СПЕКТРАЛЬНИЙ РОЗПОДІЛ ІНТЕНСИВНОСТІ ВИПРОМІНЮВАННЯ І ВБИРАННЯ СВІТЛА МОЛЕКУЛЯРНИМИ КРИСТАЛАМИ ПРИ УТВОРЕННІ ЛОКАЛІЗОВАНИХ ЗБУДЖЕНЬ

О. С. Давидов, А. Ф. Лубченко

Обчислюється спектральний розподіл інтенсивності в смугах вбирання і випромінювання світла молекулярними кристалами, який відповідає утворенню локалізованих збуджень, а також середній радіаційний час життя локалізованого збудження.

1. Форма смуг вбирання і люмінесценції

Спектри вбирання і випромінювання світла молекулярними кристалами, навіть при низьких температурах, являють собою порівняно широкі смуги. Спектральний розподіл інтенсивності вбирання і люмінесценції в таких смугах зумовлений взаємодією внутрішньомолекулярних збуджень з коливаннями граток.

Щоб вивести формули, які визначають спектральний розподіл інтенсивності в смугах люмінесценції і вбирання (або, як коротко говорять, форму смуг вбирання і люмінесценції), ми скористуємось методом [1], який був розвинений для вільних атомів.

Хвильова функція системи, яка складається з електромагнітного поля і молекулярного кристала, визначається рівнянням Шредінгера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\hat{H}_{\text{кр}} + \hat{H}_{\text{р}} + \hat{H}')\,\Psi, \tag{1.1}$$

де $\hat{H}_{\text{кр}}$, $\hat{H}_{\text{р}}$ і $\hat{H}'$, відповідно, оператори Гамільтона для кристала, електромагнітного поля і їх взаємодії, визначені в роботі [2]. При відсутності взаємодії ($\hat{H}'=0$) власні значення і відповідні їм функції оператора Гамільтона $\hat{H}_{\text{кр}} + \hat{H}_{\text{р}}$ визначаються рівнянням

$$(\hat{H}_{\text{кр}} + \hat{H}_{\text{р}} - U_B)\,\Psi_B = 0. \tag{1.2}$$

Стан B характеризується сукупністю квантових чисел (N_λ), які визначають число фотонів частоти ν_λ відповідної поляризації, електронним l і внутрішньомолекулярним коливним (v_τ) збудженням, а також сукупністю квантових чисел n_s, які визначають число фононів сорту s у гратці, здеформованій внаслідок переходу молекули в збуджений стан. Таким чином, $B = l\,(v_\tau)\,(n_s)\,(N_\lambda)$.

Необхідно відзначити, що хвильова функція Ψ_B описує стан системи тільки наближено, тому що внаслідок взаємодії внутрішньомолекулярного збудження з коливаннями граток система, яким-небудь чином переведена в один із цих станів з енергією U_B, спонтанно переходила б в енергію коливань гратки. Формально ці переходи можна було б врахувати шляхом введення деякої феноменологічної ширини відповідних рівнів енергії кристала. В даній роботі ми будемо цікавитися тільки спектральним розподілом інтенсивності в смугах вбирання і випромінювання, зумовленим ефектом комбінації внутрішньомолекулярних збуджень з коливаннями граток, і не будемо враховувати ефекту неповної стаціонарності відповідних станів. В цьому наближенні ми розкладемо хвильову функцію системи, яка включає взаємодію $\widehat{H}'$, в ряд по хвильових функціях Ψ_B

$$\Psi = \sum_B b_B(t)\,\Psi_B\, e^{-\frac{it}{\hbar}U_B}. \tag{1.3}$$

Тоді коефіцієнти b_B, як відомо, будуть являти собою амплітуди імовірності того, що система в даний момент часу знаходиться в стані B. Підставимо тепер (1.3) в (1.1), помножимо одержаний вираз зліва на $\Psi^*_{B'}$ і проінтегруємо його по всіх змінних системи. Тоді одержимо таку систему рівнянь для амплітуд імовірності:

$$i\hbar\frac{\partial b_B}{\partial t} = \sum_{B'} (B\,|\,\widehat{H}'\,|\,B')\, b_{B'} e^{\frac{it}{\hbar}(U_B - U_{B'})} \tag{1.4}$$

Припустимо, що в момент $t=0$ система знаходиться в стані $B' = A = l_1(0)(n_s)(0)$, тобто фотони відсутні, а молекула знаходиться в $l_1(0)$-збудженому стані (перший чисто електронний збуджений стан); коливання граток визначається сукупністю квантових чисел n_s. Нас буде цікавити імовірність переходу системи в стан $B = l_0(v'_\tau)(n'_s)(1_\lambda)$, при якому є тільки один фотон, а молекула знаходиться в основному електронному стані; внутрішньомолекулярні коливання і коливання гратки характеризуються відповідно сукупністю квантових чисел (v'_τ) і (n'_s).

Враховуючи початкові умови,—при $t=0$ $b_{B'} = \delta_{B'A}$ (1.5), — систему рівнянь (1.4) можна наближено замінити такою системою:

$$\left.\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial b_A}{\partial t} &= \sum_B (A\,|\,\widehat{H}'\,|\,B)\, b_B\, e^{\frac{it}{\hbar}(U_A - U_{B'})} \\ i\hbar\frac{\partial b_B}{\partial t} &= (B\,|\,\widehat{H}'\,|\,A)\, b_A e^{\frac{it}{\hbar}(U_B - U_A)} \end{aligned}\right\}. \tag{1.6}$$

Будемо шукати розв'язок системи рівнянь (1.6) у вигляді $b_A = e^{-\Gamma t}$ (1.6b), тоді одержимо

$$i\hbar\frac{\partial b_B}{\partial t} = (B\,|\,\widehat{H}'\,|\,A)\, e^{\frac{it}{\hbar}(U_B - U_A + i\hbar\Gamma)}, \tag{1.7a}$$

$$-i\hbar\Gamma = \sum_B (A\,|\,\widehat{H}'\,|\,B)\, b_B e^{\frac{it}{\hbar}(U_A - U_B - i\hbar\Gamma)}. \tag{1.7b}$$

Беручи тепер до уваги (1.5), із рівняння (1.7а) знаходимо

$$b_B = (B\,|\,\widehat{H}'\,|\,A)\,\frac{\exp\left[-\frac{it}{\hbar}(U_A - U_B - i\hbar\Gamma\right] - 1}{U_A - U_B - i\hbar\Gamma}. \tag{1.8}$$

Таким чином, імовірність переходу із стану A в стан B як функція часу визначається формулою

$$w_{BA}(t) = |b_B|^2 = |(B|\hat{H}'|A)|^2 \frac{1 + e^{-2\Gamma t} - 2e^{-\Gamma t}\cos(U_A - U_B)t/h}{(U_A - U_B)^2 + h^2\Gamma^2};$$

при $t \to \infty$

$$w_{BA}(\infty) = \frac{|(B|\hat{H}'|A)|^2}{(U_A - U_B)^2 + h^2\Gamma^2}. \tag{1.9}$$

Якщо врахувати тепер, що із даного стану A можливі переходи в усі стани B, які відрізняються один від одного сукупністю квантових чисел n'_s (при одному і тому ж значенні v'_τ), то для одержання формули, що визначає розподіл інтенсивності поляризованого світла в смузі люмінесценції, необхідно (1.9) просумувати по всій сукупності чисел n'_s і статистично усереднити по всіх початкових станах, які відрізняються коливними станами граток, тобто сукупністю чисел n_s. При цьому одержимо

$$w^{jr} = \frac{|\hat{H}'|^2}{h^2} \overline{\sum_{\{n'_s\}}} \left| \prod_s M^{l_1 l_0}_{n'_s n_s} \right|^2 \frac{1}{\left[\nu_\lambda - \Omega_a + \sum_s \omega_s^{l_0, v'_\tau}(n'_s - n_s)\right]^2 + \Gamma^2}, \tag{1.10}$$

де $j = 1, 2$, відповідно до двох напрямків поляризації; $|\hat{H}'|^2 = |(l_0(v'_\tau)\{1_\lambda\} \times$ $\times |\hat{H}'| l_1(0)\{0\})|^2$; Ω_a, $M^{l_1 l_0}_{n'_s n_s}$ визначаються (2.2а) і (1.21) [2].

Використовуючи далі відоме представлення δ-функції

$$\delta(\mu) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\mu x}\,dx$$

і беручи до уваги, що $\int f(\eta)\,\delta(\eta - a)\,d\eta = f(a)$, можемо переписати (1.10) у вигляді [3]

$$w^{jr} = \frac{|\hat{H}'|^2}{\Gamma h^2}\,\mathrm{Re}\int_0^{\infty} \exp\{i\mu(\Omega_a - \nu) - \mu\Gamma + g(\mu)\}\,d\mu, \tag{1.11}$$

де

$$g(\mu) = {}^1/_2 \sum_s (\xi_s^{l_0, v'_\tau} - \xi_s^{l_1, 0})^2 [\bar{n}_s e^{i\mu\omega_s^{l_0, v'_\tau}} + (\bar{n}_s + 1)e^{-i\mu\omega_s^{l_0, v'_\tau}} - (2\bar{n}_s + 1)]. \tag{1.12}$$

При $\xi_s^{l_0, v'_\tau} - \xi_s^{l_1, 0} \neq 0$, що завжди має місце для локалізованих збуджень, функцію $g(\mu)$ можна записати у вигляді

$$g(\mu) = -g + \sum_s (b_s + c_s)\cos\mu\omega_s^{l_0, v'_\tau} + i\sum_s (b_s - c_s)\sin\mu\omega_s^{l_0, v'_\tau},$$

де

$$b_s = \frac{\bar{n}_s}{2}(\xi_s^{l_0, v'_\tau} - \xi_s^{l_1, 0})^2; \qquad c_s = \frac{\bar{n}_s + 1}{2}(\xi_s^{l_0, v'_\tau} - \xi_s^{l_1, 0})^2;$$

$$g = \sum_s (b_s + c_s). \tag{1.13}$$

Користуючись тим, що інтеграл (1.11) істотний тільки при малих значеннях μ, виберемо таке $\mu=\mu_0$, що $\mu\omega^m < 1$ на сегменті $[0\,\mu_0]$ (ω^m — максимальне значення частоти $\omega_s^{l_0, v'_\tau}$) і $\sum_s (b_s + c_s)\cos\mu\omega_s^{l_0, v'_\tau} = a_0(\mu T)\sum_s (b_s + c_s)$, де $|a_0(T)| < 1$ для всіх значень μ в інтервалі $(\mu_0\,\infty)$. Відповідно до цього інтеграл (1.11) запишемо у вигляді суми двох інтегралів

$$\mathrm{Re}\,\frac{e^{-g}}{\Gamma}\int_0^\infty \ldots\, d\mu = \mathrm{Re}\,\frac{e^{-g}}{\Gamma}\int_0^{\mu_0} \ldots\, d\mu + \mathrm{Re}\,\frac{e^{-g}}{\Gamma}\int_{\mu_0}^\infty \ldots\, d\mu. \qquad (1.14)$$

Якщо виконується умова $[1 - a_0(T)]\,g \gg 1$*, (1.15), то другим інтегралом в (1.14) можна знехтувати. Тоді (1.11) перепишеться у вигляді

$$w^{jr} = \frac{|\widehat{H}'|^2}{h^2\Gamma}\,\mathrm{Re}\int_0^{\mu_0} \exp\Big\{i\mu(\Omega_a - \nu) - \mu\Gamma + \sum_s (b_s + c_s)\Big[-\frac{(\mu\omega_s^{l_0, v'_\tau})^2}{2!} + $$

$$+ \frac{(\mu\omega_s^{l_0, v'_\tau})^4}{4!} - \ldots\Big] + i\sum_s (b_s - c_s)\Big[\frac{(\mu\omega_s^{l_0, v'_\tau})}{1!} - \frac{(\mu\omega_s^{l_0, v'_\tau})^3}{3!} + \ldots\Big]\Big\}\, d\mu. \qquad (1.16)$$

Обмежуючись пе шими членами розкладу $\sin\mu\omega_s^{l_0, v'_\tau}$ і $\cos\mu\omega_s^{l_0, v'_\tau}$, одержимо

$$w^{jr} = \frac{|\widehat{H}'|^2}{\Gamma h^2}\,\mathrm{Re}\int_0^\infty \exp\{i\mu(\Omega_a - \nu - A_0) - \mu\Gamma - \mu^2 B_0^2\}\, d\mu,$$

де

$$A_0 = {}^1/_2 \sum_s \omega_s^{l_0, v'_\tau}(\xi_s^{l_0, v'_\tau} - \xi_s^{l_1, 0})^2, \quad B_0^2 = {}^1/_2 \sum_s (\omega_s^{l_0, v'_\tau})^2 (\bar{n}_s + {}^1/_2)(\xi_s^{l_0, v'_\tau} - \xi_s^{l_1, 0})^2.$$

Покладаючи далі $\mu\Gamma = y$, $(\Omega_a - \nu - A_0)/\Gamma = x$, $\zeta_0 = \frac{2B_0}{\Gamma}$, знайдемо

$$w^{jr} = \frac{|\widehat{H}'|^2}{h^2\Gamma^2}\,\psi(x\zeta_0), \qquad (1.17)$$

де

$$\psi(x\zeta) = \frac{1}{\zeta\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^\infty \frac{\exp[-(x-y)^2/\zeta^2]}{1+y^2}\, dy. \qquad (1.18)$$

Таким чином, форма смуги люмінесценції локалізованого збудження співпадає з формою смуги випромінювання вільної молекули, якщо врахувати ефект Допплера [4]; максимум смуги знаходиться у точці $\nu = \Omega_a - A_0$ і, в силу (2.2а) [2], залежить від температури.

---

* Умова (1.15) може бути замінена еквівалентною $\sum_s (\bar{n}_s + {}^1/_2)(\xi_s^{l_0, v'_\tau} - \xi_s^{l_1, 0})^2 \times \left(\frac{\omega_s^{l_0, v'_\tau}}{\omega^m}\right)^2 > 1$; її ми також позначимо через (1.15) і надалі будемо посилатись на неї.

Обчислимо тепер w^{jr}, враховуючи дальші члени розкладу $\sin \mu\omega_s^{l_0, v_\tau'}$, $\cos \mu\omega_s^{l_0, v_\tau'}$; це обчислення має практичне значення тільки при низьких температурах, бо в цьому випадку член $\mu^2 B_0^2$ стає того ж порядку, що і член $\mu^3 C_0 = \frac{\mu^3}{2\cdot 3!} \sum_s (\omega_s^{l_0, v_\tau'})^3 (\xi_s^{l_0, v_\tau'} - \xi_s^{l_1, 0})^2$. Тому для більш точної апроксимації підінтегральної функції необхідно врахувати вищі степені відносно μ, ніж квадратичні.

Враховуючи члени до п'ятого степеня відносно μ у розкладі $g(\mu)$, одержимо

$$w^{jr} = \frac{|\widehat{H}'|^2}{h^2 \Gamma} \operatorname{Re} \int_0^{\mu_0} \exp \{ i\mu (\Omega_a - \nu - A_0) - \mu\Gamma - \mu^2 B_0^2 + iC_0\mu^3 + $$

$$+ D_0 \mu^4 - iE_0 \mu^5 \} \, d\mu.$$

Тут $D_0 = \frac{1}{4!} \sum_s (\omega_s^{l_0, v_\tau'})^4 (\xi_s^{l_0, v_\tau'} - \xi_s^{l_1, 0})^2 (\bar{n}_s + 1/2)$, $E_0 = \frac{1}{2\cdot 5!} \sum_s (\omega_s^{l_0, v_\tau'})^5 \times \times (\xi_s^{l_0, v_\tau'} - \xi_s^{l_1, 0})^2$. Розкладемо далі підінтегральну функцію в ряд, обмежуючись першими членами розкладу; тоді останній вираз перепишеться у вигляді

kio A_0,

$$w^{jr} = \frac{|\widehat{H}'|^2}{\Gamma h^2} \operatorname{Re} \Big[\int_0^{\infty} e^{i\mu\alpha - \mu\Gamma - \mu^2 B_0} \, d\mu + iC_0 \int_0^{\mu_0} \mu^3 e^{i\mu\alpha - \mu\Gamma - \mu^2 B_0^2} \, d\mu + $$

$$+ D_0 \int_0^{\mu_0} \mu^4 e^{i\mu\alpha - \mu\Gamma - \mu^2 B_0^2} \, d\mu - iE_0 \int_0^{\mu_0} \mu^5 e^{i\mu\alpha - \mu\Gamma - \mu^2 B_0^2} \, d\mu \Big], \qquad (1.19)$$

де $\alpha = \Omega_a - \nu - A_0$.

Перший з інтегралів, які стоять у квадратних дужках, можна обчислити безпосередньо; допускаючи, що $\frac{B_0}{\Gamma} \gg 1$, знаходимо

$$i_1 = \operatorname{Re} \int_0^{\infty} e^{i\mu\alpha - \mu\Gamma - \mu^2 B_0^2} \, d\mu = \frac{\sqrt{\pi}}{2B_0} e^{-\frac{\alpha^2}{4B_0^2}}.$$

Для наближеного обчислення останніх інтегралів скористуємося методом перевалу [5—6].

Точки перевалу визначаються, як відомо, із умови екстремуму функції, що стоїть у показнику при експоненті, в нашому випадку із умови $f''(z) = \alpha + i\Gamma + 2B_0^2\Gamma$, де $z = i\mu$. Звідси $z_0 = -\alpha/2B_0^2$.

Розкладемо далі $f(z) = U + iV$ в ряд Тейлора поблизу екстремальної точки

$$f(z) = f(z_0) + \frac{1}{2} f''(z_0)(z_0 - z)^2 + \ldots = f(z_0) + B_0^2 \rho^2 e^{2i\varphi},$$

де $z - z_0 = \rho e^{i\varphi}$, і виберемо шлях інтегрування таким, щоб він проходив через точку перевалу в напрямі, при якому вираз $f''(z)(z_0 - z)^2$ дійсний і від'ємний, тобто в нашому випадку $\varphi = \frac{\pi}{2}$. Цей напрям збігається, як легко показати, з напрямом однієї з асимптот сукупності гіпербол $V=\mathrm{const}$, причому, при даному виборі знака добутку, $U(xy)$ має максимальне значення. Тоді із (1.19) знаходимо

$$i_2=\mathrm{Re}\, iC_0\int\limits_0^{\mu_0}\mu^3 e^{i\mu\alpha-\mu\Gamma-\mu^2B_0^2}d\mu=-C_0e^{f(z_0)}\, z_0^3\frac{\sqrt{\pi}}{B_0}=\frac{\sqrt{\pi}}{2B_0}\frac{C_0\alpha^3}{4B_0^6}e^{-\frac{\alpha^2}{4B_0^2}}.$$

$$i_3=\mathrm{Re}\, D_0\int\limits_0^{\mu_0}\mu^4 e^{i\mu\alpha-\mu\Gamma-\mu^2B_0^2}d\mu=\frac{\sqrt{\pi}}{2B_0}\frac{D_0\alpha^4}{8B_0^8}e^{-\frac{\alpha^2}{4B_0^2}}.$$

$$i_4=\mathrm{Re}\, iE_0\int\limits_0^{\mu_0}\mu^5 e^{i\mu\alpha-\mu\Gamma-\mu^2B_0^2}d\mu=\frac{\sqrt{\pi}}{2B_0}\frac{E_0\alpha^5}{16B_0^{10}}e^{-\frac{\alpha^2}{4B_0^2}}.$$

Таким чином,

$$w^{jr}=\frac{|\widehat{H}'|^2}{2h^2\Gamma}\frac{\sqrt{\pi}}{B_0}\left[1+\frac{C_0\alpha^3}{4B_0^6}+\frac{D_0\alpha^4}{8B_0^8}+\frac{E_0\alpha^5}{16B_0^{10}}\right]e^{-\frac{\alpha^2}{4B_0^2}}. \qquad (1.20)$$

Із цієї формули випливає, що смуга люмінесценції локалізованого збудження асиметрична відносно частоти, яка відповідає максимуму випромінювання, причому в бік менших частот крива спадає більш повільно, ніж у бік великих.

У тому випадку, коли умова (1.15) не виконується і електронний перехід взаємодіє з декількома типами коливань $s_1, s_2\ldots$, причому $\omega_{s_1}^{l_0,v'_\tau}=\omega_1^{l_0,v'_\tau}$, $\omega_{s_2}^{l_0,v'_\tau}=\omega_2^{l_0,v'_\tau}\ldots$, вираз (1.11) можна записати у вигляді

$$w^{jr}=\frac{|\widehat{H}'|^2}{h^2}\mathrm{Re}\frac{e^{-g_{00}}}{\Gamma}\int\limits_0^{\infty}\sum_{\gamma_1\gamma_2\ldots\gamma'_1\gamma'_2\ldots}I_{\gamma_1\gamma_2\ldots\gamma'_1\gamma'_2\ldots}(\mu)\exp\{i\mu(\Omega_a-\nu)-$$
$$-\mu\Gamma+G_0(\mu)\}\,d\mu. \qquad (1.21)$$

Тут

$$I_{\gamma_1\gamma_2\ldots\gamma'_1\gamma'_2\ldots}(\mu)=(\gamma_1!\,\gamma_2!\ldots\gamma'_1!\,\gamma'_2!\ldots)^{-1}b_1^{\gamma_1}b_2^{\gamma_2}\ldots c_1^{\gamma'_1}c_2^{\gamma'_2}\ldots\exp\times$$
$$\times\left[i\mu\sum_i(\gamma_i-\gamma'_i)\,\omega_i^{l_0,v'_\tau}\right],$$

$$b_i^{\gamma_i}=\Big(\sum_{s_i}b_{s_i}\Big)^{\gamma_i};\quad c_i^{\gamma'_i}=\Big(\sum_{s_i}c_{s_i}\Big)^{\gamma'_i};\quad g_{00}=\sum_{s+\mathfrak{r}}(b_s+c_s); \qquad (1.22)$$

$$G_0(\mu)={}^1/_2\sum_{\mathfrak{r}}(\xi_{\mathfrak{r}}^{l_0,v'_\tau}-\xi_{\mathfrak{r}}^{l_1,0})^2\,[\bar{n}_{\mathfrak{r}}\,e^{i\mu\omega_{\mathfrak{r}}^{l_0,v'_\sigma}}+(\bar{n}_{\mathfrak{r}}+1)\,e^{-i\mu\omega_{\mathfrak{r}}^{l_0,v'_\tau}}-(2\bar{n}_{\mathfrak{r}}+1)];$$

сума по $\mathfrak{r}$ включає підсумовування по всіх частотах акустичних віток, з якими взаємодіє електронний перехід. Нехай, далі, ω_a^m — максимальна частота, яка відповідає акустичним коливанням; якщо для всякого μ в сегменті $[0\mu_0]$ $\mu\omega_a^m<1$ і $\sum\limits_{\mathfrak{r}}(b_{\mathfrak{r}}+c_{\mathfrak{r}})\cos\mu\omega_{\mathfrak{r}}^{l_0,v'_\tau}=a_{00}\sum\limits_{\mathfrak{r}}(b_{\mathfrak{r}}+c_{\mathfrak{r}})$, де $|a_{00}|<1$

для всіх значень μ в інтервалі $(\mu_0\ \infty)$, та крім того виконується умова* $[1 - a_{00}(T)]\, G_0 \gg 1$ (1.23), то вираз для імовірності переходу (1.21) запишеться

$$w^{jr} = \frac{|\widehat{H}'|^2}{h^2}\,\mathrm{Re}\,\frac{e^{-g_{00}}}{\Gamma} \sum_{\gamma_1\gamma_2\ldots\gamma_1'\gamma_2'\ldots} \frac{b_1^{\gamma_1} b_2^{\gamma_2} \ldots c_1^{\gamma_1'} c_2^{\gamma_2'}}{\gamma_1!\,\gamma_2!\ldots\gamma_1'!\,\gamma_2'!\ldots} \int\limits_0^{\infty} \exp\Big\{ i\mu\,(\Omega_a - \nu + \\ + \sum_i \omega_i^{l_0, v_\tau'}(\gamma_i - \gamma_i') - A_{00}] - \mu\Gamma - \mu^2 B_{00}^2 \Big\}\, d\mu,$$

де

$$A_{00} = \sum_{\mathfrak{r}} (c_{\mathfrak{r}} - b_{\mathfrak{r}})\,\omega_{\mathfrak{r}}^{l_0, v'_\tau}, \quad B_{00}^2 = {}^1\!/_2 \sum_{\mathfrak{r}} (b_{\mathfrak{r}} + c_{\mathfrak{r}})\,(\omega_{\mathfrak{r}}^{l_0, v'_\tau})^2,$$

$$c_{\mathfrak{r}} = \frac{\bar{n}_{\mathfrak{r}} + 1}{2}\,(\xi_{\mathfrak{r}}^{l_0, v_\tau'} - \xi_{\mathfrak{r}}^{l_1, 0})^2, \quad b_{\mathfrak{r}} = \frac{\bar{n}_{\mathfrak{r}}}{2}\,(\xi_{\mathfrak{r}}^{l_0, v_\tau'} - \xi_{\mathfrak{r}}^{l_1, 0})^2, \quad G_0 = \sum_{\mathfrak{r}} (b_{\mathfrak{r}} + c_{\mathfrak{r}}).$$

Покладаючи в останньому виразі $\mu\Gamma = y$, $\zeta_{00} = \dfrac{2B_{00}}{\Gamma}$, $\Big[\Omega_a - \nu + \sum\limits_i \omega_i^{l_0, v_\tau'} \times$ $\times (\gamma_i - \gamma_i') - A_{00}\Big] \Big/ \Gamma = x(\gamma_i - \gamma_i')$, одержимо

$$w^{jr} = \frac{|\widehat{H}'|^2}{h^2\Gamma^2}\, e^{-g_{00}} \sum_{\gamma_1\gamma_2\ldots\gamma_1'\gamma_2'\ldots} \frac{b_1^{\gamma_1} b_2^{\gamma_2} \ldots c_1^{\gamma_1'} c_2^{\gamma_2'} \ldots}{\gamma_1!\,\gamma_2!\ldots\gamma_1'!\,\gamma_2'!\ldots}\, \psi\,[x(\gamma_i - \gamma_i'),\ \zeta_{00}], \tag{1.24}$$

де

$$\psi\,[x(\gamma_i - \gamma_i'),\ \zeta_{00}] = \frac{1}{\zeta_{00}\sqrt{\pi}} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\,[-(x - y)^2/\zeta_{00}^2]}{1 + y^2}\, dy. \tag{1.25}$$

Таким чином, смуга люмінесценції складається із суми кривих, які мають форму смуг випромінювання газу при врахуванні ефекту Допплера; положення максимуму кожної кривої визначається виразом

$$\nu = \Omega_a - \sum_i \omega_i^{l_0, v_\tau'}\, \Delta\gamma_i - A_{00},$$

де $\Delta\gamma_i = 0,\ \pm 1,\ \pm 2 \ldots,\quad v_\tau' = 0,\ 1,\ 2 \ldots$

Аналогічно попередньому можна показати, що із зниженням температури кожна крива, яка входить до суми, становиться асиметричною відносно прямої, яка проходить через максимум перпендикулярно осі частот, причому в червоний бік крива спадає більш повільно, ніж у фіолетовий.

---

* Умова (1.23) може бути замінена еквівалентною $\sum\limits_{\mathfrak{r}} (\bar{n}_{\mathfrak{r}} + {}^1\!/_2)\left(\xi_{\mathfrak{r}}^{l, v_\tau'} - \xi_{\mathfrak{r}}^{\cdot, 0}\right)^2 \times$ $\times \left(\dfrac{\omega_{\mathfrak{r}}^{l_0, v_\tau'}}{\omega_a^m}\right)^2 > 1$; надалі ми будемо посилатися на неї як на (1.23).

Енергія, яка випромінюється за одиницю часу по напряму $d\Omega$ з заданою поляризацією при переході $l_1(0)[n_s]\{0\} \to l_0(v_\tau)\{n'_s\}\{1_\lambda\}$, може бути записана у вигляді

$$I^{jr}_{l_1 l_0} d\Omega = N\, d\Omega \int w^{jr}(\nu)\, h\nu\rho(k)\, dk, \tag{1.26}$$

де N — число переходів за одиницю часу. З другого боку, та ж енергія дається виразом (див. (2.6) [2])

$$I^{jr}_{l_1 l_0} d\Omega = \sum_\lambda I^{jr}_\lambda d\Omega. \tag{1.27}$$

Прирівнюючи (1.26) до (1.27), одержимо

$$2\Gamma = N. \tag{1.28}$$

Таким чином, енергія, яка випромінюється за одиницю часу в інтервалі частот ν, $\nu + d\nu$ з поляризацією по осях еліпсоїда Коші [7], запишеться

$$I^{x_i r}_{l_1 l_0} d\Omega = N_{l_1, 0} \frac{e^2\nu^4 n_{x_i}(\nu)}{2\pi^2 c^3} \left| \overrightarrow{(r)}^{l_0, v'_\tau}_{l_1, 0} \right|^2 \cos^2\theta_{x_i} d\nu\, d\Omega\, \mathrm{Re} \int\limits_0^\infty e^{i\mu(\Omega_a - \nu) - \mu\Gamma + g(\mu)} d\mu.$$

Використовуючи тепер (2.11), (2.15) [2] і (1.28), можна записати вираз для енергії, яка вбирається кристалом за одиницю часу в інтервалі частот $\nu, \nu + d\nu$ з поляризацією по осях еліпсоїда Коші при утворенні локалізованих збуджень

$$I^{x_i a}_{l_1 l_0} = N_{l_0, 0} \frac{4\pi e^2 \nu}{hc n_{x_i}(\nu)} I_0(\nu) \cos^2\theta_{x_i} \left| \overrightarrow{(r)}^{l_1, v'_\tau}_{l_0, 0} \right|^2 \mathrm{Re} \int\limits_0^\infty e^{i\mu(\nu - \Omega_b) - \mu\Gamma + g_1(\mu)} d\mu, \tag{1.29}$$

де

$$g_1(\mu) = \frac{1}{2} \sum_s \left(\xi^{l_1, v'_\tau}_s\right)^2 \left[\bar{n}_s e^{i\mu\omega_s^{l_1, v'_\tau}} + (\bar{n}_s + 1)\, e^{-i\mu\omega_s^{l_1, v'_\tau}} - (2\bar{n}_s + 1)\right];$$

$N_{l_0, 0}$ — число незбуджених молекул кристала; Ω_b визначається (2.9а) [2]. Коефіцієнт вбирання світла молекулярним кристалом при утворенні в ньому локалізованих збуджень визначається із (1.29).

$$\tau^{x_i}_{l_0, 0; l_1, v'_\tau} = N_{l_0, 0} \frac{4\pi e^2 \nu}{hc n_{x_i}(\nu)} \left| \overrightarrow{(r)}^{l_1, v'_\tau}_{l_0, 0} \right|^2 \cos^2\theta_{x_i}\, \mathrm{Re} \int\limits_0^\infty e^{i\mu(\nu - \Omega_b) - \mu\Gamma + g_1(\mu)} d\mu. \tag{1.30}$$

Таким чином, форма смуги вбирання визначається інтегралом

$$S(\nu) = \mathrm{Re} \int\limits_0^\infty \exp\{i\mu(\nu - \Omega_b) - \mu\Gamma + g_1(\mu)\} d\mu, \tag{1.31}$$

який можна дослідити аналогічно попередньому. При цьому:

1. Якщо виконується умова (1.15) (при заміні в останній $\omega_s^{l_0, v'_\tau}$ на $\omega_s^{l_1, v'_\tau}$) і якщо врахувати тільки квадратичні члени відносно μ в розкладі $g_1(\mu)$, то

$$S(\nu) = \frac{1}{\Gamma} \psi(\lambda\zeta_1), \tag{1.32}$$

де $\psi(\alpha\zeta_1)$ визначається (1.25); $\zeta_1 = \frac{2B_1}{\Gamma}$; $x = (\nu - \Omega_b - A_1)/\Gamma$; $y = \mu\Gamma$; $A_1 = \frac{1}{2}\sum_s \omega_s^{l_1, v'_\tau}\left(\xi_s^{l_1, v'_\tau}\right)^2$ $B_1^2 = \frac{1}{2}\sum_s \left(\omega_s^{l_1, v'_\tau}\right)^2\left(\xi_s^{l_1, v'_\tau}\right)^2\left(\bar{n}_s + \frac{1}{2}\right)$. Функція $\psi(x\zeta)$ має максимум у точці $x=0$, тобто у випадку вбирання при $\nu = \Omega_b + A_1$; при цьому, оскільки Ω_b залежить від температури, положення максимуму кривої змінюється із зміною температури.

При $\zeta_i \gg 1$ $(i=0, 1)$ смуги вбирання і випромінювання мають форму кривих Гаусса; півширина смуг визначається формулою

$$\Delta\Omega_i = \sqrt{2\ln 2\sum_s \left(\omega_s^{l_i, v'_\tau}\right)^2\left(\bar{n}_s + \frac{1}{2}\right)(\xi_s^{l_0, \alpha} - \xi_s^{l_1, \beta})^2}, \tag{1.33}$$

де $i=0, 1$, $\beta=0$, v'_τ; $\alpha = v'_\tau, 0$, — відповідно, для випромінювання і вбирання. При $h\omega_s^{l_i, v'_\tau} \ll kT$, коли $\bar{n}_s + \frac{1}{2} \sim kT/h\omega_s^{l_i, v'_\tau}$,

$$\Delta\Omega_i = \sqrt{\frac{4\ln 2}{h} kTA_i}.$$

Враховуючи члени до четвертого степеня відносно μ в розкладі $g_1(\mu')$, одержимо

$$S(\nu) = \frac{\sqrt{\pi}}{2B_1}\left[1 + \frac{C_1\alpha^3}{4B_1^6} + \frac{D_1\alpha^4}{8B_1^8} + \frac{E_1\alpha^5}{16B_1^{10}}\right]e^{-\frac{\alpha^2}{4B_1^2}},$$

де

$$\alpha = \nu - \Omega_b - A_1; \quad C_1 = \frac{1}{2\cdot 3!}\sum_s\left(\omega_s^{l_1, v'_\tau}\right)^3\left(\xi_s^{l_1, v'_\tau}\right)^2;$$

$$D_1 = \frac{1}{4!}\sum_s\left(\omega_s^{l_1, v'_\tau}\right)^4\left(\bar{n}_s + \frac{1}{2}\right)\left(\xi_s^{l_1, v'_\tau}\right)^2; \quad E_1 = \frac{1}{2\cdot 5!}\sum_s\left(\omega_s^{l_1, v'_\tau}\right)^5\left(\xi_s^{l_1, v'_\tau}\right)^2.$$

Таким чином, смуга вбирання асиметрична відносно частоти, яка відповідає максимуму вбирання; в бік менших частот коефіцієнт вбирання зменшується швидше, ніж в бік більших.

2. Якщо умова (1.15) не виконується і електронний перехід взаємодіє з декількома типами коливань $s_1, s_2 \ldots$, причому $\omega_{s_1}^{l_1, v'_\tau} = \omega_1^{l_1, v'_\tau}$, $\omega_{s_2}^{l_1, v'_\tau} = \omega_2^{l_1, v'_\tau} \ldots$, то інтеграл (1.31) можна записати у вигляді

$$S(\nu) = e^{-g_{11}}\mathrm{Re}\int_0^\infty \sum_{\gamma_1\gamma_2\ldots\gamma'_1\gamma'_2\ldots} I'_{\gamma_1\gamma_2\ldots\gamma'_1\gamma'_2\ldots}(\mu)\exp\{i\mu(\nu - \Omega_b) - \mu\Gamma + G_1(\mu)\}\,d\mu, \tag{1.34}$$

де $I'_{\gamma_1\gamma_2\ldots\gamma'_1\gamma'_2\ldots}(\mu)$, $b_i'^{\gamma_i}$, $c_i'^{\gamma'_i}$, $G_1(\mu)$, g_{11} визначаються (1.22), якщо в останньому замінити l_0 на l_1. При умові, що виконується нерівність (1.23) (з врахуванням заміни l_0 на l_1), вираз (1.34) запишеться

$$S(\nu) = e^{-g_{11}}\mathrm{Re}\sum_{\gamma_1\gamma_2\ldots\gamma'_1\gamma'_2\ldots}\frac{b_1'^{\gamma_1}b_2'^{\gamma_2}\ldots c_1'^{\gamma'_1}c_2'^{\gamma'_2}\ldots}{\gamma_1!\,\gamma_2!\ldots\gamma'_1!\,\gamma'_2!\ldots}\exp\left\{i\mu\left[\nu - \Omega_b + \sum_i \omega_i^{l_1, v'_\tau}(\gamma_i - \gamma'_i) - A_{11}\right] - \mu\Gamma - \mu^2 B_{11}^2\right\}d\mu.$$

Тут

$$A_{11}=\sum_{\mathfrak{r}}(c'_{\mathfrak{r}}-b'_{\mathfrak{r}})\,\omega_{\mathfrak{r}}^{l_1,v'_\tau};\quad B_{11}^2=\sum_{\mathfrak{r}}(b'_{\mathfrak{r}}+c'_{\mathfrak{r}})\left(\omega_{\mathfrak{r}}^{l_1,v'_\tau}\right)^2.$$

Покладаючи тепер

$$\frac{2B_{11}}{\Gamma}=\zeta_{11},\quad \mu\Gamma=y,\ \left[\nu-\Omega_b-A_{11}+\sum_i\omega_i^{l_1,v'_\tau}(\gamma_i-\gamma'_i)\right]\Big/\,\Gamma=x(\gamma_i-\gamma'_i),$$

знайдемо

$$S(\nu)=\frac{e^{-g_{11}}}{\Gamma}\sum_{\gamma_1\gamma_2\ldots\gamma'_1\gamma'_2\ldots}\frac{b_1'^{\gamma_1}b_2'^{\gamma_2}\ldots c_1'^{\gamma'_1}c_2'^{\gamma'_2}\ldots}{\gamma_1!\,\gamma_2!\ldots\gamma'_1!\,\gamma'_2!\ldots}\,\psi\left[x(\gamma_i-\gamma'_i),\zeta_{11}\right],$$

звідки випливає, що смуга вбирання локалізованого збудження складається з суми кривих, які мають форму кривих випромінювання вільної молекули при врахуванні ефекту Допплера; положення максимумів кривих визначається формулою

$$\nu=\Omega_b+A_{11}-\sum_i\omega_i^{l_1,v'_\tau}(\gamma_i-\gamma'_i),$$

де $\gamma_i-\gamma'_i=0,\ \pm1,\ \pm2\ldots$.

Враховуючи вищі степені розкладу $G(\mu)$ відносно μ, ніж квадратичні (це істотно при зниженні температури), легко показати, що кожна крива, яка входить до суми, асиметрична відносно прямої, що проходить через максимум перпендикулярно осі частот, причому в червоний бік спектра крива спадає швидше, ніж у фіолетовий.

Одержані співвідношення дозволяють зробити такі якісні висновки щодо спектрів вбирання і випромінювання локалізованих збуджень молекулярних кристалів.

1. Форма смуг вбирання і люмінесценції визначається величиною зміщень молекул кристала від положень рівноваги при переході його з одного квантового стану в інший, а також температурою. Якщо перехід супроводжується значним зміщенням молекул від положень рівноваги $\left(\right.$виконується умова (1.15) і $\left.\zeta_i=\frac{2B_i}{\Gamma}\gg1\right)$, смуги вбирання і випромінювання мають форму гауссової кривої помилок; півширина смуг і їх температурна залежність визначаються формулою (1.33). Коли умова $\frac{2B_i}{\Gamma}\gg1$ не виконується, смуги вбирання і випромінювання мають форму кривих випромінювання вільної молекули, якщо врахувати ефект Допплера. При низьких температурах, коли величини B_i $(i=0,1)$ стають того ж порядку, що і C_i $(i=0,1)$, з'являється асиметрія смуг відносно прямої, яка проходить через максимум перпендикулярно осі частот.

2. При низьких температурах, коли умова (1.15) не виконується, смуги вбирання і випромінювання являють собою систему ліній, подібних до ліній атомних спектрів; півширина кожної з них дорівнює 2Γ. Взаємодія з акустичними коливаннями приводить до розширення кожної з цих ліній, так що форма їх буде визначатися функцією $\psi(x\zeta)$, а півширина — величиною $\frac{2B_i}{\Gamma}$ $(i=00,\ 11)$.

На закінчення відмітимо ще раз, що одержані вище співвідношення, які стосуються питань люмінесценції, лишаються справедливими тільки при умові, що імовірність безвипромінювальних переходів мала, так що нею можна знехтувати. Крім того, оскільки при обчисленні інтенсивності випромінювання реабсорбція не враховувалась, то всі висновки, які відносяться до люмінесценції, повинні виконуватись тільки для досить тонких монокристалів; в той же час кристали повинні бути настільки товстими, щоб у них не проявлявся вплив поверхні [8].

2. Обчислення середнього радіаційного часу життя локалізованого збудженння

Використовуючи рівняння (1.7), легко обчислити значення Γ, яке, згідно з (1.6b), являє собою величину, обернену часу життя локалізованого збудження відносно висвітлювання.

Для обчислення Γ підставимо (1.8) в (1.7b); при цьому одержимо

$$-i\Gamma=\sum_{\{n'_s\}\{\lambda\}}\frac{|\widehat{H}'|^2}{h^2}\prod_s\left|M^{l_1 l_0}_{n'_s n_s}\right|^2\frac{\exp\left\{it\left[\Omega_a-\sum_s\omega_s^{l_0,v'_\tau}(n_s-n'_s)-\nu_\lambda\right]-\Gamma t\right\}-1}{\left[\nu_\lambda-\Omega_a+\sum_s\omega_s^{l_0,v'_\tau}(n'_s-n_s)\right]+i\Gamma}. \tag{2.1}$$

Користуючись, далі, властивостями δ-функції, запишемо (2.1) у вигляді

$$i\Gamma=\sum_{\{\lambda\}}\frac{|\widehat{H}'|^2}{h^2}\int_{-\infty}^{\infty}d\eta\,\frac{\exp(\Omega_a-\nu_\lambda+\eta)-1}{(\Omega_a-\nu_\lambda+\eta)-i\Gamma}\int_{-\infty}^{\infty}e^{i\mu\eta+w(\mu)}\,d\mu,$$

де

$$w(\mu)=\frac{1}{2}\sum_s\left[(\overline{n}_s+1)\,e^{i\mu\omega_s^{l_0,v'_\tau}}+\overline{n}_s e^{-i\mu\omega_s^{l_0,v'_\tau}}-(2\overline{n}_s+1)\right]\left(\xi_s^{l_0,v'_\tau}-\xi_s^{l_1,0}\right)^2.$$

Звідси, якщо виконується умова (1.15), при врахуванні тільки квадратичних членів відносно μ в розкладі $w(\mu)$, вираз для Γ можна записати

$$\Gamma=-i\sum_{\{\lambda\}}\frac{|\widehat{H}'|^2}{2\pi h^2}\int_{-\infty}^{\infty}d\eta\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\exp\{it(\Omega_a-\nu_\lambda+\eta)+\Gamma t\}-1}{(\Omega_b-\nu_\lambda+\eta)-i\Gamma}\,e^{i\mu\eta+i\mu A_0-\mu^2B_0^2}\,d\mu.$$

Виконуючи інтегрування по μ, одержимо

$$\Gamma=-i\sum_{\{\lambda\}}\frac{|\widehat{H}'|^2}{\sqrt{\pi}h^2}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\exp[it(\Omega_a-\nu_\lambda+2B_0x-A_0)-\Gamma t]-1}{(\Omega_a-\nu_\lambda+2B_0x-A_0)-i\Gamma}\,e^{-x^2}\,dx,$$

де $x=\dfrac{\eta+A_0}{2B_0}$.

Якщо в останньому виразі взяти суму по λ і одержаний вираз проінтегрувати по dx, то одержимо

$$\Gamma=\frac{\pi}{h^2}\left[\rho_{\text{вак}}(\Omega_b-A_0)+\frac{6B_0^2}{(2\pi c)^3}\right]\sum_{j=1}\int\overline{n_j^3}\,|\widehat{H}'(\Omega_a-A_0)|^2\,d\Omega. \tag{2.2}$$

Тут $\overline{n_j^3}$ — середнє значення показника заломлення $n_j(\Omega_a-A_0+2B_0x)$ $\rho_{\text{вак}}(\nu)\,d\nu=\dfrac{\nu^2\,d\nu}{(2\pi c)^3}$.

З (2.2) легко визначити температурну залежність величини Γ. Дійсно, оскільки A_0 практично не залежить від температури, то, нехтуючи різницею $\omega_s^{l_1,0} - \omega_s^{l_0, v'_\tau}$, знайдемо

$$\Gamma = C_1 + C_2 \sum_s \left(\omega_s^{l_0, v'_\tau}\right)^2 \left[\frac{1}{\exp\left(\frac{h\omega_s^{l_0, v'_\tau}}{kT}\right) - 1} + \frac{1}{2}\right], \tag{2.3}$$

де величини C_1 і C_2 практично не залежать від температури. При високих температурах, коли $h\omega_s^{l_0, v'_\tau} \ll kT$, (2.3) можна записати у вигляді

$$\Gamma = C_1'' + C_2''T.$$

При низьких температурах, коли умова (1.15) не виконується, вираз для Γ може бути записаний у вигляді

$$\Gamma = -ie^{-w} \sum_{\{\prime\}} \frac{|\widehat{H}'|^2}{2\pi h^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\gamma_1\gamma_2 \ldots \gamma_1' \gamma_2' \ldots} I''_{\gamma_1\gamma_2 \ldots \gamma_1' \gamma_2' \ldots}(\mu) \times$$

$$\times \frac{\exp\{it(\Omega_a - \nu_\lambda + \eta) + \Gamma t\} - 1}{(\Omega_a - \nu_\lambda + \eta) - i\Gamma} \exp\{i\mu\eta + w'(\mu)\}\, d\mu, \tag{2.4}$$

де

$$I''_{\gamma_1\gamma_2 \ldots \gamma_1'\gamma_2' \ldots}(\mu) = (\gamma_1!\,\gamma_2! \ldots \gamma_1'!\gamma_2'! \ldots)^{-1} \left(\sum_{s_1} c_{s_1} e^{i\mu\omega_{s_\lambda}^{l_0, v'_\tau}}\right)^{\gamma_1} \ldots \times$$

$$\times \left(\sum_{s_1} b_{s_1} e^{-i\mu\omega_{s_1}^{l_0, v'_\tau}}\right)^{\gamma_1'} \ldots; \quad w'(\mu) = \frac{1}{2} \sum_{\mathfrak{r}} \Big[(\overline{n}_{\mathfrak{r}} + 1)\, e^{i\mu\omega_{\mathfrak{r}}^{l_0, v'_\tau}} + \overline{n}_{\mathfrak{r}}\, e^{-i\mu\omega_{\mathfrak{r}}^{l_0, v'_\tau}} -$$

$$- (2\overline{n}_{\mathfrak{r}} + 1)\Big] \left(\xi_{\mathfrak{r}}^{l_0, v'_\tau} - \xi_{\mathfrak{r}}^{l_1, 0}\right)^2; \quad w = \sum_{s \neq \mathfrak{r}} (b_s + c_s);$$ сума по $\mathfrak{r}$ включає підсумовування по всіх частотах акустичних віток, з якими взаємодіє перехід; $\omega_{s_1}^{l_0, v'_\tau}$, $\omega_{s_2}^{l_0, v'_\tau}$ — частоти оптичних віток. Якщо перехід супроводжується взаємодією з оптичними коливаннями типу s_1, s_2 і $\omega_{s_1}^{l_0, v'_\tau} = \omega_1^{l_0, v'_\tau}$, $\omega_{s_2}^{l_0, v'_\tau} = \omega_2^{l_0, v'_\tau}$, то

$$I''_{\gamma_1\gamma_2 \ldots \gamma_1'\gamma_2' \ldots}(\mu) = (\gamma_1!\,\gamma_2! \ldots \gamma_1'!\,\gamma_2'! \ldots)^{-1} \prod_j c_j^{\gamma_j} b_j^{\gamma_j'} e^{i\omega_j^{l_0, v'_\tau}(\gamma_j - \gamma_j')},$$

де $c_j^{\gamma_j} = \left(\sum_{s_j} c_{s_j}\right)^{\gamma_j}$, $b_j^{\gamma_j'} = \left(\sum_{s_j} b_{s_j}\right)^{\gamma_j'}$, і вираз (2.4) запишеться

$$\Gamma = -ie^{-w} \sum_{\{\lambda\}\ \gamma_1\gamma_2 \ldots \gamma_1' \gamma_2' \ldots} \frac{|\widehat{H}'|^2}{2\pi h^2} \frac{c_1^{\gamma_1} c_2^{\gamma_2} \ldots b_1^{\gamma_1'} b_2^{\gamma_2'} \ldots}{\gamma_1!\,\gamma_2! \ldots \gamma_1'!\,\gamma_2'! \ldots} \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{it(\Omega_a - \nu + \eta) - \Gamma t} - 1}{(\Omega_a - \nu + \eta) - i\Gamma} \times$$

$$\times \exp\left\{i\mu\left(\eta + \sum_i \omega_i^{l_0, v'_\tau}(\gamma_i - \gamma_i')\right) + w'(\mu)\right\} d\mu.$$

Припустимо, далі, що умова (1.23) виконується. Тоді

$$\Gamma = -ie^{-w} \sum_{\{\lambda\}} \sum_{\gamma_1\gamma_2 \dots \gamma_1' \gamma_2' \dots} \frac{|\widehat{H}'|^2}{2\pi h^2} \frac{c_1^{\gamma_1} c_2^{\gamma_2} \dots b_1^{\gamma_1'} b_2^{\gamma_2'} \dots}{\gamma_1! \, \gamma_2! \dots \gamma_1'! \, \gamma_2'! \dots} \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\{it(\Omega_a - \nu_\lambda + \eta) - \Gamma t\} - 1}{(\Omega_a - \nu_\lambda + \eta) - i\Gamma} \exp\{i\mu(l - A_{00}) - \mu 2B_{00}^2\} \, d\mu,$$

де $l = \eta + \sum\limits_i \omega_i^{l_0, v_\tau'} (\gamma_i - \gamma_i')$.

Виконуючи в цьому виразі послідовно інтегрування по μ, λ і η, одержимо

$$\Gamma = \frac{\pi}{h^2} e^{-w} \sum_{\gamma_1\gamma_2 \dots \gamma_1' \gamma_2' \dots} \frac{c_1^{\gamma_1} c_2^{\gamma_2} \dots b_1^{\gamma_1'} b_2^{\gamma_2'}}{\gamma_1! \, \gamma_2! \dots \gamma_1'! \, \gamma_2'! \dots} \Big\{ \rho_{\text{вак}} \Big[\Omega_a + \sum_i \omega_i^{l_0, v_\tau'} (\gamma_i' - \gamma_i) -$$

$$- A_{00} \Big] + \frac{6B_{00}^2}{(2\pi c)^3} \Big\} \sum_{j=1}^{2} \int \overline{n_j^3} \, |\widehat{H}' \Big[\Omega_a + \sum_i \omega_i^{l_0, v_\tau'} (\gamma_i' - \gamma_i) - A_{00} \Big]|^2 \, d\Omega, \quad (2.5)$$

де $\overline{n_j^3}$ — середнє значення показника заломлення $n_j^3 (\Omega_a + \sum\limits_i \omega_i^{l_0, v_\tau'} (\gamma_i - \gamma_i') -$
$- A_{00} + 2B_{00} x)$.

Температурна залежність середнього радіаційного часу життя збудженого стану, як це випливає з (2.5), визначається формулою

$$\Gamma = \Big[C_1 + C_2 \sum_s \Big(\overline{n_s} + \frac{1}{2} \Big) \exp \Big[\sum_s \Big(\overline{n_s} + \frac{1}{2} \Big) \Big(\xi_s^{l_0, v_\tau'} - \xi_s^{l, 0} \Big)^2 \Big] \Big].$$

Якщо $h\omega_s^{l_0, v_\tau'} \ll kT$, то

$$\Gamma = C_1' e^{-LT} (1 + C_2' T),$$

де C_1, C_2, C_1', C_2' і L — додатні величини, практично незалежні від температури.

ЛІТЕРАТУРА

1. V. Weisskopf und E. Wigner, Zs. Phys., **65**, 18 (1930); **63**, 54 (1930).
2. О. С. Давидов, А. Ф. Лубченко, УФЖ (див. цей номер).
3. А. С. Давыдов, ЖЭТФ. **24**, 197 (1953).
4. М. Борн, Оптика, ДНТВУ, Х. (1937).
5. В. И. Смирнов, Курс высшей математики, Гостехиздат, т. **3**, ч. 2 (1951).
6. Р. Курант и Д. Гильберт, Методы математической физики, Гостехиздат (1951).
7. К. Шефер, Теоретическая физика, 3, ч. 2, ГОНТИ (1938).
8. В. М. Агранович, А. С. Давыдов, ЖЭТФ, **21**, 677 (1951).

Інститут фізики АН УРСР

Надійшла до редакції
25.X 1955 р.

СПЕКТРАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА МОЛЕКУЛЯРНЫМИ КРИСТАЛЛАМИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ

А. С. Давыдов, А. Ф. Лубченко

Резюме

Задачей настоящей работы являлось изучение спектрального распределения интенсивности излучения и поглощения света молекулярными кристаллами при образовании локализованных возбуждений, а также вы-

числение среднего радиационного времени жизни локализованного возбуждения. В основу расчета положен метод Вейскопфа—Вигнера [1]; безизлучательные переходы не учитываются.

В работе показано, что форма полос излучения и поглощения света молекулярными кристаллами при образовании в них локализованных возбуждений зависит от температуры. При высоких температурах, когда выполняется условие (1.15) и $\zeta_i = \frac{2B_i}{\Gamma} \gg 1$ (см. укр. текст), полосы поглощения и излучения имеют форму гауссовой кривой ошибок; полуширина их определяется выражением

$$\Delta\Omega_i = C_i \sqrt{\sum_s \left(\frac{1}{\exp \frac{h\omega_s^{l_i, v'_\tau}}{kT} - 1} + \frac{1}{2} \right)},$$

где h — постоянная Планка, деленная на 2π; k — постоянная Больцмана, ω_{si}^{l, v'_τ} — частоты колебаний молекул кристалла, когда возбужденная молекула находится в состоянии l_i, v'_τ (s нумерует ветви колебаний и значения волнового вектора в пределах ветви); C_i — не зависящие от температуры величины, разные для поглощения и излучения; $i=0, 1$ — соответственно для излучения и поглощения. Если условие $\frac{2B_i}{\Gamma} \gg 1$ не выполняется, полосы излучения и поглощения имеют форму кривых излучения свободной молекулы при учете эффекта Допплера.

С понижением температуры появляется асимметрия полос относительно прямой, проходящей через максимум полосы перпендикулярно оси частот, причем кривая поглощения убывает в красную сторону спектра быстрее, чем в фиолетовую; кривая люминесценции имеет обратный ход.

При низких температурах, когда условие (1.15) не выполняется, полосы поглощения и излучения представляют собой систему линий, подобных линиям атомных спектров; полуширина их равняется Γ. Взаимодействие с акустическими колебаниями может привести к расширению каждой из этих линий, так что их форма будет определяться функцией $\psi(x\zeta)$, а полуширина — величиной $\frac{2B_i}{\Gamma}$ ($i=00,11$).

Вычислением показано, что Γ—величина, обратная среднему времени жизни локализованного возбуждения по отношению к высвечиванию,—зависит от природы кристалла и температуры, причем при высоких температурах, когда выполняется условие (1.15) и $h\omega_s^{l_0, v'_\tau} \ll kT$, $\Gamma = C''_1 + C''_2 T$, где C''_1 и C''_2 практически не зависят от температуры.

При низких температурах, когда (1.15) не выполняется, изменение Γ с температурой определяется выражением

$$\Gamma = \left[C_1 + C_2 \sum_s \left(\overline{n}_s + \frac{1}{2} \right) \exp \left\{ C_3 \sum_s \left(\overline{n}_s + \frac{1}{2} \right) \right\} \right],$$

где $\overline{n}_s$ — среднее планковское; C_1, C_2, C_3 — положительные величины, практически не зависящие от температуры.