

ВИПРОМІНЮВАННЯ І ВБИРАННЯ СВІТЛА В МОЛЕКУЛЯРНИХ КРИСТАЛАХ, ЗУМОВЛЕНЕ УТВОРЕННЯМ ЛОКАЛІЗОВАНИХ ЗБУДЖЕНЬ

О. С. Давидоз, А. Ф. Лубченко

Розвивається теорія випромінювання і вбирання світла молекулярними кристалами для випадку, коли в них утворюються локалізовані збудження.

Вступ

В молекулярному кристалі при збудженні молекули світлом виникає локальне порушення рівноваги у розміщенні молекул, тому що збуджена і незбуджена молекули діють з різними силами на своїх сусідів. Коли б збудження залишалось пов'язаним з однією молекулою, то така зміна сил взаємодії привела б до трансляційних і обертальних коливань молекул відносно нових положень рівноваги з наступною передачею енергії збудження в енергію коливань ґраток (тепло) або в енергію випроміненого світла. Якщо ж збудження буде переходити від однієї молекули до іншої (внаслідок резонансної взаємодії) за час, менший ніж час, необхідний для помітного зміщення молекул у нові положення рівноваги, то локальна деформація кристала не встигне здійснитися. В цьому випадку говорять, що в кристалі утворюється хвиля збудження, або, відповідно з термінологією, вперше запровадженою Я. І. Френкелем [1], — «екситон». Такий збуджений стан кристала відображає не тільки властивості ізольованих молекул, але і властивості всього колективу молекул, залежні від структури кристала. Він відповідає за появу в спектрах вбирання так званих «кристалічних», різко поляризованих смуг і має істотне значення в люмінесценції молекулярних кристалів. Теорія всіх цих явищ розглядалась одним із авторів цієї роботи в [2—3], а також в роботах [4—6].

Збудження, які супроводжуються великою локальною деформацією кристала (якщо їх утворення енергетично вигідне), переміщуються в кристалі дуже повільно; їх можна умовно назвати локалізованими збудженнями. Велика локальна деформація кристала, характерна для локалізованих збуджень, що виникають в кристалі під дією світла, свідчить про сильний зв'язок між внутрішньомолекулярним збудженням і кристалічними ґратками.

Такі збудження відповідають за появу в кристалі широких «молекулярних» смуг вбирання, які мало відображають кристалічну структуру; їх поляризація визначається орієнтацією молекул кристала, які розглядаються як незалежні центри вбирання (див. [3], § 30, і [4]). Відповідні їм смуги вбирання повинні нагадувати спектр розчину і мало змінюватись не тільки при зміні кристалічної структури, але навіть при розплавленні кристала.

В даній роботі розвивається теорія вбирання і люмінесценції світла

молекулярними кристалами для випадку, коли в кристалі утворюються локалізовані збудження. Наводяться формули, які визначають відношення інтенсивностей випроміненого світла, а також коефіцієнтів вбирання світла різної поляризації в молекулярних кристалах.

1. Енергетичні стани і хвильові функції кристала при наявності в ньому локалізованих збуджень

Слабий зв'язок молекул в молекулярних кристалах дає змогу дослідити вплив взаємодії між молекулами на їх взаємодію з світлом методом теорії збурень.

Розглянемо систему, яка складається з електромагнітного поля і кристала. Гамільтоніан електромагнітного поля запишеться

$$\hat{H}_p = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} h\nu_{\lambda} (a_{\lambda} a_{\lambda}^{\dagger} + a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda}), \quad (1.1)$$

де a_{λ}^{\dagger} і a_{λ} — відповідно оператори народження і знищення фотонів певної частоти і поляризації. Використовуючи позначення роботи [3], запишемо гамільтоніан кристала у вигляді

$$\hat{H}_{кр} = \hat{T}_R + \hat{H}_0 \left(r \frac{\partial}{\partial r} R \right), \quad (1.2)$$

де $\hat{T}_R = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_{R_i}}{M_i}$ — оператор кінетичної енергії трансляційних і обертальних рухів всіх молекул, а

$$\hat{H}_0 = \sum_{n\alpha} \hat{H}_{n\alpha} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2} \sum'_{n\alpha, m\beta} \hat{V}_{n\alpha, m\beta} (rR) \quad (1.3)$$

— гамільтоніан кристала при закріплених молекулах в положеннях R ; при цьому $\hat{H}_{n\alpha} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right)$ — оператор Гамільтона α ої молекули, яка знаходиться

в n -ій елементарній комірці кристала; $\hat{V}_{n\alpha, m\beta}$ — оператор енергії взаємодії між молекулами $n\alpha$ і $m\beta$ в кристалі; r — внутрішні координати молекули (координати електронів і відносні координати ядер атомів, з яких побудована молекула); R — координати, які визначають положення рівноваги і орієнтацію молекул в кристалі; штрих біля суми вказує, що член, для якого $n=m$, $\alpha=\beta$, опускається.

При відсутності взаємодії між електромагнітним полем і кристалом енергетичні рівні і хвильові функції нашої системи визначатимуться рівнянням

$$(\hat{H}_{кр} + \hat{H}_p - U) \Psi = 0; \quad (1.4)$$

при цьому

$$\Psi = F(\dots N_{\lambda} \dots) \Phi(rR), \quad (1.4a)$$

де $F(\dots N_{\lambda} \dots)$ — хвильова функція поля у представленні вторинного квантування, яка відповідає енергії $\sum_{\lambda} h\nu_{\lambda} (N_{\lambda} + 1/2)$, а $\Phi(rR)$ задовольняє рівняння

$$(\hat{H}_{кр} - E) \Phi(rR) = 0, \quad (1.5)$$

де

$$E = U - \sum_{\lambda} h\nu_{\lambda} (N_{\lambda} + 1/2). \quad (1.5a)$$

Дослідження взаємодії світла з кристалом зводиться до обчислення імовірності переходу під впливом цієї взаємодії із одних станів, які визначаються рівнянням (1.4), в інші.

Стан кристала, з якому відсутні внутрішньомолекулярні збудження, згідно з [3], можна записати у вигляді

$$\Phi_a(rR) = \Phi_0(r) A(R), \quad (1.6)$$

де $\Phi_0(r) = [(S\sigma N)!]^{-1/2} \sum_{\nu} (-)^{\nu} P_{\nu} \prod_{na} \varphi_{na}^0(r)$; $A(R)$ визначається рівнянням

$$(\hat{T}_R + \hat{V}_0(R) - E_0) A(R) = 0.$$

Тут

$$\begin{aligned} \hat{V}_0(R) = & \frac{1}{2} \sum_{na, m\beta} \left\{ \int |\varphi_{na}^0(I)|^2 \hat{V}_{na, m\beta} |\varphi_{m\beta}^0(II)|^2 d\tau - \right. \\ & \left. - \sum_{\mu} \int \varphi_{na}^0(I) \varphi_{m\beta}^0(II) \hat{V}_{na, m\beta} \varphi_{na}^0(II) \varphi_{m\beta}^0(I) \right\}. \end{aligned}$$

Розкладаючи потенціальну енергію взаємодії ($V_0(R)$) між молекулами кристала (коли в останньому відсутні внутрішньомолекулярні збудження) в ряд по степенях зміщень від положень рівноваги (R_0) і обмежуючись членами, квадратичними відносно цих зміщень, можна, шляхом введення нормальних координат, перейти до системи незалежних рівнянь для гармонічних осциляторів. При цьому $A(R) = \prod_s f_{n_s}(\xi_s)$, а $E_0 = \sum_s h\omega_s^0 (n_s + 1/2)$,

де n_s — число фонових з частотою ω_s^0 і відповідною поляризацією.

Таким чином, стан кристала, який ми будемо позначати літерою a , характеризується відсутністю внутрішньомолекулярних збуджень і набором квантових чисел фонових ... n_s ... Цей стан описується хвильовою функцією

$$\Phi_a(rR) = \Phi_0(r) \prod_s f_{n_s}(\xi_s), \quad (1.7)$$

яка відповідає енергії кристала

$$E_a = \sum_{na} E_{na} + V_0(R_0) + \sum_s h\omega_s^0 (n_s + 1/2), \quad (1.8)$$

де E_{na} — енергія основного стану молекули na .

Розглянемо тепер стан кристала, коли молекула $m\beta$ знаходиться в збудженому стані. Припустимо, що цей стан відповідає локалізованому збудженню, тобто в нульовому наближенні збудження не переміщується по кристалу і деяка область кристала навколо молекули $m\beta$ знаходиться у деформованому стані. Запишемо хвильову функцію цього стану у вигляді

$$\Phi_b(rR) = \Phi_{m\beta}^{l, v_r}(r) A^{l, v_r}(R), \quad (1.9)$$

де

$$\Phi_{m\beta}^{l, v_r}(r) = [(S\sigma N)!]^{-1/2} \sum_{\nu} (-)^{\nu} P_{\nu} \varphi_{m\beta}^{l, v_r} \prod_{na \neq m\beta} \varphi_{na}.$$

Квантові числа l, v_τ характеризують відповідно електронний і внутрішні коливні стани молекули.

Підставимо (1.9) в (1.5), помножимо одержаний вираз зліва на $\Phi_{m\beta}^{*l, v_\tau}$ і проінтегруємо його по змінній r . Тоді одержимо рівняння

$$\left(\widehat{T}_R + E_{m\beta}^{l, v_\tau} + \sum_{na} E_{na} + \widehat{V}_{l, v_\tau}(R) - E_b \right) A^{l, v_\tau} = 0, \quad (1.10)$$

де $E_{m\beta}^{l, v_\tau}$ — енергія окремо взятої молекули в збудженому стані; $\widehat{V}_{l, v_\tau}(R) = \frac{1}{2} \sum_{na} \int \Phi_{m\beta}^{*l, v_\tau}(r) \widehat{V}_{na, m\beta}(rR) \Phi_{m\beta}^{l, v_\tau}(r) dr$ визначає енергію взаємодії молекул в молекулярному кристалі у його новому стані b . Розкладаючи далі $\widehat{V}_{l, v_\tau}(R)$ в ряд по степенях відхилення молекул від рівноважних положень R_0 , які визначаються із умови мінімуму $V_0(R)$, маємо

$$\begin{aligned} \widehat{V}_{l, v_\tau}(R) &= \widehat{V}_{l, v_\tau}(R_0) + \sum_i \frac{\partial \widehat{V}_{l, v_\tau}}{\partial R_i} (R_i - R_{i0}) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{ik} \frac{\partial^2 \widehat{V}_{l, v_\tau}}{\partial R_i \partial R_k} (R_i - R_{i0})(R_k - R_{k0}) + \dots \end{aligned}$$

Підставляючи цей розклад в (1.10) і вводячи нормальні координати, одержимо

$$\frac{1}{2} \sum_s \left\{ -h^2 \frac{\partial^2}{\partial x_s^2} + (\omega_s^{l, v_\tau})^2 x_s^2 + 2b_s^{l, v_\tau} x_s \right\} A^{l, v_\tau}(\dots x_s) = E^{l, v_\tau} A^{l, v_\tau}(\dots x_s \dots), \quad (1.11)$$

де

$$E^{l, v_\tau} = E_b - E_{m\beta}^{l, v_\tau} - \sum_{na} E_{na} - V_{l, v_\tau}(R_0), \quad (1.11a)$$

а коефіцієнти b_s^l визначаються рівністю $\sum_s b_s^{l, v_\tau} x_s = \sum_i \frac{\partial V_{l, v_\tau}}{\partial R_i} (R_i - R_{i0})$ індекс s пробігає $6zN - 6$ різних значень (відповідно до числа трансляційно-орієнтаційних степенів вільності кристала). Тому що у загальному випадку трансляційні і орієнтаційні коливання не розділяються [7—10], то в рівнянні (1.11) вони розглядаються разом.

В нових безрозмірних змінних $\xi_s = x_s \left(\frac{\omega_s^{l, v_\tau}}{h} \right)^{1/2}$ рівняння (1.11) буде мати вигляд

$$\frac{1}{2} \sum_s h \omega_s^{l, v_\tau} \left[-\frac{\partial^2}{\partial \xi_s^2} + (\xi_s - \xi_s^{l, v_\tau})^2 \right] A^{l, v_\tau} = E_1^{l, v_\tau} A^{l, v_\tau}, \quad (1.12)$$

де

$$E_1^{l, v_\tau} = E^{l, v_\tau} + \frac{h}{2} \sum_s \omega_s^{l, v_\tau} (\xi_s^{l, v_\tau})^2. \quad (1.13)$$

Безрозмірна величина $\xi_s^{l, v_\tau} = -\frac{b_s^{l, v_\tau}}{\sqrt{h(\omega_s^{l, v_\tau})^3}}$ характеризує зміщення по-

ложень рівноваги нормальних коливань в молекулярному кристалі при переході молекули $m\beta$ з основного стану в l, v_τ -збуджений стан.

Із (1.12) випливає, що

$$E_1^{l, v_\tau} = \sum_s h\omega_s^{l, v_\tau} (n_s + 1/2) \text{ і } A_1^{l, v_\tau} = \prod_s f_{n_s} (\xi_s - \xi_s^{l, v_\tau}). \quad (1.14)$$

Таким чином, хвильова функція збудженого стану кристала, який відповідає утворенню в останньому локалізованого на молекулі $m\beta$ збудження, може бути записана у вигляді

$$\Phi_{l(v_\tau)(n_s)} = \Phi_{m\beta}^{l, v_\tau}(r) \prod_s f_{n_s} (\xi_s - \xi_s^{l, v_\tau}); \quad (1.15)$$

енергія цього стану

$$E_{l(v_\tau)(n_s)} = E_{m\beta}^{l, v_\tau} + \sum_{\substack{na \\ na+m\beta}}' E_{n_a} + V_{l, v_\tau}(R_0) + \sum_s h\omega_s^{l, v_\tau} (n_s + 1/2) - \\ - \frac{\hbar}{2} \sum_s \omega_s^{l, v_\tau} (\xi_s^{l, v_\tau})^2. \quad (1.16)$$

Одержані вирази дозволяють зразу ж записати матричні елементи оператора енергії взаємодії електромагнітного поля з кристалом для переходу системи кристал + поле із стану $\Psi_{l_1(v_\tau)(n_s)(N_\lambda)} = \Phi_{l_1(v_\tau)(n_s)} F(\dots N_\lambda \dots)$ в стан $\Psi_{l_0(v'_\tau)(n'_s)(N_\lambda+1)} = \Phi_{l_0(v'_\tau)(n'_s)} F(\dots N_\lambda + 1 \dots)$.

Оператор енергії взаємодії має вигляд

$$\hat{H}' = - \sum_{nai} \frac{e_i}{2cm_{nai}} \hat{P}_{nai} \hat{A}_{nzi}, \quad (1.17)$$

де $[\hat{P}_{nai} \hat{A}_{nzi}] = \hat{P}_{nai} \hat{A}_{nzi} - \hat{A}_{nzi} \hat{P}_{nai}$, $(\hat{P}_{nai})_x = -ih \frac{\partial}{\partial x_{nai}}$; тому, користуючись (1.15) і (1.4а), одержимо (в дипольному наближенні)

$$(l_0(v'_\tau)(n'_s)(N_\lambda+1) | \hat{H}' | l_1(v_\tau)(n_s)(N_\lambda)) = \int \Psi_{l_0(v'_\tau)(n'_s)(N_\lambda+1)}^* \hat{H}' \Psi_{l_1(v_\tau)(n_s)(N_\lambda)} d\tau = \\ = -ie \sqrt{2\pi\hbar v_\lambda (N_\lambda+1)} \prod_s M_{n'_s n_s}^{l_0, l_1} \int \varphi_{m\beta}^{* l_0, v'_\tau}(\vec{r}_{m\beta}) \vec{\alpha}_\lambda \varphi_{m\beta}^{l_1, v_\tau} dr, \quad (1.18)$$

де

$$\vec{r}_{m\beta} = \sum \vec{r}_{m\beta i}, \quad M_{n'_s n_s}^{l_0, l_1} = \int f_{n'_s} (\xi_s - \xi_s^{l_0, v'_\tau}) f_{n_s} (\xi_s - \xi_s^{l_1, v_\tau}) dx_s; \quad (1.19)$$

вектор $\vec{\alpha}_\lambda$ має напрям λ -компоненти Фур'є напруженості електромагнітного поля в кристалі; він зв'язаний з тензором діелектричної проникності (ϵ) кристала і хвильовим вектором \vec{x} світлової хвилі співвідношеннями [11]

$$\sum_{\beta=1}^3 \epsilon_\beta(v_\lambda) (\alpha_{\lambda j})_\beta (\alpha_{\lambda i})_\beta = 0, \quad \sum_{\beta=1}^3 \epsilon_\beta^2(v_\lambda) (\alpha_{\lambda 1})_\beta (\alpha_{\lambda 2})_\beta = 0,$$

$$\sum_{\beta=1}^3 \epsilon_{\beta}(\nu_{\lambda}) (\alpha_{\lambda j})^2 = 1, \quad \sum_{\beta=1}^3 \epsilon_{\beta}(\nu_{\lambda}) (\alpha_{\lambda 1})_{\beta} (\alpha_{\lambda 2})_{\beta} = 0; \quad j=1, 2.$$

Аналогічно можна записати і матричний елемент енергії взаємодії \hat{H}' для вбирання світла

$$\begin{aligned} & (l_1(\nu') (n'_s) (N_{\lambda}) | \hat{H}' | l_0(\nu) (n_s) (N_{\lambda} + 1)) = \\ & = \int \Psi_{l_1(\nu') (n'_s) (N_{\lambda})}^* \hat{H}' \Psi_{l_0(\nu) (n_s) (N_{\lambda} + 1)} d\tau = \\ & = -ie \sqrt{2\pi h \nu_{\lambda} (N_{\lambda} + 1)} \int \varphi_{m\beta}^{* l_1, \nu'}(\vec{r}_{m\beta}, \vec{\alpha}_{\lambda}) \varphi_{m\beta}^{l_0, \nu}(\vec{r}_{m\beta}, \vec{\alpha}_{\lambda}) dr \prod_s M_{n_s n'_s}^{l_1, l_0}. \end{aligned} \quad (1.20)$$

Матричні елементи (1.19) обчислювались аналогічно [12]; при умові, що виконується нерівність $\frac{|\omega_s^{l_0, \nu} - \omega_s^{l_1, \nu'}|}{\omega_s^{l_1, \nu'}} \ll 1$, одержуємо

$$\begin{aligned} M_{n_s n'_s}^{l_0, l_1} &= 0, \quad n'_s \neq n_s \neq n_s \pm 1, \\ M_{n_s n'_s}^{l_0, l_1} &= 1 - \frac{1}{2} (n_s + \frac{1}{2}) (\xi_s^{l_0, \nu'} - \xi_s^{l_1, \nu})^2, \end{aligned} \quad (1.21)$$

$$\begin{aligned} M_{n_s-1, n_s}^{l_0, l_1} &= -\sqrt{\frac{n_s}{2}} (\xi_s^{l_0, \nu'} - \xi_s^{l_1, \nu}), \\ M_{n_s+1, n_s}^{l_0, l_1} &= \sqrt{\frac{n_s+1}{2}} (\xi_s^{l_0, \nu'} - \xi_s^{l_1, \nu}). \end{aligned}$$

2. Вбирання і випромінювання світла

Імовірність переходу із стану $l_1(0) (n_s) (0)$ в стан $l_0(\nu') (n'_s) (1_{\lambda})$, ($\nu' = 0, 1, 2, \dots$) під впливом збурення (1.17) визначається відомою формулою

$$\omega d\Omega = \frac{2\pi}{h} |\hat{H}'|^2 \rho_E d\Omega,$$

де ρ_E — густина кінцевих станів на одиничний інтервал енергії (в нашому випадку [11] $\rho_E dE = \rho(k) dk = \frac{k^2 dk}{(2\pi hc)^3}$, $|k| = hn_j(\nu)$, $n_j(\nu)$ — показник заломлення хвилі поляризації j); $d\Omega$ — елемент тілесного кута, всередині якого поширюється фотон. Частота випроміненого фотона визначається із закону збереження енергії при цьому переході, тобто $U_{l_1(0) (n_s) (0)} = U_{l_0(\nu') (n'_s) (1_{\lambda})}$.

Звідси

$$\nu_{\lambda} = \Omega_a - \omega_{\lambda}^{l_0}, \quad (2.1)$$

де

$$\begin{aligned} h\Omega_a &= E_{m\beta}^{l_1, 0} - E_{m\beta}^{l_0, \nu'} + V_{l_1, 0}(R_0) - V_{l_0, \nu'}(R_0) - \frac{h}{2} \sum_s (\omega_s^{l_1, \nu} - \omega_s^{l_0, \nu'}) - \\ & - \frac{h}{2} \sum_s \omega_s^{l_1, 0} (\xi_s^{l_1, 0})^2 + \frac{h}{2} \sum_s \omega_s^{l_0, \nu'} (\xi_s^{l_0, \nu'})^2 + h \sum_s n_s (\omega_s^{l_1, 0} - \omega_s^{l_0, \nu'}), \end{aligned} \quad (2.2a)$$

$$\omega_{\lambda}^{l_0} = \sum_s \omega_s^{l_0, \nu'} (\bar{n}_s - n_s). \quad (2.2b)$$

Беручи до уваги (1.18) і враховуючи виродження початкового і кінцевого станів системи, вираз для повної імовірності переходу, при якому випромінюється енергія $h\nu_\lambda$, можна записати у вигляді

$$\overline{w_\lambda^r} d\Omega = \sum_j n_j^3 \alpha_j^2 \frac{Q_\lambda^r}{h\nu_\lambda} \cos^2 \theta_j d\Omega, \quad (2.3)$$

де

$$Q_\lambda^r = \frac{e^2 \nu_\lambda^4}{2\pi c^3} |\langle \vec{r} \rangle_{l_1, 0}^{l_2, \nu_\lambda^r}|^2 \sum_{[n_s]} \left| \prod_s M_{n_s, l_s}^{l_1, l_2} \right|^2; \quad (2.4)$$

риска над сумою означає усереднення по всіх початкових станах; сума по $[n_s]$ означає підсумовування по всіх наборах чисел фононів в кінцевому стані, при переході в які випромінюється енергія $h\nu_\lambda$; n_j — показник заломлення для хвилі поляризації j .

Повна енергія, випромінена локалізованим збудженням молекулярного кристала, визначається формулою

$$I_\lambda^r = \frac{8\pi}{3} \bar{n}^3(\nu_\lambda) \bar{\alpha}^2(\nu_\lambda) Q_\lambda^r, \quad \text{Ліо Рокка}$$

де $\bar{n}^3(\nu_\lambda)$, $\bar{\alpha}^2(\nu_\lambda)$ — середні значення n_j^3 , α_j^2 .

Для молекулярних кристалів, які кристалізуються в нижчих сингоніях, цікаво дослідити вплив їх анізотропії на спектри вбирання і випромінювання, зумовлені локалізованими збудженнями. За допомогою (2.3) для двовісних кристалів одержуємо такий вираз для інтенсивності випроміненого світла, поляризованого по осях еліпсоїда Коші [13]

$$I_\lambda^{x_i r} d\Omega = \sum n_{x_i}(\nu_\lambda) Q_\lambda^r \cos^2 \epsilon_{x_i}^{(\beta)} d\Omega, \quad (2.5)$$

де підсумовування проводиться по всіх молекулах, які знаходяться в I_1 -ому збудженому стані; $x_i = \{x, y, z\}$ — осі еліпсоїда; $\cos \epsilon_{x_i}^{(\beta)}$ — напрямні косинуси середньої орієнтації дипольного моменту переходу відносно цих осей для β -молекули елементарної комірки. У випадку, коли молекули кристала утворюють рівні кути з осями еліпсоїда, вираз (2.5) можна записати у вигляді

$$I_\lambda^{x_i r} d\Omega = N_i n_{x_i}(\nu_\lambda) Q_\lambda^r \cos^2 \theta_{x_i} d\Omega, \quad (2.6)$$

звідки легко встановити зв'язок між інтенсивністю поляризованого випромінювання даної частоти з відповідними показниками заломлення кристала

$$\Lambda_1 = \frac{I_\lambda^{x, r}}{I_\lambda^{z, r}} = \frac{n_x(\nu_\lambda) \cos^2 \theta_x}{n_z(\nu_\lambda) \cos^2 \theta_z}, \quad \Lambda_2 = \frac{I_\lambda^{y, r}}{I_\lambda^{z, r}} = \frac{n_y(\nu_\lambda) \cos^2 \theta_y}{n_z(\nu_\lambda) \cos^2 \theta_z}. \quad (2.7)$$

Формули (2.7) дозволяють за експериментальними значеннями $I_\lambda^{x_i r}$ визначити середню орієнтацію дипольного моменту переходу, а при відомій структурі кристала — і орієнтацію дипольного моменту переходу відносно осей молекули.

Треба, звичайно, мати на увазі, що одержані вище формули для інтенсивностей випроміненого світла локалізованими збудженнями виведені в припущенні, що причиною переходів є тільки взаємодія з електромагнітним полем (зокрема — з вакуумом). В дійсності ж при утворенні локалі-

зованих збуджень в кристалі енергія збудженої молекули може перейти в енергію коливань ґратки і без випромінювання світлових квантів. Такі безвипромінювальні переходи можуть зменшити вихід люмінесценції до нуля. Теорія цих переходів у наш час розвинена мало. Але хоч практично використати формули (2.5), (2.6) для визначення інтенсивності випромінювання не можна, за їх допомогою одержуються корисні співвідношення (2.7), які визначають відносні інтенсивності випроміненого світла різної поляризації.

Розглянемо тепер перехід $I_0(0)[n_s](N_\lambda) \rightarrow I_1(v'_z)[n'_s](N_\lambda - 1)$, при якому вбирається енергія

$$\nu'_\lambda = \Omega_b + \omega_\lambda^{l_1}, \quad (2.8)$$

де

$$\begin{aligned} h\Omega_b = E_{m\beta}^{l_1, v'_z} - E_{m\beta} + V_{l_1, v'_z}(R_0) - V_0(R_0) + \frac{h}{2} \sum_s (\omega_s^{l_1, v'_z} - \omega^0) - \\ - \frac{h}{2} \sum_s \omega_s^{l_1, v'_z} (\varepsilon_s^{l_1, v'_z})^2 + h \sum_s n_s (\omega_s^{l_1, v'_z} - \omega^0), \end{aligned} \quad (2.9)$$

$$\omega_\lambda^{l_1} = \sum_s \omega_s^{l_1, v'_z} (n'_s - n_s). \quad (2.9a)$$

Імовірність цього переходу за одиницю часу з вбиранням кванта світла частоти ν'_λ поляризації j запишеться

$$dw_\lambda^{ja} = n_j^3 \alpha_j^2 \frac{\nu_\lambda'^3 e^2}{2\pi\hbar c^3} \overline{N_\lambda} |\vec{r}_{l_1, 0}^{l_1, v'_z}|^2 \sum_{\{n'_s\}} \left| \prod_s M_{n'_s n_s}^{l_1, v'_z} \right|^2 d\Omega. \quad (2.10)$$

Середнє число фотонів даної частоти і поляризації ($\overline{N_\lambda}$) можна виразити через спектральну густину інтенсивності світла $I_0(\nu'_\lambda)$, яке проходить через кристал по напрямку однієї з осей еліпсоїда Коші; тоді

$$w_\lambda^{ja} = \frac{I_0(\nu'_\lambda)}{n_{x_i}(\nu'_\lambda)} \frac{Q_\lambda^a}{h\nu'_\lambda} \cos^2 \theta_{x_i}, \quad (2.11)$$

де

$$Q_\lambda^a = \frac{4\pi^2 e^2 \nu_\lambda'}{\hbar c} |\vec{r}_{l_1, 0}^{l_1, v'_z}|^2 \sum_{\{n'_s\}} \left| \prod_s M_{n'_s n_s}^{l_1, v'_z} \right|^2.$$

Щоб одержати повну енергію $I^{x_i a}$, яка вбирається кристалом за одиницю часу при переході $I_0(0)[n_s](N_\lambda) \rightarrow I_1(v'_z)[n'_s](N_\lambda - 1)$, необхідно помножити (2.11) на енергію фотона $h\nu'_\lambda$ і на число незбуджених молекул кристала (N_{l_1}). Коефіцієнт вбирання світла частоти ν'_λ з напрямом коливань електричного вектора по осі OX_i дорівнюватиме

$$\tau_\lambda^{x_i} = N_{l_1} \frac{Q_\lambda^a}{n_{x_i}(\nu'_\lambda)} \cos^2 \theta_{x_i}. \quad (2.12)$$

Відношення коефіцієнтів вбирання світла, поляризованого по різних осях, одержується з (2.12)

$$\Lambda_1' = \frac{\tau_\lambda^x}{\tau_\lambda^z} = \frac{n_z(\nu'_\lambda) \cos^2 \theta_x}{n_x(\nu'_\lambda) \cos^2 \theta_z}; \quad \Lambda_2' = \frac{\tau_\lambda^y}{\tau_\lambda^z} = \frac{n_z(\nu'_\lambda) \cos^2 \theta_y}{n_y(\nu'_\lambda) \cos^2 \theta_z}. \quad (2.13)$$

Формули (2.13) можуть бути використані для визначення за експериментальними значеннями τ_{x_i} орієнтації дипольного моменту переходу відносно осей еліпсоїда Коші.

Порівнюючи (2.7) і (2.13), знаходимо, що

$$\frac{\Lambda_1}{\Lambda'_1} = \frac{n_x(\nu_\lambda) n_x(\nu'_\lambda)}{n_z(\nu_\lambda) n_z(\nu'_\lambda)}; \quad \frac{\Lambda_2}{\Lambda'_2} = \frac{n_y(\nu_\lambda) n_y(\nu'_\lambda)}{n_z(\nu_\lambda) n_z(\nu'_\lambda)}, \quad (2.14)$$

де $\nu_\lambda, \nu'_\lambda$ — довільні частоти в смугах $\nu'_\tau = 0$ спектра вбирання і випромінювання світла. Ці співвідношення містять в правих частинах тільки показники заломлення кристала і прямо доступні для експериментальної перевірки.

Зв'язок між інтенсивностями ліній (2.1) і (2.8) при $\nu'_\tau = 0$ встановлюється за допомогою співвідношень (2.6) і (2.12)

$$\frac{\tau_{x_i}^2 n_{x_i}(\nu'_\lambda)}{\nu'_\lambda} = \frac{8\pi^3 c^2 N_{l_i}}{h N_{l_i}} \frac{f_{x_i}^a}{n_x(\nu_\lambda) \nu_\lambda^4}. \quad (2.15)$$

ЛІТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Phys. Rev., 37, 1276 (1931). ЖЭТФ, 6, 647 (1936).
2. А. С. Давыдов, ЖЭТФ, 18, 210 (1948); 21, 673 (1951). Изв. АН СССР, серия физ., XIV, 4, 502 (1950), XV, 5, 605 (1951). Памяти Сергея Ивановича Вавилова, Изд-во АН СССР, 210 (1952). Труды ИФ АН УССР, в. 3, 36 (1952).
3. А. С. Давыдов, Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Изд-во АН УССР (1951).
4. H. Winston, Journ. Chem. Phys., 19, 156 (1951).
5. D. Fox, O. Schnepf, Phys. Rev., 96, 1196 (1954).
6. D. Fox, O. Schnepf, Journ. Chem. Phys., 23, 767 (1955).
7. А. И. Ансельм и Н. Н. Порфирьева, ЖЭТФ, 19, 438 (1949).
8. Н. Н. Порфирьева, ЖЭТФ, 19, 692 (1949); 20, 97 (1950).
9. Ш. Ш. Раскин, А. В. Сечкарев, Ф. И. Скрипов, ДАН СССР, 66, 837 (1949).
10. Ф. И. Скрипов, ДАН СССР, 66, 1075 (1949).
11. А. Ф. Лубченко, УФЖ, № 2 (1956).
12. А. С. Давыдов, ЖЭТФ, 24, 197 (1953).
13. К. Шефер, Теоретическая физика, III, ч. II, ГОНТИ (1938).

Институт физики АН УРСР

Надійшла до редакції
25. X 1955 р.

ИЗЛУЧЕНИЕ И ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ, ОБУСЛОВЛЕННОЕ ОБРАЗОВАНИЕМ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ

А. С. Давыдов, А. Ф. Лубченко

Резюме

В работе развивается теория люминесценции и поглощения света молекулярными кристаллами для случая, когда в них образуются локализованные возбуждения.

Волновые функции системы кристалл + поле излучения (при пренебрежении взаимодействием электромагнитного поля и кристалла) выбираются в виде произведения волновых функций гармонических осцилляторов, антисимметризованного произведения волновых функций отдельных молекул, составляющих кристалл, и волновой функции поля излучения в пред-

ставлении вторичного квантования. Вероятность перехода из одного квантового состояния в другое вычислялась по формуле $\omega d\Omega = \frac{2\pi}{h} |\hat{H}'|^2 \rho_E d\Omega$, где ρ_E — плотность конечных состояний на единичный интервал энергии $d\Omega$ — элемент телесного угла. Полученные при этих вычислениях выражения позволили установить простую связь между интенсивностью излучения $I_{\lambda}^{xi r}$ [поглощения ($I_{\lambda}^{xi a}$)] света, поляризованного по осям эллипсоида Коши, показателями преломления по этим осям и квадратами косинусов углов, определяющими среднюю ориентацию дипольного момента перехода относительно этих же осей. Последнее дает возможность определить по экспериментальным значениям $I_{\lambda}^{xi r}$ или $I_{\lambda}^{xi a}$ (при известной структуре кристалла) ориентацию дипольного момента перехода относительно осей молекулы.