delta_{\Gamma}(T) = 4 \sqrt{B(T) \ln 2} \quad (3.6)$$

многофононной полосы должна в несколько раз превышать дебаевскую частоту ν_D растворителя, т. е. в органических примесных кристаллах она должна быть не менее 200—300 см⁻¹. Формулы (3.3) — (3.6), а также нижеследующие (3.7) — (3.11), еще в 50-х годах были получены Пекаром¹ с использованием предположения о сохранении формы франк-кондоновских потенциальных поверхностей при электронном возбуждении

*) Длинноволновый край полос поглощения вдали от максимума описывается формулой Урбаха^{41, 42}.

примесного центра ($\hat{W} = 0$) и применимости приближения Кондова ($M(\mathbf{R}) = \text{const}$), т. е. при учете только части адиабатического взаимодействия. В этом приближении сопряженные полосы поглощения и флуоресценции зеркально-симметричны относительно энергии бесфононного перехода, а фононная функция очень просто зависит от температуры:

$$f(\nu, T) = (n(\nu) + 1) \nu(\nu) + n(-\nu) \nu(-\nu), \quad (3.7)$$

где

$$\nu(\nu) = \sum_{\kappa} \left(\frac{a_{\kappa}}{2} \right)^2 \delta(\nu - \nu_{\kappa}) = \frac{3N}{2} \xi^2(\nu) \rho(\nu), \quad (3.8)$$

$a_{\kappa}/\sqrt{2}$ — смещение положения равновесия κ -го нормального осциллятора, отнесенное к амплитуде его нулевых колебаний, N — число молекул в кристалле, $\xi^2(\nu)$ — функция электрон-фононной связи, $n(\nu) = (e^{\nu/\hbar T} - 1)^{-1}$, а $\rho(\nu)$ — плотность фононных состояний растворителя с примесью. Однофононная функция $\nu(\nu)$ связана с вероятностью $\Phi_1(\nu)$ фотоперехода с рождением одного фонона простым соотношением:

$$\Phi_1(\nu) = (n(\nu) + 1) \nu(\nu) \exp \left[- \int_0^{\infty} d\omega \nu(\omega) (2n(\omega) + 1) \right]. \quad (3.9)$$

Если подставить (3.7) в (3.4) и (3.5), то получим, что стоксов сдвиг $2A$ не зависит от температуры, так как

$$A = \int_0^{\infty} d\nu \nu \nu(\nu). \quad (3.10)$$

Полуширина $\Delta_{\Gamma}(T)$ полосы при $\hbar T \gg \nu_D$ следующим образом зависит от температуры и стоксова сдвига:

$$\Delta_{\Gamma}^2(T) = 16B(T) \ln 2 \approx \Delta_{\Gamma}^2(0) + kTA \ln 2. \quad (3.11)$$

Как изменятся формулы (3.3) — (3.11), если $\hat{W} \neq 0$ и $M(\mathbf{R}) \neq \text{const}$? На этот вопрос теория не давала ответа вплоть до последних лет, хотя влияние \hat{W} и $M(\mathbf{R})$ на форму оптических полос рассматривалось в ряде работ^{39, 43–45}. В последние годы этот вопрос исследовался в работах^{46–48}. Опираясь на эти исследования, можно утверждать, что формулы (3.3) — (3.5) сохраняют свой вид, а формулы (3.7) — (3.11) изменяются. Эти изменения наиболее отчетливо проявляются в структурных оптических полосах, и поэтому рассматриваются ниже.

б) Структурные полосы

В структурной полосе ФК состоит из фотопереходов с рождением небольшого числа фононов (одного-трех). Такие ФК могут быть порождены как ФС-взаимодействием, так и НТ-взаимодействием, а также и тем и другим. Обычно принято считать, что зависимость электронного матричного элемента M от межмолекулярных колебательных координат \mathbf{R} актуальна только при рассмотрении ФК в полосах с запрещенным чисто электронным переходом. Как показано ниже, НТ-взаимодействие может играть важную роль и в полосах, отвечающих разрешенному электронному переходу. Можно указать три качественных признака, позволяющих выяснить, какое из двух взаимодействий (ФС- или НТ-) порождает ФК:

1) Если ФК порождено ФС-взаимодействием, то обязательно должна наблюдаться «перекачка» интенсивности из БФЛ в ФК при повышении температуры *). Эта «перекачка» изображена на рис. 3. Скорость этой перекачки тем больше, чем интенсивнее ФК при нулевой температуре. Можно указать следующую количественную оценку^{25, 32}. Если фактор Дебая — Валлера при $T = 4^\circ\text{K}$ равен примерно 0,2—0,3, то уже к 40°K БФЛ почти полностью «тонет» в ФК. 2) Наоборот, если ФК порождено НТ-взаимодействием, то интегральная интенсивность БФЛ практически не зависит от температуры⁴⁷. 3) Если же актуальны и ФС-, и НТ-взаимодействие, то фактор Дебая — Валлера в сопряженных полосах поглощения и флуоресценции будет иметь различную величину⁴⁷. Явный вид функций $J(\omega)$ и $\Phi(\omega)$, описывающих БФЛ и ФК в формуле (3.1), зависит от конкретного вида электрон-фононного взаимодействия. Ниже рассматриваются три актуальных частных случая.

1) Основная модель. Пусть $a \neq 0$, а остальные параметры взаимодействия равны нулю. Хотя эта модель, называемая основной, рассматривалась неоднократно, один очень важный ее аспект не получил отражения в обзорной литературе. Он состоит в том, что в рамках этой модели можно теоретически рассчитать температурное падение интенсивности БФЛ, используя лишь экспериментально измеренную при нулевой температуре функцию формы ФК. Сопоставляя рассчитанное таким образом падение интегральной интенсивности БФЛ с измеренным, можно доказать ответственность ФС-взаимодействия за происхождение ФК. Такая процедура была впервые реализована в работе²⁵. Она излагается ниже.

В рамках основной модели функции $J(\omega)$ и $\Phi(\omega)$ выглядят так:

$$J(\omega) = M^2 e^{-f(T)} \delta(\omega), \quad (3.12)$$

$$f(T) = \int_{-\infty}^{\infty} dv f(v, T) = \int_0^{\infty} dv v(v) \operatorname{cth} \frac{v}{2kT}, \quad (3.13)$$

$$\Phi^g(\omega) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m!} \int_{-\infty}^{\infty} dv_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dv_m f(v_1, T) \dots f(v_m, T) J(\omega \mp v_1 \mp \dots \mp v_m) \\ (g=0, e), \quad (3.14)$$

где функции $f(v, T)$ и $v(v)$ описываются формулами (3.7) и (3.8). Нетрудно заметить, что

$$\Phi^0(\omega) = \Phi^e(-\omega), \quad (3.15)$$

т. е. сопряженные ФК зеркально-симметричны относительно $\omega = 0$, принятой за энергию бесфононного перехода. Зеркальная симметрия сопряженных ФК — главный признак того, что изменение \hat{W} силовой матрицы действительно так мало, что им можно пренебречь. В формуле (3.14) m -е слагаемое имеет смысл вероятности m -фононного фотоперехода. Проинтегрировав по ω m -й член в (3.14), получим известную формулу:

$$\Phi_m = M^2 e^{-f(T)} \frac{f(T)^m}{m!}. \quad (3.16)$$

*) Этот результат содержится уже в формулах Кривоглаза и Пекара⁴⁹ и Давыдова³⁸. Однако должное внимание ему было уделено лишь после открытия эффекта Мёссбауэра (см. ⁵⁰⁻⁵²).

Вероятность многофононных переходов растет с ростом $f(T)$, как показано на рис. 4. Поэтому при $f > 5-10$ ФК являются многофононными и тогда формула (3.14) близка к приближенной формуле (3.3). Если же $f \approx 1-3$, как в полосах типа «б», то в формуле (3.14) важны несколько первых слагаемых, а остальные очень малы. В этом случае функцию $v(\omega)$ можно «извлечь» из $\Phi(\omega)$, измеренной при $T=0$, решив уравнение^{53, 54}

$$v(\omega) = J^{-1} \left[\Phi(\omega) - \frac{1}{\omega} \int_0^{\omega} dv v(v) v \Phi(\omega - v) \right]. \quad (3.17)$$

Если J — интегральная интенсивность БФЛ — много больше интенсивности ФК, т. е. $\alpha \gg 0,8$, то из (3.17) следует

$$v(\omega) \sim J^{-1} \Phi(\omega). \quad (3.18)$$

Однако этой аппроксимацией нельзя пользоваться, если $\alpha \approx 0,6-0,2$. В этом случае необходимо численно решать уравнение (3.17). Это делалось в ряде работ^{25, 32, 33, 36, 60}. Уравнение (3.17) не является линейным относительно $v(v)$, так как от этой функции зависит также J . Поэтому обычно поступают так. Перед численным решением уравнения (3.17)

в него подставляют величину J , измеренную по экспериментальной кривой $J(\omega)$ в том же масштабе, в котором построена функция $\Phi(\omega)$. Результат решения (3.17) сильно зависит от точности измерения J . Требование к точности тем выше, чем меньше величина J . Поэтому практическое использование уравнения (3.17) возможно лишь при $\alpha \gg 0,2$.

Связь между температурным падением интегральной интенсивности БФЛ, с одной стороны, и интенсивностью ФК при нулевой температуре — с другой, выражаемая формулами (3.12), (3.13) и уравнением (3.17), будет нарушена, если НТ-взаимодействие не очень мало. Поэтому экспериментальная проверка этой связи служит одновременно доказательством несущественности НТ-взаимодействия в изучаемых экспериментально полосах. Такое доказательство было получено в работах^{25, 32}. На рис. 3 представлена функция $v(\omega)$, «извлеченная» из ФК, и рассчитанное с ее помощью по формулам (3.12) и (3.13) температурное падение интегральной интенсивности БФЛ. Совпадение рассчитанного и измеренного падения свидетельствует о франк-кондоновской природе изучавшихся ФК.

2) Полное франк-кондоновское взаимодействие. Пусть $a \neq 0$ и $\hat{W} \neq 0$, т. е. ФС-взаимодействие учитывается в полной мере, а НТ-взаимодействием пренебрегается. Поскольку силовая матрица в электронно-возбужденном и невозбужденном кристаллах различна, то нормальные координаты колебаний тоже различаются. С этим связана основная математическая проблема — нет такой системы координат, в которой многомерный франк-кондоновский интеграл перекрывания осцилляторных волновых функций распался бы на произведение одно-

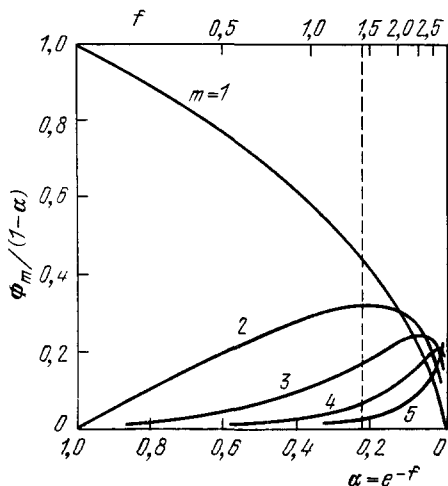


Рис. 4. Относительный вклад m -фононных фотопереходов в интегральную интенсивность ФК при различной величине фактора Дебая — Вальера α ³².

Штриховой линией отмечена величина α по лосы, изображенной в левом верхнем углу рис. 3

мерных интегралов. Во всех теоретических работах ^{22, 43-45, 55-59} влияние \hat{W} на форму полос рассматривалось с серьезными ограничениями *). Поэтому на ряд практически важных вопросов теория не могла дать ответа, способного удовлетворить экспериментатора. Лишь совсем недавно на большинство вопросов, связанных с ролью \hat{W} , были получены ответы (см. ⁴⁸). Излагаемые ниже результаты основываются на исследовании, проведенном в этой работе.

В рассматриваемом случае БФЛ описывается функцией $J(\omega)$ лоренцевой формы. Положение ее максимума и полуширина зависят от температуры. Эта зависимость подробно исследуется в гл. 4, 5. Функция $\Phi^g(\omega)$ формы ФК описывается формулой (3.14), в которой вместо однофононной функции $f(\nu, T)$, определенной соотношениями (3.7) и (3.8), необходимо подставить новые функции $f^g(\nu, T)$. Поскольку в возбужденном и невозбужденном состояниях различные нормальные координаты, функции $f^0(\nu, T)$ и $f^e(\nu, T)$ различаются формой. Поэтому ФК в сопряженных полосах поглощения и люминесценции имеют различную форму. Однако интегральная интенсивность сопряженных ФК одинакова. Незеркальность такого типа (незеркальность по форме) является главным признаком важной роли члена \hat{W} в изучаемых полосах. Вторая особенность, обусловленная \hat{W} , состоит в том, что функции $f^g(\nu, 0)$ не являются однофононными, т. е. они отличны от нуля не только на однофононном интервале, как в рассмотренном выше случае а). Они являются суммой одно-, двух-, трехфононных и т. д. функций. Однако многофононными функциями можно пренебречь на однофононном интервале частот, так как при реально достижимых значениях \hat{W} они на этом интервале много меньше однофононной функции $\nu_1^g(\nu)$ ⁴⁸. Поэтому

$$f^g(\nu, 0) \equiv f^g(\nu) \approx \nu_1^g(\nu). \quad (3.19)$$

Функции $f^g(\nu)$ могут быть найдены с помощью уравнения (3.17), в которое подставлены экспериментально измеренные функции $\Phi^g(\omega)$, формы ФК и интегральная интенсивность БФЛ.

Поскольку возмущение, вносимое примесью в растворитель, весьма локально, то матрица $\hat{W} = \hat{U}^e - \hat{U}^0$ может иметь лишь несколько элементов, заметно отличающихся от нуля. До сих пор во всех работах, ориентированных на численный расчет, предполагалось, что матрица \hat{W} имеет лишь один элемент W^{**}). В рамках этого предположения была установлена количественная связь между функциями $f^0(\nu)$ и $f^e(\nu)$ ⁴⁸. В предположении, что плотность фононных состояний близка к дебаевской, автором была рассчитана форма однофононных и двухфононных функций. Результат расчета однофононных функций по точным формулам работы ⁴⁸ представлен на рис. 5. Отчетливо видна незеркальность, прогрессирующая по мере возрастания величины параметра $b = W/\nu_D^2$, где ν_D — граничная частота фононного спектра. Согласно рис. 5 при $b = -0,2$ или $0,2$ в спектре поглощения будет наблюдаться соответственно квазилокальное или локальное колебание. Это колебание может существовать

*) Исключение составляет лишь работа Кубо и Тойзавы ⁴⁰. Однако практическое применение результатов этой работы вызывает, по-видимому, непреодолимые трудности.

***) Это приближение, конечно, означает, что рассматривается взаимодействие электронов примесного центра только с одной колебательной модой. Такая модель может удовлетворительно описать несколько реальных физических ситуаций с фононами.

только при электронно-возбужденном примесном центре. Оно отсутствует в спектре люминесценции. Этот новый эффект пока экспериментально не исследовался.

Большое практическое значение имеет установление простой аналитической связи между однофононными функциями $v_1^0(v)$ и $v_1^e(v)$, с которыми при $|b| < 0,2$ практически совпадают функции $f^0(v)$ и $f^e(v)$, «извлекаемые» из ФК с помощью уравнения (3.17). Эти однофононные функции $v_1^e(v)$ после умножения на фактор Дебая — Валлера определяют вероятность поглощения и испускания света с рождением одного фонона. Для практического использования можно предложить следующую простую связь между ними⁴⁸:

$$v_1^0(x) = \frac{v_1^e(x)}{[1 - \beta \Omega(x)]^2 + [\beta v_1^e(x)/x]^2}, \quad (3.20)$$

где

$$\Omega(x) = \int_0^1 \frac{dy}{\pi} \frac{2v_1^e(y)}{x^2 - y^2}; \quad (3.21)$$

здесь $x, y = v/v_D$, где v_D — граничная частота однофононной области, безразмерная константа $\beta = W/a^2 v_D^3$, где $2a$ — изменение равновесного расстояния между той парой молекул, чья константа упругости изменилась на величину W . Связь (3.20) тем ближе к истинной, чем меньше W . Однако даже при $|b| \approx 0,2$, когда незеркальность ярко выражена, приближенное соотношение (3.20) хорошо передает реальную незеркальность. Этот вывод следует из рис. 5, где штриховой линией изображены функции $v_1^0(x)$ и $v_1^e(x)$, связанные формулой (3.20).

Влияние параметра W на фактор Дебая — Валлера невелико. Реально достижимые W могут изменить величину фактора на 10—15% по сравнению со случаем $W = 0$ ⁴⁸. Таким образом, изменение силовой матрицы при возбуждении примесного центра прежде всего проявляется в различии формы сопряженных ФК. Учитывая связь (3.20) и формулу

$$\int_0^1 dx v_1^e(x) \approx a^2 v_D, \quad (3.22)$$

можно по экспериментально наблюдаемой незеркальности найти величину и знак параметра W . Влияние параметра W на абсолютные значения интенсивностей ФК и БФЛ незначительно.

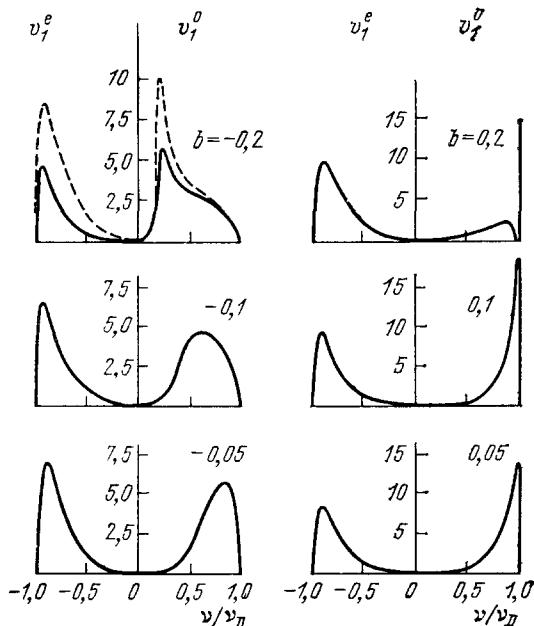


Рис. 5. Нарушение зеркальной симметрии однофононных функций, обусловленное изменением силовой матрицы U при фотопереходе.

Сплошные кривые рассчитаны по точным формулам работы⁴⁸, а штриховые — по приближенным формулам этой же работы. Последние связаны друг с другом уравнением (3.20) ($b = W/v_D^3$, $a^2 v_D = 1$).

3) Совместное влияние франк-кондоновского и герцберг-теллеровского взаимодействий. Пусть $a \neq 0$ и $M(\mathbf{R}) \neq \text{const}$, а изменением формы франк-кондоновских потенциальных поверхностей можно пренебречь. В этом случае появляется незеркальность иного типа, чем рассмотренная в пункте 2), так как теперь факторы Дебая — Валлера в сопряженных полосах поглощения и флуоресценции будут заметно различаться, т. е. площади, охватываемые контурами сопряженных ФК, будут различны (незеркальность по площади)

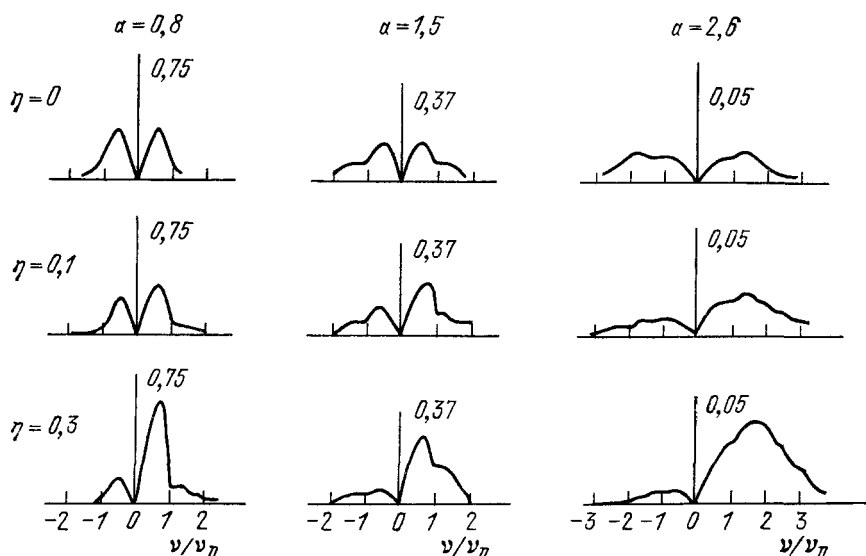


Рис. 6. Нарушение зеркальной симметрии сопряженных оптических полос при нулевой температуре, обусловленное совместным влиянием FC- и НТ-взаимодействий ⁴⁷ ($a = \sqrt{2v}$).

(рис. 6). Этот факт является самым надежным признаком того, что ФК порождено обоими взаимодействиями. При наличии НТ-взаимодействия многофононный фотопереход не выражается через свертку одинаковых фононных функций, как в рассмотренных выше случаях 1) и 2). Поэтому уравнение (3.17), основанное именно на этом свойстве многофононных переходов, в данном случае несправедливо. Однако если НТ-взаимодействие достаточно мало, так что параметр, характеризующий его величину, много меньше своего квадрата, то уравнение (3.17) можно считать справедливым приближенно. В этом случае в него входит

$$J = \sqrt{J^0 J^e}, \quad (3.23)$$

где J^0 и J^e — интегральные интенсивности БФЛ полос поглощения и флуоресценции, измеренные в масштабе, в котором интегральные интенсивности полос (БФЛ + ФК) поглощения и флуоресценции равны единице. «Извлекаемые» из ФК функции можно приближенно описать такими выражениями («+» для f^0 , «—» для f^e):

$$f^g(\nu) \approx \nu^g(\nu) = \sum_{\kappa} \left(\frac{a_{\kappa}}{2} \pm \alpha_{\kappa} \right)^2 \delta(\nu - \nu_{\kappa}), \quad (3.24)$$

где

$$\alpha_{\kappa} = \left(\frac{\partial M(\mathbf{R})}{\partial R_{\kappa}} \frac{1}{M(\mathbf{R})} \right)_{-a/2} \quad (3.25)$$

— параметр, характеризующий влияние НТ-взаимодействия на κ -ю колебательную моду, a_κ — смещение положения равновесия этого осциллятора. Если исходить из того, что электронный матричный элемент зависит только от тех координат R , по которым происходит смещение положений равновесия при электронном возбуждении примесного центра, то

$$\alpha_\kappa \approx \eta \frac{a_\kappa}{2}. \quad (3.26)$$

В этом приближении однофононные функции $v^g(v)$ и их интегральные значения $v^g = -\ln J^g$ описываются такими формулами:

$$v^g(v) = (1 \pm \eta)^2 \frac{3N}{2} \xi^2(v) \rho(v) = (1 \pm \eta)^2 v(v), \quad (3.27)$$

$$2\eta \approx \frac{v^0 - v^e}{v^0 + v^e}, \quad (3.28)$$

$$v \approx \frac{v^0 + v^e}{2}. \quad (3.29)$$

Последняя формула позволяет найти величину FC-взаимодействия, а формула (3.28) — относительную величину НТ- и FC-взаимодействий. Температурное падение интегральной интенсивности БФЛ в данном случае тоже можно рассчитать по формулам (3.12) и (3.13), но в последней необходимо заменить функцию $v(v)$ на полусумму функций $v^0(v)$ и $v^e(v)$. На рис. 6 изображен результат расчета формы полос поглощения и флуоресценции при $T = 0$, проведенный по формулам (3.12) — (3.14) и (3.27) при различной величине параметров v и η ⁴⁷. Хорошо видно, что даже незначительное отклонение от приближения Кондона ($\eta = 0,1$) приводит к заметному нарушению зеркальной симметрии. Степень незеркальности зависит не от абсолютной величины НТ-взаимодействия, а от относительной величины НТ- и FC-взаимодействий.

Завершая рассмотрение вопроса об использовании ФК для исследования электрон-фононного взаимодействия, заметим, что количественные экспериментальные исследования сразу двух структурных сопряжений полос поглощения и флуоресценции практически до сих пор не проводились. Однако, как показывает теория, изложенная в данном параграфе, исследование именно двух сопряженных ФК открывает широкие возможности для получения принципиально новой информации.

4. ТЕМПЕРАТУРНОЕ УШИРЕНИЕ И СДВИГ БЕСФОНОННЫХ ЛИНИЙ (БФЛ)

Электрон-фононное взаимодействие порождает не только ФК. Оно вызывает также температурное уширение и сдвиг бесфононных линий (БФЛ). Заметное температурное уширение оптических БФЛ — главное свойство, которое отличает их от мёссбауэровских γ -линий. Попытки связать формулой

$$\gamma = \frac{h}{\tau} \quad (4.1)$$

полуширину БФЛ, соответствующей первому синглет-синглетному либо синглет-триплетному переходу, с временем жизни τ возбужденного электронного состояния приводит к противоречию, так как наблюдаемая полуширина превосходит на два-три порядка ту, которая связана с временем жизни формулой (4.1)*. Это противоречие, а также то, что полуширина вибронных БФЛ практически не отличается от полуширины чисто элект-

*) Следует отметить работу Коротаева и др.⁶¹, в которой установлено, что полосы Т — Т-поглощения некоторых сложных молекул имеют лоренцову форму и полуширину $\approx 300-400$ см⁻¹.

ройной БФЛ⁶², приводит к выводу, что излучательные и безызлучательные переходы играют второстепенную роль в уширении таких БФЛ. Предлагались различные механизмы для объяснения наблюдаемой полуширины оптических БФЛ⁶³⁻⁶⁶. Ни один из них не получил пока веского экспериментального подтверждения. К тому же некоторые из этих механизмов («флуктуационный»⁶³, «ангармонический»⁶⁶) вызывают и теоретические возражения^{67, 68}. Поэтому в данном обзоре мы подробно рассмотрим лишь механизм, предложенный Силсби⁶⁵. Этот механизм температурного уширения, называемый иногда «рамановским»

или «модуляционным», мы в дальнейшем будем называть адиабатическим, подчеркивая то обстоятельство, что он способен вызвать уширение БФЛ в адиабатическом приближении*). Реальность этого механизма не вызывает сомнений.

В 1962 году Силсби показал⁶⁵, что второй момент оптической линии зависит от температуры, если изменение W силовой матрицы кристалла при электронном возбуждении примесного центра отлично от нуля. Позднее в работах Мак-Камбера и Штурге⁶⁹ и Кривоглаза⁶⁶ с использованием теории малых возмущений по W была найдена формула, описывающая температурную зависимость полуширины $\gamma(T)$ и сдвига $\delta(T)$ БФЛ. В последующие годы проблема уширения, сдвига и формы БФЛ была рассмотрена без использования теории возмущений по W и выведена следующая формула, описывающая температурное уширение и сдвиг БФЛ лоренцевой формы^{70, 47}:

$$\frac{\gamma(T)}{2} + i\delta(T) = i\delta(0) + \int_0^{\infty} \frac{d\nu}{2\pi} \ln \left(1 + \frac{i2Wn(\nu)\Gamma(\nu)}{1 - W\Omega(\nu) + iW\Gamma(\nu)} \right). \quad (4.2)$$

При выводе этой формулы предполагалось, что матрица \hat{W} имеет лишь

один элемент, отличный от нуля (см. подстрочное примечание на стр. 42). Функция $\Gamma(\nu)$ приближенно выражается через однофононную функцию $\nu_1^e(\nu)$ так⁴⁸:

$$\Gamma(\nu) = \frac{\nu_1^e(\nu)}{a^2 \nu_D \nu}, \quad (4.3)$$

Рис. 7. Температурное уширение БФЛ, рассчитанное по формуле (4.2).

Функции $\Gamma(x)$ изображены в правом углу. Верхняя функция $\Gamma(x)$ нормирована по площади на единицу, у нижней нормировка $\int_0^{\infty} dx x \Gamma(x) = \pi$.

Возле кривых $\gamma(T)$ соответствующие значения параметра $b = W/\nu_D^2 \theta = k\nu_D$.

Функция $\Gamma(\nu)$ приближенно выражается через однофононную функцию $\nu_1^e(\nu)$ так⁴⁸:

*) Неадиабатические механизмы уширения рассматривались во многих работах. Ссылки на них можно найти в книге Перлина и Цукерблата⁹.

а функция $\Omega(\nu)$ определена формулой (3.21). Недавно автором и С. А. Ждановым было получено обобщение формулы (4.2) на случай, когда \hat{W} -матрица — произвольного ранга:

$$\frac{\gamma(T)}{2} + i\delta(T) = i\delta(0) + \int_0^\infty \frac{d\nu}{2\pi} \ln \left\{ \text{Det} \left(\hat{I} + \frac{i2n(\nu) \hat{W} \hat{\Gamma}(\nu)}{\hat{I} - \hat{W} \hat{\Omega}(\nu) + i\hat{W} \Gamma(\nu)} \right) \right\}. \quad (4.4)$$

Необходимо отметить, что все численные расчеты температурного уширения и сдвига до сих пор проводились с использованием предположения, что \hat{W} — матрица первого ранга. Поэтому в данном обзоре мы ограничимся рассмотрением именно такого случая. Численный расчет по формуле (4.2) и ее анализ проводился в работах ⁷¹⁻⁷³. На рис. 7 приведены некоторые результаты этого расчета. Ниже излагаются основные выводы, вытекающие из этого анализа и работы ⁴⁷.

а) Ф о р м а БФЛ. З а в и с и м о с т ь ф о р м ы т о л ь к о о т W

Опираясь лишь на предположение об ограниченности функции $\Gamma(\nu)$, входящей в формулу (4.2), можно показать, что БФЛ изолированного примесного центра должна иметь лоренцеву форму *). Полуширина $\gamma(T)$ и зависимость $\delta(T)$ положения максимума БФЛ от температуры описываются формулами (4.2) и (4.4). Смещение а положений равновесия осцилляторов, а также НТ-взаимодействие, игравшие определяющую роль в появлении ФК, не влияют на температурное уширение и сдвиг БФЛ. Это означает, что появление ФК и температурное уширение, и сдвиг БФЛ порождены различными членами электрон-фононного взаимодействия ⁴⁷.

б) С в я з ь м е ж д у БФЛ в сопряженных полосах поглощения и флуоресценции

Этот вопрос не является тривиальным, потому что оптическая БФЛ не является фотопереходом без изменения состояния фононной подсистемы, как мёссбауэровская γ -линия. Теоретический расчет дает для полуширины и для сдвига БФЛ в сопряженных полосах поглощения и люминесценции выражения, имеющие внешние различия (см. ⁴⁷). Однако в той же работе было доказано, что эти выражения при численном расчете должны давать одинаковый результат, т. е. БФЛ в сопряженных полосах резонансны при любой температуре и одинаково уширяются, причем

$$\gamma(0) = 0. \quad (4.5)$$

в) С в я з ь ф о р м у л ы (4.2) с п р и б л и ж е н н ы м и

Теория возмущений по W применима, если

$$W\Gamma_m \ll 1, \quad (4.6)$$

где Γ_m — максимальное значение взвешенной плотности фононных состояний $\Gamma(\nu)$. В первом исчезающем приближении по W из (4.2) получаются

*) Полуширине этой БФЛ формально можно приписать время жизни, но придать этому времени простой физический смысл не удастся.

формулы слабого температурного уширения и сдвига ^{66, 69}:

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta(T) = W \int_0^{\infty} \frac{d\nu}{\pi} \Gamma(\nu) n(\nu), \\ \gamma(T) = 2W^2 \int_0^{\infty} \frac{d\nu}{\pi} \Gamma^2(\nu) n(\nu) (n(\nu) + 1). \end{array} \right. \quad (4.7)$$

Если в последних формулах использовать дебаевское приближение для фононного спектра и подставить $\Gamma(\nu/\nu_D) = 3\pi(\nu/\nu_D)^3$, где ν_D — дебаевская частота, то они преобразуются в следующие:

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta(T) = \nu_D \cdot 3b \left(\frac{T}{\Theta} \right)^4 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \\ \gamma(T) = \nu_D \cdot 18\pi b^2 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^7 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^6 e^x dx}{(e^x - 1)^2}, \end{array} \right. \quad (4.8)$$

где Θ — дебаевская температура, а $b = W/\nu_D^3$ — безразмерный параметр. Формулы (4.8) очень часто используются для обработки экспериментальных данных. Они зависят от двух параметров, b и Θ .

Условию (4.6) тем труднее удовлетворить, чем острее пики в функции $\Gamma(\nu)$. Например, если среди колебаний кристалла имеется хорошо локализованное колебание с частотой ν_l , то $\Gamma(\nu) \approx \delta(\nu - \nu_l)$. Тогда из (4.7) следует $\gamma(T) = \infty$. Этот бессмысленный результат демонстрирует некорректность теории возмущений по W при наличии строго локальных колебаний *). Если же положить, что колебание не строго локализовано и имеет полуширину $2\gamma_l$, т. е.

$$\Gamma(\nu) \approx \frac{1}{\nu_l} \frac{\gamma_l}{(\nu - \nu_l)^2 + \gamma_l^2}, \quad (4.9)$$

то из (4.7) вытекают формулы, впервые полученные Кривоглазов ⁶⁶:

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta(T) = \nu_l \frac{W}{\nu_l^2} n(\nu_l), \\ \gamma(T) = \nu_l \frac{W}{\nu_l^2} \frac{W}{\nu_l \gamma_l} n(\nu_l) [n(\nu_l) + 1]. \end{array} \right. \quad (4.10)$$

Эти формулы неоднократно использовались для сопоставления с экспериментом ⁷⁴⁻⁷⁶. Непременным условием их применимости будет неравенство

$$\frac{W}{\nu_l \gamma_l} \ll 1, \quad (4.11)$$

вытекающее из (4.6).

Если температура достаточно низка, так что $n(\nu) \ll 1$ при всех частотах, при которых $\Gamma(\nu)$ заметно отлична от нуля, то разлагая подынтегральное выражение в формуле (4.2) в ряд по $n(\nu)$, получим формулу низкотемпературного уширения и сдвига ⁷⁷:

$$\delta(T) - i \frac{\gamma(T)}{2} = \int_0^{\infty} \frac{d\nu}{\pi} n(\nu) \frac{W\Gamma(\nu)}{1 - W\Omega(\nu) + iW\Gamma(\nu)}. \quad (4.12)$$

Формула (4.12) тоже использовалась для сравнения с экспериментом ^{33, 78, 79}.

*) Согласно более точной формуле (4.2), взаимодействие с абсолютно локализованными колебаниями не дает вклада в полуширину БФЛ ⁷³.

г) «Предельное» и слабое уширение

Точная формула (4.2) имеет одну важную особенность — из нее следует ограниченность скорости температурного уширения, т. е. уже при сравнительно небольших W скорость температурного уширения $\frac{\Delta\gamma}{\Delta T}$ практически не растет при дальнейшем возрастании W . Численные расчеты показывают ⁷³, что предельно достижимая скорость температурного уширения равна $0,3 \text{ см}^{-1}/\text{град}$, т. е.

$$\frac{\Delta\gamma}{\Delta T} \leq 0,3 \text{ см}^{-1}/\text{град}. \quad (4.13)$$

Формула (4.2) позволяет также найти верхнюю границу скорости температурного уширения, которое можно описывать формулами (4.7), (4.8), (4.10). Сопоставление уширения, рассчитанного по точной формуле (4.2) и приближенной (4.7), показало ⁷³, что при

$$\frac{\Delta\gamma}{\Delta T} \leq 0,05 \text{ см}^{-1}/\text{град} \quad (4.14)$$

приближенные и точные кривые еще можно считать близкими. Поэтому условие (4.14) можно считать верхней границей слабого температурного уширения.

Температурный сдвиг БФЛ, обусловленный изменением W силовой матрицы, меньше температурного уширения. Он происходит в красную сторону, если при возбуждении примесного центра упругие силы ослабевают ($W < 0$), и в фиолетовую, если возрастают ($W > 0$).

5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УШИРЕНИЯ И СДВИГА БФЛ. СОПОСТАВЛЕНИЕ С ТЕОРИЕЙ

Проанализируем, в какой мере теоретические положения, изложенные в предыдущей главе, согласуются с экспериментальными результатами. Температурное уширение, сдвиг и форма БФЛ исследовались во многих экспериментальных работах ^{26-31, 33, 62, 74-76, 80-84, 87-89}.

а) Ф о р м а БФЛ исследовалась в ряде работ. Так, Альшицем, Годяевым, Персоновым ⁸⁰ было установлено, что БФЛ перилена в n -октане и 1,12-бензперилена в n -гексане имеет при $4,2^\circ\text{K}$ гауссову форму контура, причем полуширина БФЛ сильно зависит от способа приготовления примесного кристалла и составляет несколько см^{-1} . При повышении температуры форма контура постепенно изменяется и при 40°K переходит в кривую Лоренца. При промежуточных температурах форма контура описывается кривой Фохта, параметр Гаусса которой не зависит от температуры, а параметр Лоренца быстро нарастает с увеличением температуры. Эти результаты позволили авторам этой работы отнести гауссову составляющую на счет неоднородного уширения, а лоренцеву — на счет W .

Исследование А. М. Фрейбергом формы контура одной из вибронных БФЛ иона O_2^- в кристалле KCl показало, что форма БФЛ уже при $4,2^\circ\text{K}$ описывается кривой Фохта, причем параметры Гаусса и Лоренца имеют сравнимую величину и заметно зависят от способа приготовления кристалла ²⁷. На этом основании вся полуширина БФЛ, имеющая при $4,2^\circ\text{K}$ величину в несколько см^{-1} , отнесена на счет неоднородного уширения. Гауссова составляющая отнесена на счет дислокаций, а лоренцева —

на счет точечных дефектов, так как эти составляющие зависят соответственно от концентрации дислокаций и точечных дефектов.

Результаты этих работ свидетельствуют о том, что полуширина БФЛ в несколько см^{-1} при $4,2^\circ\text{K}$ обусловлена неоднородным уширением. Поэтому немалый интерес представляет вопрос, какова все же однородная полуширина БФЛ при этой температуре. Обнаруженный недавно эффект «выжигания» узкого провала в неоднородно уширенной линии^{82, 85, 86} позволяет получить ответ на этот вопрос. Было найдено, что однородная полуширина 0—0-БФЛ перилена в этаноле при $4,2^\circ\text{K}$ равна примерно $0,3 \text{ см}^{-1}$ ⁸². Тем же методом установлено, что однородная полуширина БФЛ 6940 \AA H_2 -фталоцианина в *n*-октане при 5°K равна $0,03 \text{ см}^{-1}$ ⁸⁶. Эта полуширина в сто раз меньше неоднородной полуширины, проявляющейся в спектре флуоресценции при обычном возбуждении лампой.

Итак, хотя однородная полуширина БФЛ при $4,2^\circ\text{K}$ существенно меньше неоднородной, она все же на один-два порядка больше радиационной полуширины, связанной формулой (4.1) с временем жизни. Поскольку из формулы (4.2) следует, что $\gamma \neq 0$ при $4,2^\circ\text{K}$, то можно предположить, что эта остаточная однородная полуширина может быть обусловлена адиабатическим механизмом. Чтобы проверить это предположение, Вёлкер и др. измерили в температурном интервале $1,4\text{—}4,2^\circ\text{K}$ зависимость от температуры однородной полуширины БФЛ H_2 -порфина в *n*-октане⁷⁶. Аппроксимируя экспериментальные точки теоретической кривой

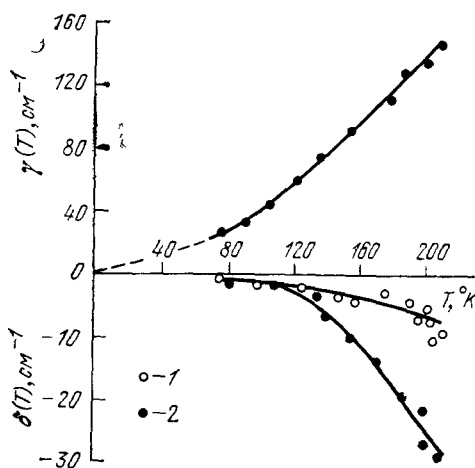


Рис. 8. Температурное уширение и сдвиг максимума квазилинии 4030 \AA 3,4-бензипирена в *n*-октане^{81, 82}.

1 — линия поглощения; 2 — линия флуоресценции.

$\gamma(T)$, рассчитанной по формуле (4.10), авторы этой работы получили для остаточной полуширины при нулевой температуре $\gamma \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Эта величина действительно связана формулой (4.1) с временем жизни электронного возбуждения в молекулах H_2 -порфина. Время жизни было измерено непосредственно в той же работе. Аналогичные исследования остаточной полуширины БФЛ с использованием ее температурной зависимости в интервале $4,2\text{—}30^\circ\text{K}$ проводились Гороховским и Ребане⁷⁵.

б) Температурное уширение и сдвиг БФЛ в сопряженных полосах поглощения и флуоресценции исследовались мало. На рис. 8 приведены данные Персонова и Солодунова⁸¹, из которых следует, что положение максимума квази-

линий с ростом температуры изменяется по-разному в спектре поглощения и флуоресценции. Это нарушение резонансности противоречит предсказаниям теории. В данном случае оно связано с тем, что в измеряемых квазилиниях, по-видимому, БФЛ не отделено от ФК⁸¹. Специальное исследование вопроса о тождественности температурных зависимостей БФЛ в сопряженных спектрах проводилось в работе Шеки и Мелетова³⁶. Их измерения полуширины и сдвига БФЛ в сопряженных спектрах трех различных примесных молекул подтверждают вывод теории о тождественности БФЛ в сопряженных спектрах.

в) Метод сопоставления измеренной полуширины с рассчитанной требует специального обсуждения, так как обычно применяемый метод вызывает серьезное возражение. В подавляющем большинстве экспериментальных работ температурное уширение сопоставляется с простыми формулами (4.8), (4.10). Эти формулы содержат два параметра — параметр W , характеризующий величину электрон-фононного взаимодействия, и параметр Θ или ν_l , характеризующий фононы, взаимодействие с которыми обуславливает уширение БФЛ. Выбор фононных параметров Θ или ν_l является далеко не бесспорной процедурой, а от величины этих параметров сильно зависит вид температурной кривой $\gamma(T)$ в исследуемой температурной области. Что касается величины параметра связи W , то на нее вообще в подавляющем большинстве работ не накладывается никаких ограничений, хотя ограничение

Таблица I

Основные данные по БФЛ органических примесных кристаллов, температурное уширение которых сопоставлялось с теорией

Примесные молекулы	Спектр	$\lambda_{\text{БФЛ}}$, Å	Растворитель	Область исследованных температур	$\frac{\Delta\gamma}{\Delta T}$, см ⁻¹ /град	Литература
1,12-бензперилен	Флуор.	4060	n-гексан	$T > 77^\circ\text{K}$	0,9	81
3,4-бензпирен	»	4030	n-октан	То же	0,8	
Перилен	»	4454	n-гексан	» »	1,2	
1,2-бензпирен	»	3876	»	» »	0,8	83
Нафтантрон	»	4191	»	» »	0,7	
Дибензперопирен	»	4138	»	» »	1,0	
Коронен	»	4446	»	» »	0,6	88
1,12-бензперилен	Флуор.	4060	n-гексан	$T < 77^\circ\text{K}$	0,05	80
Перилен	»	4518	n-октан	$T < 77^\circ\text{K}$	0,25	
Антрацен	Погл.	5567	n-гептан	$T < 77^\circ\text{K}$	0,10	
Коронен	»	4449	»	$T < 77^\circ\text{K}$	0,15	31
Фенилмоноаза-азулен	»	5567	Терфенил	$T < 30^\circ\text{K}$	0,10	
Азулен	»	7000	Нафталин	$T < 30^\circ\text{K}$	0,15	
Нафталин	Фосф.	4698	Бензофенон	$T < 77^\circ\text{K}$	0,17	33
Антрацен	Погл.	3925	Нафталин	$T < 30^\circ\text{K}$	0,15	30
H ₂ -порфирин	»	6123	n-октан	$1,4^\circ\text{K} < T < 4,2^\circ\text{K}$	10^{-4}	76
»	»	6135	»	$1,4^\circ\text{K} < T < 4,2^\circ\text{K}$	$2 \cdot 10^{-3}$	
»	»	6146	»	$1,4^\circ\text{K} < T < 4,2^\circ\text{K}$	10^{-3}	
»	»	6149	»	$1,4^\circ\text{K} < T < 4,2^\circ\text{K}$	10^{-4}	75
H ₂ -тетра-4 Трет-бутилфталацианин	»	6930	Тетрадекан	$T < 30^\circ\text{K}$	0,02	

на его величину существует. Оно определяется неравенством (4.14). Полученное в таких условиях совпадение теоретической кривой с экспериментальными точками может оказаться случайным. По крайней мере оно не дает оснований для утверждения, что экспериментально подтвержден адиабатический механизм температурного уширения. Справедливость этих возражений подтверждают данные, приведенные в табл. I. Экспериментальные данные по уширению всех БФЛ, кроме БФЛ 4518 Å, были согласованы с формулами (4.8) или (4.10) либо авторами, получившими эти экспериментальные данные, либо авторами других работ. В предпоследнем столбце таблицы приведена средняя скорость температурного уширения этих БФЛ, вычисленная автором обзора по соответствующим экспериментальным точкам. Сопоставление этих скоростей с тео-

ретическими критериями (4.13) и (4.14), вытекающими из более точной, чем (4.8) и (4.10), формулы (4.2), показывает даже качественное расхождение теории и эксперимента при $T > 77^\circ\text{K}$. В области низких температур (при $T < 77^\circ\text{K}$) качественного расхождения нет, но уширение далеко не каждой БФЛ можно описывать приближенными формулами (4.8) или (4.10). Еще более быстрое температурное уширение БФЛ в низкотемпературной области наблюдается в ряде щелочно-галогидных кристаллов. В табл. II приведена величина скорости температурного уширения

Таблица II

Скорость температурного уширения БФЛ некоторых примесных центров в щелочно-галогидных матрицах

Примесный кристалл	$\frac{\Delta\nu}{\Delta T}$, см ⁻¹ /град		γ (4,2 °K), см ⁻¹
	$T < 20^\circ\text{K}$	$T > 20^\circ\text{K}$	
KCl + O ₂ ⁻	0,12	0,35	3
KI + O ₂ ⁻	0,30	1,00	3
CsBr + O ₂ ⁻	0,25	0,50	2
KBr + O ₂ ⁻	0,50	1,00	13
KI + S ₂ ⁻	0,60	—	6

нескольких БФЛ, исследованных Ребане и Фрейбергом^{27, 28, 74}. Она почти во всех случаях не удовлетворяет критерию (4.13).

Таким образом, сопоставление измеренного температурного уширения с рассчитанным по формуле (4.2) показывает расхождение в высокотемпературной области в органических кристаллах, а в щелочно-галогидных кристаллах даже в низкотемпературной области. Это расхождение ранее не замечалось, что свидетельствует о больших аппроксимационных возможностях приближенных формул (4.8) и (4.10), использовавшихся при сравнении теории и эксперимента. Это расхождение одновременно свидетельствует о невозможности установления природы уширения БФЛ путем использования только формулы (4.2) и вытекающих из нее (4.8) и (4.10). Причина расхождения пока не ясна. Требуется дополнительные теоретические и экспериментальные исследования.

г) Актуальность адиабатического механизма уширения БФЛ. Надежное доказательство его даст только совместное экспериментальное исследование, с одной стороны, нарушения зеркальной симметрии ФК в сопряженных полосах поглощения и флуоресценции и, с другой стороны, температурного уширения БФЛ. Действительно, изменение силовой матрицы обуславливает и незеркальность ФК и уширение БФЛ. Следовательно, между этими двумя эффектами должна существовать количественная корреляция. В работе⁴⁸ была установлена количественная связь между незеркальностью ФК и температурным уширением БФЛ. Она выражается в том, что в формулы (4.2) и (3.20) входит один и тот же теоретический параметр $\beta = W/a^2\nu_B^3$ и функция $\nu_1^e(\nu)$. Если функция $\nu_1^e(\nu)$ «извлечена» из ФК флуоресценции и подбором параметра β удалось согласовать функцию $\nu_1^o(\nu)$, рассчитанную по формуле (3.20), с «извлеченной» из ФК полосы поглощения, то это, несомненно, доказывает, что нарушение зеркальной симметрии сопряженных ФК действительно обусловлено изменением формы франк-кондоновской потенциальной поверхности. Тогда в формуле (4.2), описывающей темпе-

ратурное уширение БФЛ, не содержит свободных параметров и известных функций. Поэтому близость теоретической кривой, рассчитанной по этой формуле, к экспериментальным точкам убедительно доказывает наличие адиабатического механизма уширения БФЛ. К сожалению, совместное экспериментальное исследование температурного уширения БФЛ и нарушения зеркальной симметрии ФК пока не проводилось.

д) Температурный сдвиг БФЛ. Рассчитанный по формуле (4.2), он, как правило, не согласуется с измеренным. Это свидетельствует о том, что существует механизм сдвига, не учтенный формулой (4.2). В работе Фитчена⁸⁹ отмечается, что на сдвиг БФЛ должно влиять тепловое расширение кристаллической решетки растворителя. Действительно, хорошо известно, что расстояние между электронными уровнями молекулы сильно зависит от ее взаимодействия с окружением. При тепловом расширении взаимодействие с окружением меняется, что приводит к изменению энергии электронного возбуждения и, следовательно, к сдвигу БФЛ. Была предложена формула⁸⁹

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V - \frac{\alpha(T)}{\kappa(T)} \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T, \quad (5.1)$$

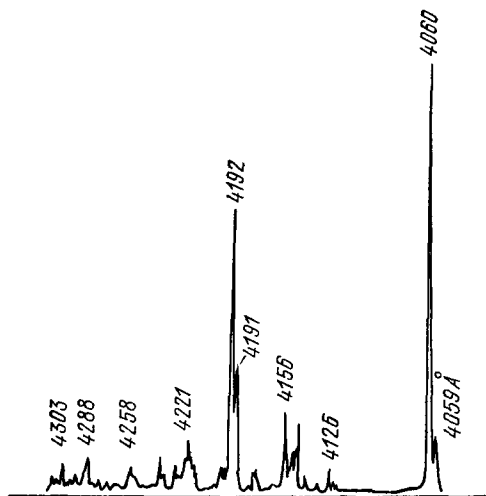
связывающая измеренный сдвиг $(\partial E/\partial T)_P$ со сдвигом $(\partial E/\partial T)_V$, обусловленным электрон-фононным взаимодействием⁸⁹. Второе слагаемое выражает сдвиг, обусловленный тепловым расширением, через коэффициент $\alpha(T)$ объемного расширения, коэффициент $\kappa(T)$ изотермической сжимаемости и барический сдвиг $(\partial E/\partial P)_T$. Измерение барических сдвигов некоторых БФЛ показало, что второе слагаемое в формуле (5.1) сравнимо по величине с первым⁹⁰.

6. ИССЛЕДОВАНИЕ ВИБРОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПО СТРУКТУРНЫМ ВИБРОННЫМ СПЕКТРАМ

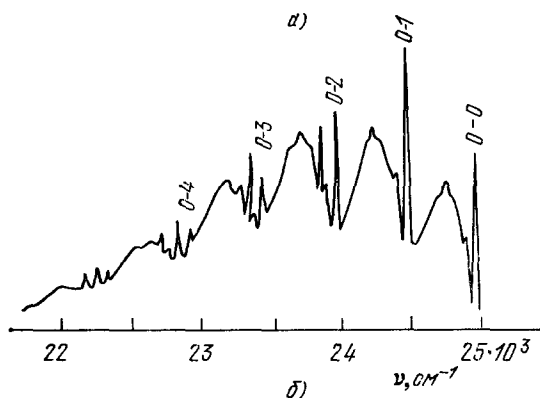
Вибронным взаимодействием в адиабатическом приближении является смещение a положений равновесия внутримолекулярных осцилляторов (ФС-взаимодействие) и зависимость электронного матричного элемента M от внутримолекулярных колебательных координат R_k (НТ-взаимодействие). Внутримолекулярным колебаниям соответствуют дискретные частоты Ω_k , отделенные друг от друга конечными интервалами частот. Поэтому вибронное взаимодействие не в состоянии уширить оптические полосы. Оно лишь «растягивает» оптический спектр в шкале частот. Если бы мы были в состоянии выключить электрон-фононное взаимодействие, то мы получили бы спектр примесного центра, состоящий из узких вибронных БФЛ, которым соответствуют фотопереходы с рождением квантов внутримолекулярных колебаний *). Небольшое электрон-фононное взаимодейст-

*) Бирн и Росс⁸¹ перечисляют следующие двенадцать причин, вызывающих диффузность оптических спектров многоатомных молекул в паровой фазе: 1) диссоциация, 2) ионизация, 3) преддиссоциация, 4) автоионизация, 5) преизомеризация, 6) ангармонизм колебаний, 7) электронная релаксация, 8) большая плотность колебательных уровней (vibrational congestion), 9) большая плотность электронных уровней, 10) неоднородный изотопический состав паров, 11) вращение молекул, 12) колебательные секвенции. Причиной уширения оптических линий может быть лишь взаимодействие электронов молекулы с континуумом состояний. Поэтому первые четыре эффекта действительно должны приводить к уширению линий, а пятая — седьмая причины сами по себе уширения не вызывают. Несомненно, что восьмая — двенадцатая причины способствуют размытию реального оптического спектра, однако роль некоторых причин преувеличена. Например, в качестве причины диффузности оптического спектра хлорофилла Бирн и Росс называют vibrational congestion, однако последние спектроскопические данные свидетельствуют о наличии тонкой структуры в электронно-

вие вызовет появление ФК малой интенсивности, которые будут сопровождать каждую вибронную БФЛ (рис. 9, а). В простейшем случае, когда НТ-взаимодействие равно нулю, а колебания гармонические, вибронная полоса, состоящая из БФЛ и сопровождающего ее ФК, будет



а)



б)

Рис. 9. Структурные вибронные спектры флуоресценции при 4,2 °К.

а) 1,12-бензперилен в *n*-гексане ²⁵; б) PO₂⁻ в KCl ¹²⁶.

и флуоресценции должно быть зеркально-симметричным. Однако в настоящее время имеется много примеров нарушения зеркальной симметрии. Один из них приведен на рис. 10. Очевидно, что для объяснения таких явлений требуется рассмотреть более сложное вибронное взаимодействие, в частности, учесть зависимость электронного матричного элемента *M* от ПС колебательных координат. Зависимость *M* от ПС координат может привести к различной интенсивности ПС вибронных пиков в спектре поглощения и флуоресценции, т. е. к незеркальности. На это обстоятельство указывали еще в 1941 году Шпонер и Вольман ⁹⁷, но потом это замечание было забыто.

колебательных спектрах хлорофилла ⁹²⁻⁹⁴. В твердых матрицах трансляционное или вращательное движение молекулы или ее частей превращается в колебательное (фононы). Фононам тоже соответствует континуум состояний, поэтому причиной однородного уширения оптических линий примесного центра может быть лишь электрон-фононное взаимодействие.

точной копией 0—0-полосы (правило подобия). Отклонение от правила подобия экспериментально исследовалось Ребани и др. ^{95, 98}. Они объясняли его проявлением ангармонизма колебаний. Ниже мы будем рассматривать распределение интенсивности в вибронном спектре, игнорируя ФК. Если же в экспериментально исследуемом спектре на ФК приходится заметная доля интенсивности полосы, как на рис. 9, б, то интегральную интенсивность, приписываемую ниже только вибронной БФЛ, надс относить ко всей вибронной полосе, т. е. к БФЛ + ФК.

Распределение интенсивности в вибронном спектре качественно объясняется моделью, в которой полносимметричные (ПС) колебания проявляются в оптическом спектре благодаря смещениям $a_s^{\text{ПС}}$ положений равновесия соответствующих осцилляторов, а неполносимметричные (НПС) колебания — благодаря зависимости *M* от соответствующих НПС координат. В рамках этой теоретической модели распределение интенсивности в сопряженных вибронных спектрах поглощения

Около восьми лет назад Крейг и Смолл⁹⁸ и независимо Осадько⁹⁹ вновь обратили внимание на это обстоятельство. В последующие годы в ряде экспериментальных и теоретических работ исследовалось проявление такого усложненного вибронного взаимодействия в оптических спектрах примесных центров^{47, 100, 101}. Ниже излагаются основные результаты этих исследований.

Распределение интенсивности в спектре поглощения $I^0(\omega)$ и сопряженном ему спектре люминесценции $I^e(\omega)$ описывает следующая общая формула⁴⁷:

$$I^e(\omega) = L^2(0) \delta(\omega - \varepsilon) + \sum_{\kappa} \left[\left(\frac{a_{\kappa}}{2} \pm \frac{\partial}{\partial R_{\kappa}} \right) L(\mathbf{R}) \right]_{\mathbf{R}=0}^2 \delta(\omega - \varepsilon \mp \Omega_{\kappa}) +$$

$$+ \frac{1}{2!} \sum_{\kappa, \kappa'} \left[\left(\frac{a_{\kappa}}{2} \pm \frac{\partial}{\partial R_{\kappa}} \right) \left(\frac{a_{\kappa'}}{2} \pm \frac{\partial}{\partial R_{\kappa'}} \right) L(\mathbf{R}) \right]_{\mathbf{R}=0}^2 \delta(\omega - \varepsilon \mp \Omega_{\kappa} \mp \Omega_{\kappa'}) +$$

$$+ \frac{1}{3!} \sum_{\kappa, \kappa', \kappa''} \left[\left(\frac{a_{\kappa}}{2} \pm \frac{\partial}{\partial R_{\kappa}} \right) \left(\frac{a_{\kappa'}}{2} \pm \frac{\partial}{\partial R_{\kappa'}} \right) \left(\frac{a_{\kappa''}}{2} \pm \frac{\partial}{\partial R_{\kappa''}} \right) L(\mathbf{R}) \right]_{\mathbf{R}=0}^2 \times$$

$$\times \delta(\omega - \varepsilon \mp \Omega_{\kappa} \mp \Omega_{\kappa'} \mp \Omega_{\kappa''}) + \dots \quad (6.1)$$

Эта формула учитывает смещение a_{κ} положений равновесия нормальных координат R_{κ} , зависимость M от R_{κ} без каких-либо ограничений на величину a_{κ} и вид функциональной зависимости M от R_{κ} . При вычислении

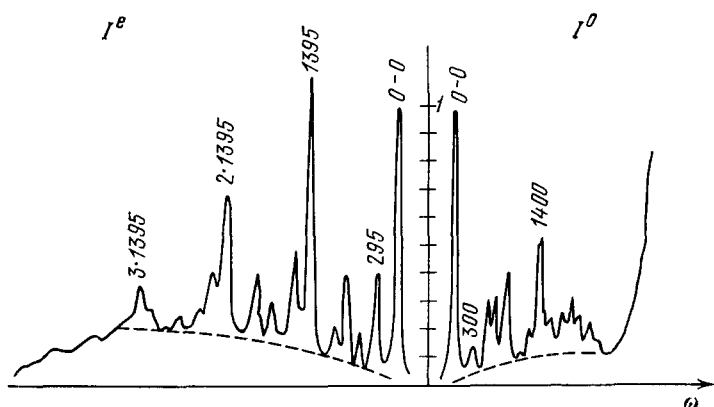


Рис. 10. Сопряженные оптические спектры хризена в n -гептане при 77 °К с различным распределением интенсивности¹⁰³.

0—0-линии резонансны.

поглощения в (6.1) надо брать верхний знак, при вычислении сопряженной люминесценции — нижний. Первое слагаемое описывает 0—0-БФЛ, последующие соответственно одно-, двух-, трехквантовые и т. д. дельта-образные вибронные БФЛ. Интегральная интенсивность вибронной БФЛ, а точнее, всей вибронной полосы, определяется квадратом скобки при соответствующей дельта-функции. Производные от $L(\mathbf{R})$ в нулевой точке являются параметрами, характеризующими НТ-взаимодействие. Они связаны с производными от $M(\mathbf{R})$ по R_{κ} следующим образом:

$$\left(\frac{\partial}{\partial R_{\kappa_1}} \dots \frac{\partial}{\partial R_{\kappa_k}} L(\mathbf{R}) \right)_{\mathbf{R}=0} =$$

$$= e^{-a^2/8} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{R}}{(2\pi)^{N/2}} e^{-\mathbf{R}^2/2} \frac{\partial}{\partial R_{\kappa_1}} \dots \frac{\partial}{\partial R_{\kappa_k}} M\left(\mathbf{R} - \frac{\mathbf{a}}{2}\right). \quad (6.2)$$

Используя формулу (6.2) и соотношения $i_0 = 1$ и

$$i_k = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dR_k}{\sqrt{2\pi}} R_k^{2k} e^{-R_k^2/2} = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2k-1) \quad (k=1, 2, 3, \dots), \quad (6.3)$$

можно легко получить связь между производными от L в нулевой точке и производными от M в точке $-a/2$, находящейся посредине между положением равновесия 0 и $-a$, соответствующих невозбужденному и возбужденному примесному центру. Например, если $M(R) = M(0) + \sum_k \left(\frac{\partial M}{\partial R_k} \right)_0 R_k$, то

$$\begin{cases} L(0) = e^{-a^2/8} \left[M(0) - \sum_k \left(\frac{\partial M}{\partial R_k} \right)_0 \frac{a_k}{2} \right] \equiv e^{-a^2/8} M\left(-\frac{a}{2}\right), \\ \left(\frac{\partial L}{\partial R_k} \right)_0 = e^{-a^2/8} \left(\frac{\partial M}{\partial R_k} \right)_0 \equiv e^{-a^2/8} \left(\frac{\partial M}{\partial R_k} \right)_{-a/2}. \end{cases} \quad (6.4)$$

Формула (6.4) может дать ответ на любой вопрос, касающийся проявления в оптическом вибронном спектре смещений a_k положений равновесия и зависимости M от R_k . Практическое применение формулы (6.4) осуществляется по следующей схеме: 1) выбирается теоретическая модель, т. е. совокупность параметров в формуле (6.1), отличных от нуля; 2) проводится вычисление этих параметров путем сопоставления коэффициентов при дельта-функциях в (6.1) с измеренными интенсивностями вибронных пиков; 3) проводится проверка величин подобранных параметров путем сопоставления рассчитанных и измеренных интенсивностей тех вибронных пиков, которые не были использованы для подбора параметров. При выборе теоретической модели руководствуются двумя требованиями: модель должна качественно объяснять основные особенности сопряженных спектров поглощения и люминесценции и должна быть простейшей из всех возможных.

а) Если электронный переход разрешен и сопряженные спектры поглощения и люминесценции зеркально-симметричны, то простейшей моделью, способной описать такую картину, будет следующая:

$$a_s^{\text{ПС}} \neq 0, \quad \frac{\partial L}{\partial R_n^{\text{НПС}}} \neq 0. \quad (6.5)$$

Согласно этой модели

$$I^g(\omega) = L^2(0) I_{\text{FC}}^g(\omega) + \sum_n \left(\frac{\partial L}{\partial R_n^{\text{НПС}}} \right)^2 I_{\text{FC}}^g(\omega \mp \Omega_n^{\text{НПС}}), \quad (6.6)$$

где

$$\begin{aligned} I_{\text{FC}}^g(\omega) = & \delta(\omega - \varepsilon) + \sum_s \left(\frac{a_s^{\text{ПС}}}{2} \right)^2 \delta(\omega - \varepsilon \mp \Omega_s^{\text{ПС}}) + \\ & + \frac{1}{2!} \sum_{s, s'} \left(\frac{a_s^{\text{ПС}}}{2} \right)^2 \left(\frac{a_{s'}^{\text{ПС}}}{2} \right)^2 \delta(\omega - \varepsilon \mp \Omega_s^{\text{ПС}} \mp \Omega_{s'}^{\text{ПС}}) + \dots \end{aligned} \quad (6.7)$$

— функция, описывающая франк-кондоновское распределение интенсивности в ПС-прогрессиях. Для одной прогрессии формула (6.7) дает известное распределение интенсивности

$$\frac{I_k}{I_0} = \frac{1}{k!} \left(\frac{a}{2} \right)^{2k}. \quad (6.8)$$

НПС-колебания проявляются в виде одноквантовых пиков, играющих роль «ложных начал» для различных ПС-прогрессий. Распределение интенсивности в ПС-прогрессии, развивающейся от 0—0-БФЛ и от одноквантовых вибронных пиков, подобно.

б) Если электронный переход разрешен, а зеркальная симметрия в ПС-прогрессиях, развивающихся от 0—0-БФЛ, нарушена (см. рис. 10), то простейшей теоретической моделью, способной объяснить такую картину, является следующая:

$$a_s^{\text{ПС}} \neq 0, \quad \frac{\partial L}{\partial R_n^{\text{НПС}}} \neq 0, \quad \frac{\partial L}{\partial R_s^{\text{ПС}}} \neq 0. \quad (6.9)$$

В этом случае

$$\begin{aligned} I^g(\omega) = & \sum_n \left(\frac{\partial L}{\partial R_n^{\text{НПС}}} \right)_0^2 I_{\text{FC}}^g(\omega \mp \Omega_n^{\text{НПС}}) + \\ & + L^2(0) \left[\delta(\omega - \varepsilon) + \sum_s \left(\frac{a_s^{\text{ПС}}}{2} \pm \alpha_s^{\text{ПС}} \right)^2 \delta(\omega - \varepsilon \mp \Omega_s^{\text{ПС}}) + \right. \\ & + \frac{1}{2!} \sum_{s, s'} \left(\frac{a_s^{\text{ПС}}}{2} \frac{a_{s'}^{\text{ПС}}}{2} \pm \frac{a_s^{\text{ПС}}}{2} \alpha_{s'}^{\text{ПС}} \pm \frac{a_{s'}^{\text{ПС}}}{2} \alpha_s^{\text{ПС}} \right)^2 \times \\ & \left. \times \delta(\omega - \varepsilon \mp \Omega_s^{\text{ПС}} \mp \Omega_{s'}^{\text{ПС}}) + \dots \right], \quad (6.10) \end{aligned}$$

где

$$\alpha_s^{\text{ПС}} = \left(\frac{\partial L}{\partial R_s^{\text{ПС}}} \right)_0 \frac{1}{L(0)} \quad (6.11)$$

— параметр, описывающий нарушение зеркальной симметрии в ПС-прогрессиях, развивающихся от 0—0-БФЛ. В этих прогрессиях распределение интенсивности не будет франк-кондоновским. Однако аналогичные прогрессии, развивающиеся от одноквантовых вибронных НПС пиков, будут иметь франк-кондоновское распределение интенсивности (нарушение правила подобия).

в) Если электронный переход запрещен (или слаб), а зеркальная симметрия в ПС-прогрессиях, развивающихся от одноквантовых вибронных пиков, нарушена, то простейшей теоретической моделью, способной описать такую картину, является следующая:

$$a_s^{\text{ПС}} \neq 0, \quad \frac{\partial L}{\partial R_s^{\text{ПС}}} \neq 0, \quad \frac{\partial L}{\partial R_n^{\text{НПС}}} \neq 0, \quad \frac{\partial^2 L}{\partial R_n^{\text{НПС}} \partial R_s^{\text{ПС}}} \neq 0. \quad (6.12)$$

В рамках такой модели

$$\begin{aligned} I^g(\omega) = & \sum_s \left(\frac{\partial L}{\partial R_s^{\text{ПС}}} \right)_0^2 I_{\text{FC}}^g(\omega \mp \Omega_s^{\text{ПС}}) + \sum_n \left(\frac{\partial L}{\partial R_n^{\text{НПС}}} \right)_0^2 \left[\delta(\omega - \varepsilon \mp \Omega_n^{\text{НПС}}) + \right. \\ & + \sum_s \left(\frac{a_s^{\text{ПС}}}{2} \pm \alpha_s(n) \right)^2 \delta(\omega - \varepsilon \mp \Omega_n^{\text{НПС}} \mp \Omega_s^{\text{ПС}}) + \\ & + \frac{1}{2!} \sum_{s, s'} \left(\frac{a_s^{\text{ПС}}}{2} \frac{a_{s'}^{\text{ПС}}}{2} \pm \frac{a_s^{\text{ПС}}}{2} \alpha_{s'}(n) \pm \frac{a_{s'}^{\text{ПС}}}{2} \alpha_s(n) \right)^2 \times \\ & \left. \times \delta(\omega - \varepsilon \mp \Omega_n^{\text{НПС}} \mp \Omega_s^{\text{ПС}} \mp \Omega_{s'}^{\text{ПС}}) + \dots \right]. \quad (6.13) \end{aligned}$$

В ПС-прогрессиях, развивающихся от одноквантовых ПС-пиков, распределение интенсивности франк-кондоновское и зеркально-симметричное, а в ПС-прогрессиях, развивающихся от одноквантовых НПС-пиков, не франк-кондоновское и с нарушением зеркальной симметрии. Параметр «некондоновости»

$$\alpha_s(n) = \left(\frac{\partial^2 L(R)}{\partial R_s^{\text{ПС}} \partial R_n^{\text{НПС}}} \right)_0 \left(\frac{\partial L(R)}{\partial R_n^{\text{НПС}}} \right)_0^{-1} \quad (6.14)$$

зависит не только от индекса «s» ПС-колебания, но и от индекса «n» «ложного начала». Аналогичным образом можно рассмотреть и другие возможные теоретические модели.

Как известно, отличие от нуля НГ-взаимодействия свидетельствует о влиянии на первое электронное возбужденное состояние второго, третьего и т. д. Отличие от нуля производной $\partial L / \partial R_s^{\text{ПС}}$ по ПС-координате означает, что существует влияние на первое возбужденное состояние высших электронных состояний той же симметрии, что и первое. Поскольку в органических молекулах второе возбужденное состояние, как правило, отличается по симметрии от первого, то отличие от нуля $\partial L / \partial R_s^{\text{ПС}}$ свидетельствует о важной роли высших электронных состояний. Этот вопрос исследовался в работе Болотниковой и Ельниковой¹⁰³. В ней анализируется величина параметра

$$\beta_k = \frac{M_{0k} / M_{01}}{\varepsilon_k - \varepsilon_1}, \quad (6.15)$$

где ε_k и M_{0k} — энергия k -го электронного уровня примесной молекулы и электронный матричный элемент перехода $k \leftarrow 0$. Величина параметра проанализирована у четырнадцати органических молекул. Поскольку M_{0k} возрастает с ростом k , то коэффициенты $\beta_2, \beta_3, \beta_4$, как выяснилось, имеют один порядок, т. е. $\beta_2 \approx \beta_3 \approx \beta_4 = \beta$. Все исследовавшиеся молекулы разбиты на две группы по величине параметра β . Молекулы первой группы (антрацен, нафтацен, перилен, антантрен) имеют $\beta \approx 10^{-4} - 10^{-5}$ см, и их сопряженные спектры зеркально симметричны. Молекулы второй группы (бензол, нафталин, фенантрен, пирен, хризен, 1,2-бензпирен, 3,4-бензпирен, 1,12-бензперилен) имеют β на порядок больше, и зеркальная симметрия их сопряженных спектров нарушена.

Формула (6.1) и вытекающие из нее различные частные выражения использовались для обработки экспериментального материала в ряде работ¹⁰²⁻¹¹¹. В работах Градюшко и др.^{106, 109} было обнаружено, что в сопряженных спектрах поглощения и флуоресценции H_2 -фталодианина (эти спектры состоят преимущественно из одноквантовых вибронных пиков) все ПС-колебания проявляются с различной интенсивностью в сопряженных спектрах, а все НПС-колебания — с одинаковой интенсивностью. В большинстве работ вибронное взаимодействие изучалось все же по распределению интенсивности только в одном спектре (флуоресценции или фосфоресценции)^{102, 107, 108, 110, 111}. Отсутствие сопряженного спектра затрудняет, конечно, исследование, так как уменьшает количество независимых экспериментальных данных. Возникающие трудности и пути их преодоления анализируются в нескольких работах^{107, 110, 111}. Показано, что при наличии в вибронном спектре значительного числа обертонов удается однозначно подобрать теоретическую модель, адекватную исследуемому спектру. Теоретическая обработка распределения интенсивности с помощью формулы типа (6.1) помогает найти ответы на разнообразные вопросы. Например, в работе Коротаевой и Наумовой¹¹⁰ показано, что при введении тяжелого атома в молекулы растворителя вибронное спин-орбитальное взаимодействие в примесной молекуле изменяется в большей

степени, чем чисто электронное спин-орбитальное взаимодействие. В работе Гасилович и др.¹⁰⁸ установлена ответственность определенных групп атомов за вибронное взаимодействие. В работе Нерсесовой и Штрокирх¹¹¹ не только подтверждено одновременное проявление ПС- и НПС-колебаний в интенсивных вибронных пиках с частотами 500 и 700 см^{-1} в спектре флуоресценции нафталина, но и найден процентный вклад ПС- и НПС-колебаний в интенсивность этих пиков. Эти работы показывают, что количественное исследование распределения интенсивности в структурном вибронном спектре с помощью формулы (6.1) открывает новые возможности и позволяет найти ответы на многие спорные вопросы.

7. СПЕКТРЫ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ С РЕЗКИМИ АНОМАЛИЯМИ

В предыдущих параграфах связь между сопряженными спектрами поглощения и люминесценции рассматривалась с использованием двух предположений. Во-первых, была отброшена неадиабатическая часть электронно-колебательного взаимодействия, во-вторых, адиабатический потенциал в формулах (2.4) и (2.5) аппроксимировался функцией, квадратично зависящей от колебательных координат. Многие эффекты, например, такие, как относительно небольшое нарушение зеркальной симметрии

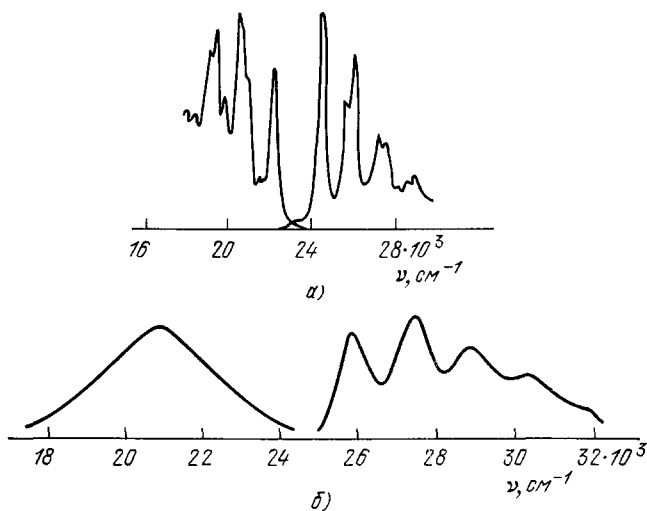


Рис. 11. Оптические спектры с резкими аномалиями.

а) Полосы поглощения и флуоресценции дифенилоктатетраена в эфир-изопентан-этаноле (5 : 5 : 2) при 77°K¹¹⁴; б) структурное поглощение и бесструктурное излучение антрацена в спирте при 77°K¹¹².

сопряженных спектров поглощения и люминесценции, температурное уширение БФЛ, «перекачка» интенсивности из БФЛ в ФК с ростом температуры и т. д., можно не только качественно, но и количественно описать в рамках упомянутых двух приближений. Однако оптические спектры некоторых примесных центров обладают такими аномалиями, которые очень трудно, а иногда и невозможно объяснить в рамках теории, опирающейся на упомянутые два приближения. К таким аномалиям можно отнести следующие: разрыв в шкале частот между длинноволновым краем полосы поглощения и коротковолновым краем сопряженной полосы флуоресценции (рис. 11); структурность одного спектра и бесструктурность (частичная или полная) ему сопряженного (см. рис. 11, б).

Иногда эти аномалии можно объяснить «тривиальными» причинами. Например, наблюдавшийся во многих работах разрыв в шкале частот между спектром поглощения и флуоресценции монокристаллов нафталина Шпак¹¹³ объяснил присутствием в нафталине трудно отделимой примеси β -метилнафталина. Разрыв между спектрами поглощения и флуоресценции полиенов (см. рис. 11, а) объяснен существованием длинноволнового электронного перехода малой интенсивности^{114–118}. Этот длинноволновый переход практически не влияет на распределение интенсивности в полосе поглощения, но определяет начало и форму спектра флуоресценции. Давыдов и Кислуха^{119, 120} привлекли для объяснения разрыва в шкале частот между спектрами поглощения и испускания четырехуровневую схему. Они рассчитали изменение длины молекулы транс-тетраена при электронном возбуждении. Четырехуровневую схему обсуждают Непорент^{121–123} и другие авторы^{124, 125}. На рис. 12 изображены четырехуровневая схема и приписываемые ей различные равновесные формы молекулы спиропирана¹²¹. Оптические переходы изображены сплошными стрелками, а безызлучательные переходы, сопровождающиеся изменением формы молекул

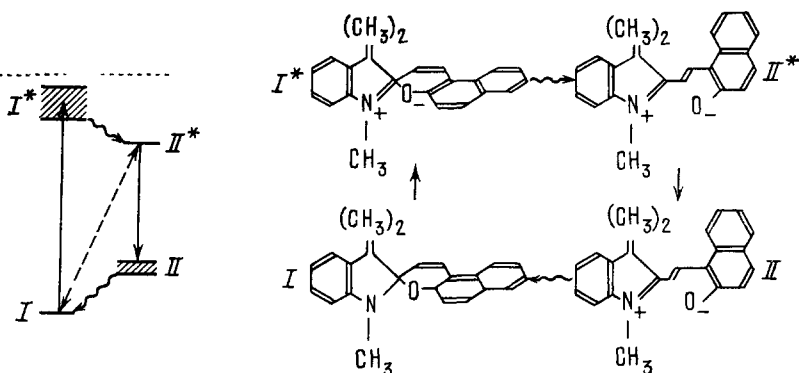


Рис. 12. Изменение конформации молекулы спиропирана и четырехуровневая энергетическая схема¹²¹.

(«электронные перегруппировки»), — волнистыми стрелками. Эта схема привлекается Непорентом¹²¹ для объяснения по крайней мере двух фактов: 1) диффузного характера оптических спектров сложных молекул, 2) разрыва в шкале частот между спектром поглощения и флуоресценции. Для объяснения первого факта привлекаются «нестационарные франк-кондоновские» состояния, которым на рис. 12 соответствуют уширенные уровни в энергетической схеме. Нестационарность этих состояний Б. С. Непорент связывает с внутримолекулярным уширением вибронной взаимодвижимостью. С таким объяснением уширения трудно согласиться — см. текст и подстрочное примечание на стр. 53. Объяснение второго факта на основе четырехуровневой схемы не может вызвать принципиальных возражений, но оно порождает два других вопроса, на которые трудно отыскать ответ. Во-первых, почему нет оптического перехода, изображенного штриховой стрелкой на рис. 12 (у ионов Nd^{3+} , имеющих энергетическую схему типа четырехуровневой; такие переходы, например, наблюдаются¹²⁷); во-вторых, какова природа электронного уровня II (ведь в органических молекулах наибольший энергетический промежуток, как правило, между основным (I) и первым возбужденным (II) уровнем). Поскольку объяснение, опирающееся на четырехуровневую схему, по нашему мнению, порождает больше новых вопросов, чем проясняет ситуацию, ниже мы исследу-

ем другую возможность: каковы могут быть сопряженные оптические спектры, если адиабатический потенциал примесного центра хотя бы по одной координате имеет более одного минимума.

На рис. 13 изображен случай, когда фотопереход совершается между двумя электронными состояниями, адиабатический потенциал одного из которых имеет два минимума по колебательной координате R_l . Если высота барьера в потенциале верхнего электронного состояния в несколько

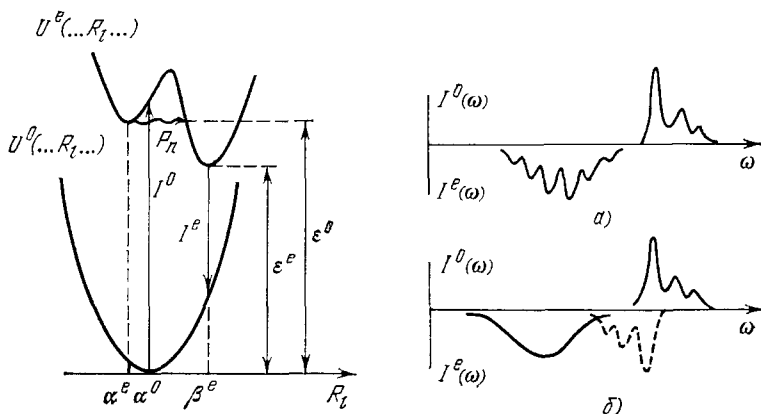


Рис. 13. Адиабатические потенциалы примесного центра и схематическое изображение соответствующих им полос поглощения $I^0(\omega)$ и флуоресценции $I^e(\omega)$.

R_l — внутримолекулярная (а) и межмолекулярная (б) координата.

раз превышает частоту колебаний, наиболее активную в оптическом спектре, то распределение интенсивности в спектре поглощения $I^0(\omega)$ и флуоресценции $I^e(\omega)$ описывается такими формулами¹²⁸:

$$I^0(\omega) \approx M^2(a) \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left[i(\omega - \epsilon^0)t + \int_{-\infty}^{\infty} dv f^0(v) (e^{-ivt} - 1) \right], \quad (7.1)$$

$$I^e(\omega) \approx M^2(b) \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left[-i(\omega - \epsilon^e)t + \int_{-\infty}^{\infty} dv f^e(v) (e^{-ivt} - 1) \right], \quad (7.2)$$

где

$$f^0(v) = \sum_{\kappa} a_{\kappa}^2 \delta(v - v_{\kappa}), \quad (7.3)$$

$$f^e(v) = \sum_{\kappa} b_{\kappa}^2 \delta(v - v_{\kappa}); \quad (7.4)$$

здесь $a_{\kappa} = (\alpha_{\kappa}^0 - \alpha_{\kappa}^e)/2$ и $b_{\kappa} = (\beta_{\kappa}^e - \alpha_{\kappa}^0)/2$ — разность минимумов потенциальных поверхностей, κ — индекс нормального колебания. Формулы (7.1) и (7.2) можно преобразовать к виду (3.12)—(3.14). Величины $M^2(a)$ и $M^2(b)$ определяют интегральную интенсивность соответственно спектра поглощения и флуоресценции. Поскольку разность $a - b$ может быть порядка межатомных расстояний, то эти интенсивности могут сильно различаться. Вторая особенность заключается в том, что между 0 — 0-переходами спектров поглощения и флуоресценции существует разрыв, равный $\epsilon^0 - \epsilon^e$. Третья особенность состоит в том, что поскольку интегральные значения фоновых функций $f^0(v)$ и $f^e(v)$ очень сильно различаются ($f^0 \ll f^e$), то в спектре флуоресценции будут преобладать многофононные фотопереходы, а в спектре поглощения — 0—0-переход и одно-, двухквантовые. Справа на рис. 13 схематически изображен вид оптических

спектров, соответствующий случаю, когда R_l — внутримолекулярная координата (а) и межмолекулярная (б), а вероятность туннельного перехода P_n много больше вероятности фотоперехода I^0 . Если же $P_n \approx I^0$, то наряду с длинноволновым спектром люминесценции будет наблюдаться и коротковолновая полоса люминесценции (пунктир на рис. 13). При наличии нескольких минимумов у адиабатических потенциалов верхнего и нижнего состояний электронно-колебательные переходы могут порождать различные спектральные картины. Ниже рассматриваются лишь две из них, имеющие отношение к проблеме эксимерного свечения и к проблеме «мультиплетов».

а) Э к с и м е р ы

Уже давно замечено, что при образовании димеров появляется широкополосное бесструктурное излучение, смещенное на несколько тысяч см^{-1} в красную сторону от структурного димерного поглощения — рис. 11, б. Это свечение приписывают эксимеру, который определяют как димер, имеющий чисто отталкивательный потенциал в основном электронном состоянии ^{129, 130}. Эксимерное излучение наблюдают как в жидких, так и в твердых растворах. В последнем случае невозможно понять, как реальный адиабатический потенциал может не иметь минимума в основном состоянии. Отталкивательный потенциал, фигурирующий в определении эксимера, призван объяснить отсутствие у эксимера поглощения. Но именно таким свойством может обладать димер, если его потенциальная энергия в возбужденном состоянии зависит от расстояния или угла между молекулами так, как показано на рис. 13. Поэтому было предложено ¹²⁸ новое определение эксимера как димера, потенциальная энергия которого в возбужденном состоянии имеет более одного минимума по межмолекулярной координате (см. рис. 13). На основе такого определения можно просто понять следующие основные факты:

- 1) сдвиг максимума эксимерного свечения в красную сторону относительно области димерного поглощения;
- 2) бесструктурность эксимерного свечения;
- 3) отсутствие бесструктурного поглощения, сопряженного эксимерному свечению;
- 4) разгорание эксимерного свечения за счет интенсивности структурной димерной флуоресценции, происходящее в некоторых случаях при повышении температуры ¹³¹⁻¹³³.

б) «М у л ь т и п л е т ы»

Как известно, оптические спектры многих молекул, растворенных в *n*-парафинах и некоторых других матрицах, состоят из «мультиплетов» — группы линий, повторяющихся по всему оптическому спектру примесного центра. Обсуждая это явление, Э. В. Шпольский высказал предположение ¹³⁴, что при растворении не все примесные центры попадают в одинаковые условия. Поэтому существует несколько типов пространственно-разделенных примесных центров, электронные уровни которых под влиянием различного локального окружения смещены друг относительно друга в шкале частот. В силу этого излучение и поглощение света таким твердым раствором будут иметь как бы мультиплетную структуру. Эта точка зрения получила подтверждение в работах ^{29, 135, 136}. С использованием селективного возбуждения в отдельные компоненты «мультиплета» было получено упрощение «мультиплетной» структуры в спектре флуоресценции ^{29, 135}. Однако было также установлено ¹³⁷, что при селективном возбуждении

в одну компоненту «мультиплета» другая может разгораться в спектре флуоресценции. Этот факт может быть качественно объяснен с помощью рис. 14, где изображена зависимость потенциальной энергии примесного центра от координаты, характеризующей положение примесной молекулы в растворе. При возбуждении белым светом спектр поглощения

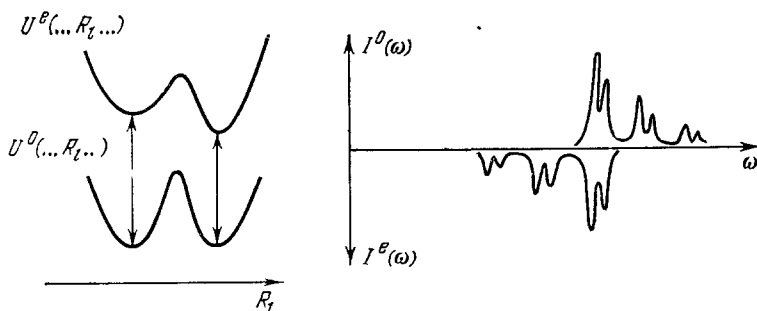


Рис. 14. Зависимость адиабатических потенциалов примесной молекулы от ориентационной координаты R_i и дублетная структура соответствующего оптического спектра.

и флуоресценции будет выглядеть так, как изображено на рис. 14, т. е. будет иметь дублетный характер. Если возбуждать монохроматическим светом одну компоненту дублета, то другая компонента может разгораться в спектре флуоресценции. Сильное изменение положения равновесия молекулы будет выглядеть спектроскопически как превращение примесного центра одного типа в примесный центр другого типа. Можно надеяться, что на этой основе могут быть поняты превращения примесных центров под действием лазерного излучения⁸².

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данный обзор посвящен изложению результатов теории, которая хотя и является микроскопической, но все же имеет феноменологический характер, так как параметры адиабатических потенциалов и фононный спектр, необходимые для расчета формы оптических полос, теория должна брать извне. Невозможность проведения численного расчета формы полос без предварительного задания величины некоторых параметров — ее главный недостаток. Основным ее достоинством является общность, так как для теории не важен целый ряд частных вопросов, например, тип растворителя, физические и химические характеристики примесного центра, конкретный вид фононного спектра и т. д. Чтобы реализовать это свое преимущество, феноменологическая теория должна связывать в единое целое все эффекты, имеющие общую причину. Только после установления такой связи набор разрозненных теоретических формул, зависящих от неизвестных параметров, превращается в теорию. Еще десять лет назад в этом плане было сделано очень мало. Например, теория не могла выразить форму сопряженных полос поглощения и люминесценции через одни и те же теоретические параметры (кроме тривиального случая зеркальной симметрии), хотя очевидно, что все детали сопряженных полос порождены одним и тем же электрон-фононным взаимодействием. Теперь такая теория построена и она излагается в данном обзоре. Продвижения вперед удалось достигнуть благодаря преодолению математических трудностей. Эта техническая сторона не отражена в данном обзоре, но соответствующую информацию можно найти в цитируемых статьях. Уже сейчас можно утверждать, что незеркальность может стать важнейшим источником

информации о герцберг-теллеровском взаимодействии и изменении формы потенциальных франк-кондоновских поверхностей при фотопереходе. Хотя в обзоре уделено значительное внимание вопросу, каким образом можно получить информацию об электронно-колебательном взаимодействии, обрабатывая экспериментальные результаты, не всегда, к сожалению, можно продемонстрировать «работу» теоретических формул на конкретном экспериментальном материале, так как в настоящее время имеется очень мало экспериментальных работ, в которых проводилось бы совместное исследование сопряженных полос. Например, структурные фоновые крылья в сопряженных полосах и температурное уширение БФЛ в рамках одной экспериментальной работы никак пока не исследовались. Решив количественно задачу о связи сопряженных спектров поглощения и флуоресценции друг с другом, теория открывает новые возможности и перед экспериментом. Можно надеяться, что эти возможности в ближайшее время будут реализованы и мы получим существенно новую информацию об электронно-колебательном взаимодействии.

Автор благодарит М. Д. Галанина и А. С. Давыдова, прочитавших рукопись и сделавших ряд ценных замечаний.

Московский государственный педагогический
институт им. В. И. Ленина

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Пекар С. И. — УФН, 1953, т. 50, с. 197.
2. Markham J. J. — Rev. Mod. Phys., 1959, v. 31, p. 956.
3. Перлин Ю. Е. — УФН, 1963, т. 80, с. 533.
4. Physics of Color Centers/Ed. W. B. Fowler. — N. Y.: Acad. Press, 1968.
5. Localized Excitations in Solids/Ed. R. Wallis. — N. Y.: Plenum Press, 1968.
6. Франк-Каменецкий М. Д., Лукашин А. В. — УФН, 1975, т. 116, с. 193.
7. Ребане К. К. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. — М.: Наука, 1968.
8. Марадудин А. А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. — М.: Мир, 1968.
9. Перлин Ю. Е., Цукерблат Б. С. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. — Кишинев: Штиинца, 1974.
10. Кристофель Н. Н. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. — М.: Наука, 1974.
11. Лубченко А. Ф. Квантовые переходы в примесных центрах твердых тел. — Киев: Наукова думка, 1978.
12. Персонов Р. И., Альшиц Е. И., Быковская Л. А. — Письма ЖЭТФ, 1972, 15, с. 609; Opt. Comm., 1972, v. 6, p. 169.
13. Персонов Р. И., Альшиц Е. И., Быковская Л. А., Харламов Б. М. — ЖЭТФ, 1973, т. 65, с. 1825.
14. Vogt M. — Gött. Math. Phys., 1951, Bd. K1, S. 1.
15. Борн М., Хуан К. Динамическая теория кристаллических решеток. — М.: ИЛ, 1958.
16. Блохинцев Д. И. — ЖЭТФ, 1939, т. 9, с. 459; J. Phys. USSR, 1939, v. 1, p. 117.
17. Левшин В. Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. — М.: Гостехиздат, 1951.
18. Степанов Б. И. — ДАН СССР, 1957, т. 112, с. 839.
19. Пекар С. И., Перлин Ю. Е. — ФТТ, 1964, т. 6, с. 3073.
20. Пекар С. И., Перлин Ю. Е. — Phys. Stat. Sol., 1964, v. 6, p. 615.
21. Fowler W., Dexter D. — Ibid., 1967, v. 3, p. 1865.
22. Кристофель Н. Н., Ребане К. К., Сильд О. И., Хижняков В. В. — Опт. и спектр., 1963, т. 15, с. 569.
23. Birks J., Dyson D. J. — Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1963, v. 275, p. 135.
24. Gebhart W., Kühnert H. — Phys. Stat. Sol., 1964, v. 11, p. 15.
25. Персонов Р. И., Осадько И. С., Годяев Э. Д., Альшиц Е. И. — ФТТ, 1971, т. 13, с. 2653.

26. Fitch en D. B., Silsbee R. H., Fulton T. A., Wolf E. L.— Phys. Rev. Lett., 1963, v. 11, p. 275.
27. Фрейберг А. Автореферат кандидатской диссертации.— Тарту: ИФ АН ЭССР, 1976.
28. Freiberg A., Rebane L.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1977, v. 81, p. 359.
29. Ребане К., Саари П., Тамм П.— Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем., 1970, т. 19, с. 251.
30. Ostertag R., Wolf H. C.— Phys. Stat. Sol., 1969, v. 31, p. 139.
31. Richards J., Rice S.— J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 2014.
32. Осадько И. С., Персонов Р. И., Альшиц Е. И.— ФТТ, 1974, т. 16, с. 1974.
33. Ranson P., Peretti P., Laport J.-L., Rousset Y.— J. de Chimie Phys., 1976, t. 73, p. 545.
34. Долганов В. К., Мелетов К. П., Шека Е. Ф.— Изв. АН СССР, Сер. физ., 1975, т. 39, с. 1900.
35. Broude V. L., Dolganov V. K., Slobodskoi F. B., Sheka E. F.— J. Luminescence, 1974, v. 8, p. 349.
36. Sheka E. F., Meletov K.— Mol. Cryst.-Liq. Cryst., 1977, v. 43, p. 203.
37. Huang K., Rhys A.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1950, v. 204, p. 406.— Имеется перевод: в кн. Проблемы физики полупроводников.— М.: ИЛ, 1957.— С. 389.
38. Давыдов А. С.— ЖЭТФ, 1953, т. 24, с. 197.
39. Давыдов А. С.— Уч. зап. Киевск. ун-та, 1955, т. 14, с. 5.
40. Kubo R., Toyozawa Y.— Progr. Theor. Phys., 1955, v. 13, p. 160.— Имеется перевод: в кн. Проблемы физики полупроводников. М.: ИЛ, 1957.— С. 442.
41. Urbach F.— Phys. Rev., 1953, v. 92, p. 1324.
42. Давыдов А. С.— Теория молекулярных экситонов.— М.: Наука, 1968.
43. Ратнер А. М., Зильберман Г. Е.— ФТТ, 1961, т. 3, с. 687.
44. Лукашин А. В.— Опт. и спектр., 1972, т. 32, с. 661.
45. Лубченко А. Ф., Павлик Б. М.— Укр. физ. ж., 1964, т. 9, с. 1221.
46. Осадько И. С.— ФТТ, 1973, т. 15, с. 2429.
47. Осадько И. С.— ФТТ, 1975, т. 17, с. 3180.
48. Осадько И. С.— ЖЭТФ, 1977, т. 72, с. 1575.
49. Кривоглаз М. А., Пекар С. И.— Тр. ИФ АН УССР, 1953, т. 4, с. 37.
50. Дзюб И. П., Лубченко А. Ф.— ФТТ, 1961, т. 3, с. 3602.
51. Трифонов Е. Д.— ДАН СССР, 1962, т. 147, с. 826.
52. Ребане К. К., Хижняков В. В.— Опт. и спектр., 1963, т. 14, с. 362, 491.
53. Кукушкин Л. С.— ФТТ, 1963, т. 5, с. 2170.
54. Кукушкин Л. С.— ФТТ, 1965, т. 7, с. 54.
55. Keil T.— Phys. Rev. Ser. A, 1965, v. 140, p. 601.
56. Лукашин А. В., Франк-Каменецкий М. Д.— ДАН СССР, 1969, т. 188, с. 391.
57. Small G. J.— Chem. Phys. Lett., 1972, v. 15, p. 147.
58. Sharp T. E., Rosenstock H. M.— J. Chem. Phys., 1964, v. 41, p. 3453.
59. Лубченко А. Ф. Препринт ИТФ-70-28.— Киев: 1970.
60. Лооритс Л. А., Ребане К. К.— Тр. ИФА АН ЭССР, 1967, т. 32, с. 3.
61. Коротаев О. Н., Наумова Т. М., Карпов В. П., Калитеевский М. Ю.— Изв. АН СССР, Сер. физ., 1975, т. 39, с. 2336.
62. Burke F. P., Small G. J.— J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 4588.
63. Snyder H. C., Wick G. C.— Phys. Rev., 1960, v. 120, p. 128.
64. Kane E. O.— Phys. Rev., 1960, v. 119, p. 40.
65. Silsbee R. H.— Ibid., 1962, v. 128, p. 1726.
66. Кривоглаз М. А.— ФТТ, 1964, т. 6, с. 1707.
67. Каган Ю.— ЖЭТФ, 1964, т. 47, с. 366.
68. Хижняков В. В.— Тр. ИФА АН ЭССР, 1964, т. 29, с. 83.
69. M c S u m b e r D. E., Sturge M. D.— J. Appl. Phys., 1963, v. 34, p. 1682.
70. Осадько И. С.— ФТТ, 1972, т. 14, с. 2927.
71. Осадько И. С., Жданов С. А.— Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975, т. 39, с. 1981.
72. Осадько И. С., Жданов С. А.— ФТТ, 1976, т. 18, с. 766.
73. Осадько И. С., Жданов С. А.— ФТТ, 1977, т. 19, с. 1683.
74. Ребане Л. А., Фрейберг А. М.— ФТТ, 1974, т. 16, с. 1686.
75. Gorochovski A., Rebane L.— Opt. Comm., 1977, v. 20, p. 144.
76. Voelker S., Macfarlane R. M., Genack A. Z., Trommsdorff H. P., van der Waals J. H.— J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 1759.
77. Осадько И. С.— ФТТ, 1971, т. 13, с. 1178.
78. Осадько И. С., Персонов Р. И., Шпольский Э. В.— Изв. АН СССР, Сер. физ., 1973, т. 37, с. 540.

79. Osad'ko I. S., Personov R. I., Shpol'skii E. V.— J. Luminescence, 1973, v. 6, p. 369.
80. Альшиц Е. И., Годяев Э. Д., Персонов Р. И.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1972, т. 36, с. 1117; ФТТ, 1972, т. 14, с. 1605.
81. Персонов Р. И., Солодунов В. В.— ФТТ, 1968, т. 10, с. 1878.
82. Kharlamov B. M., Personov R. I., Vukovskaya L. A.— Opt. Comm., 1974, v. 12, p. 191.
83. Кизель В. А., Сапожников М. Н.— ФТТ, 1970, т. 12, с. 2083.
84. Burke F. P., Small G. J.— Chem. Phys., 1974, v. 5, p. 198.
85. Гороховский А. А., Каарли Р. К., Ребане Л. А.— Письма ЖЭТФ, 1974, т. 20, с. 216.
86. Gorokhovskii A., Kaarli R., Rebane L.— Opt. Comm., 1976, v. 16, p. 282.
87. Ребане Л. А., Фрейберг А. М., Кони Ю. Я.— ФТТ, 1973, т. 15, с. 3318.
88. Sapozhnikov M. N.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1973, v. 56, p. 391.
89. Fitchen D. B.— In: Physics of Color Centers/Ed. W.G. Fowler — N.Y.: Acad. Press, 1968.— P. 294.
90. Лайсаар А. И., Мугра А. К. И., Сапожников М. Н.— ФТТ, 1974, т. 16, с. 1155.
91. Byrne J. P., Ross I. G.— Austr. J. Chem., 1971, v. 24, p. 1107.
92. Fünfschilling J., Williams D. F.— Photochem. and Photobiol., 1977, v. 26, p. 109.
93. Авармаа Р. А., Мауринг К. Х.— Ж. прикл. спектр., 1978, т. 28, с. 658.
94. Биковская Л. А., Литвин Ф. Ф., Персонов Р. И., Романовский Ю. В.— Биофизика, 1979.
95. Ребане Л. А., Сильд О. И., Хальдре Т. Ю.— Изв. АН СССР, Сер. физ. 1971, т. 35, с. 1395.
96. Фрейберг А. М., Ребане Л. А.— Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-мат., 1976, т. 25, с. 380.
97. Sproner H., Wollman S.— J. Chem. Phys., 1941, v. 9, p. 816.
98. Craig D. P., Small G. J.— Ibid., 1969, v. 50, p. 3827.
99. Осадько И. С.— ФТТ, 1970, т. 12, с. 2123.
100. Савин Ф. А.— Опт. и спектр., 1969, т. 26, с. 114.
101. Осадько И. С.— Ibid., 1972, т. 32, с. 259.
102. Строкач Н. С., Гастилович Е. А., Шигорин Д. Н.— Ibid., 1973, т. 35, с. 238.
103. Болотникова Т. Н., Ельникова О. Ф.— Ibid., 1974, т. 36, с. 292.
104. Болотникова Т. Н., Ельникова О. Ф.— Ibid., с. 683.
105. Болотникова Т. Н., Ельникова О. Ф.— Ibid., с. 895.
106. Градюшко А. Т., Соловьев К. Н., Старухин А. С., Шульга А. М.— Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975, т. 39, с. 1938.
107. Гастилович Е. А., Шигорин Д. Н.— Опт. и спектр., 1975, т. 38, с. 267.
108. Гастилович Е. А., Крючкова Т. Т., Мишенина К. А., Шигорин Д. Н.— Ibid., 1975, т. 39, с. 235.
109. Градюшко А. Т., Соловьев К. Н., Старухин А. С.— Ibid., 1976, т. 40, с. 469.
110. Коротаева Е. А., Наумова Т. М.— Ibid., 1977, т. 42, с. 912.
111. Нерсесова Г. Н., Штрокирх О. Ф.— Ibid., 1978, т. 44, с. 102.
112. Chandross E., Ferguson J.— J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 3554.
113. Шпак М. Т. Автореферат докторской диссертации.— Киев; ИФ АН УССР, 1964.
114. Hudson B. S., Kohler B. E.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 4984.
115. Christensen R. L., Kohler B. E.— Ibid., 1975, v. 63, p. 1837.
116. Никитина А. Н., Пономарева Н. А., Яновская Л. А., Домбровский В. А., Кучеров В. Ф.— Опт. и спектр., 1976, т. 40, с. 251.
117. Никитина А. Н., Пономарева Н. А., Тер-Саркисян Г. С., Яновская Л. А.— Ibid., 1977, т. 42, с. 889.
118. Nikitina A. N., Ponomareva N. A., Yanovskaya L. A., Ter-Sarkisyan G. S.— Chem. Phys. Lett., 1977, v. 32, p. 516.
119. Давыдов А. С., Кислуха Н. И.— Укр. физ. ж., 1974, т. 19, с. 672.
120. Davudov A. S., Kisluha N. I. Preprint ITP-73-124E.— Kiev: 1973.
121. Непорент Б. С.— Опт. и спектр., 1972, т. 32, с. 38.
122. Непорент Б. С.— Ibid., с. 670.
123. Непорент Б. С.— Ibid., с. 880.
124. Hollway H. E., Nauman R. V., Warton J. H.— J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 4468.
125. Mataga N., Kaifu Y., Koizumi M.— Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, v. 29, p. 465.

- 126. Авармаа Р. А.— *Опт. и спектр.*, 1972, т. 32, с. 959.
- 127. Yariv A., *Quantum Electronics*.—N.Y.; Lnd: J. Wiley, 1967.— Имеется перевод: Яри в А. Квантовая электроника и нелинейная оптика.— М.: Сов. радио, 1973.
- 128. Osad'ko I. S.— *Phys. Stat. Sol. Ser. b*, 1977, v. 82, p. K107.
- 129. Förster T., Kasper K.— *Zs. phys. Chem. (Frankfurt)*, 1954, Bd. 1, S. 275.
- 130. Birks J. B.— *Rept. Progr. Phys.*, 1975, v. 38, No. 8, p. 1.
- 131. Tanaka J.— *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1963, v. 36, p. 1237.
- 132. Inoue A., Yoschi hara K., Kasuya T., Nagakura S.— *Ibid.*, 1972, v. 45, p. 720.
- 133. Климова Л. А., Нерсесова Г. Н., Оглоблина А. И.— *Опт. и спектр.*, 1975, т. 38, с. 936.
- 134. Шпольский Э. В.— *УФН*, 1960, т. 71, с. 215.
- 135. Свищев Г.— *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1963, т. 27, с. 696.
- 136. Гребенщиков Д. М. Автореферат кандидатской диссертации.— М.: МГПИ, 1969.
- 137. Кортаев О. Н., Персонов Р. И.— *Опт. и спектр.*, 1972, т. 32, с. 900