
**СОВРЕМЕННЫЕ
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ
ПРОБЛЕМЫ**

*Серия выпускается
под общим руководством*

**РЕДАКЦИОННОГО СОВЕТА
МОСКОВСКОГО
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА**

В. М. АГРАНОВИЧ, М. Д. ГАЛАНИН

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ
ЭЛЕКТРОННОГО
ВОЗБУЖДЕНИЯ
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ
СРЕДАХ



МОСКВА «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1978

Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. В. М. Агранович и М. Д. Галанин, Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», 1978 г.

Настоящая монография является первой в мировой литературе книгой, посвященной последовательному изложению основных результатов теоретических исследований переноса энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. Особенности переноса энергии в аморфных и кристаллических средах рассматриваются в тесной связи с их оптическими свойствами и, в частности, в связи с влиянием переноса энергии на характеристики люминесценции. Обсуждаются различные механизмы переноса энергии (резонансная передача возбуждений, экситоны, лучистый перенос), а также особенности переноса энергии при высоких уровнях возбуждения. Широко известна та важная роль, которую играет перенос энергии электронного возбуждения при анализе многочисленных оптических, фотоэлектрических, радиационных и других свойств кристаллов, растворов, биологических объектов и т. д.

Книга рассчитана на научных работников (физиков, химиков, биологов), сталкивающихся в своих исследованиях с проблемами переноса энергии электронного возбуждения, а также аспирантов и студентов старших курсов этих же специальностей.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	8
Введение	11

Г л а в а I

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АКТ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ

§ 1. Приближение двухуровневой системы	21
§ 2. Диполь-дипольное взаимодействие	26
§ 3. Переходы в квазинепрерывном спектре. Теория Ферстера	28
§ 4. Влияние поляризуемости среды	31
§ 5. Диполь-квадрупольное и обменное взаимодействия	34

Г л а в а II

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В РАСТВОРАХ

§ 1. Диполь-дипольный перенос в жестких растворах	37
§ 2. Диполь-дипольный перенос энергии в жидких растворах	53

Г л а в а III

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА СКОРОСТЬ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ И СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

§ 1. Введение. Метод действующего поля	67
§ 2. Диэлектрическая проницаемость кубических кристаллов	72
§ 3. Действующее поле и диэлектрическая проницаемость анизотропных кристаллов	77
§ 4. Диэлектрическая проницаемость смешанных кристаллических растворов и поляризация полос примесного поглощения	80
§ 5. Энергия резонансного взаимодействия молекул примеси друг с другом	87
§ 6. Об учете высших мультиполей в методе действующего поля	91
§ 7. Заключительные замечания	94

Г л а в а IV

ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

§ 1. Введение. Гамильтониан кристалла в представлении вторичного квантования. Процессы слияния и деления молекулярных возбуждений	96
---	----

§ 2.	Экситон-фононное взаимодействие. Когерентные и некогерентные («локализованные») экситоны	106
§ 3.	Механические и кулоновские экситоны при учете смешивания молекулярных конфигураций. Некоторые тождества	116
§ 4.	Колебательные экситоны. Бифононы	122
§ 5.	Коллективные свойства системы долгоживущих колебательных экситонов	128
§ 6.	Электронные биекситоны Френкеля	131
§ 7.	Теория резонансного взаимодействия молекул примеси. Механизм виртуальных экситонов и виртуальных фононов	136
§ 8.	Дипольный момент перехода, определяющий интенсивность поглощения света примесью	149
§ 9.	Спектры поглощения и люминесценции примесного центра	151
§ 10.	Вероятность переноса энергии электронного возбуждения от донора к акцептору и роль корреляций смещений атомов, их окружающих. Горячий перенос	162
§ 11.	Поляритоны, длинноволновый край экситонных полос поглощения и поляритонный механизм экситонной люминесценции	168
§ 12.	Стохастическая модель экситон-фононного взаимодействия в молекулярных кристаллах	184

Глава V

ТЕОРИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ СКОРОСТЬ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ЭКСИТОНАМИ

§ 1.	Введение	189
§ 2.	Общее выражение для коэффициента диффузии экситонов малого радиуса	191
§ 3.	Подвижность некогерентных («локализованных») экситонов	195
§ 4.	Длина свободного пробега и коэффициент диффузии когерентных экситонов	202
§ 5.	Рассеяние когерентных экситонов на примесях и дефектах кристаллической структуры	210
§ 6.	Захват экситонов примесными молекулами	216
§ 7.	Диффузия экситонов в стохастической модели. Когерентное и некогерентное движения экситона	226
§ 8.	Бимолекулярная аннигиляция экситонов	230
§ 9.	Влияние неоднородного уширения и андерсоновской локализации возбуждений на скорость переноса энергии по молекулам примеси. Нерезонансные процессы переноса	240

Глава VI

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ МИГРАЦИИ ЭКСИТОНОВ

§ 1.	Границы применимости диффузионного приближения. Квазиодномерные и квазидвумерные системы.	245
§ 2.	Теория захвата экситона примесью. Случай малых концентраций	254
§ 3.	Вероятность захвата экситонов примесью в методе ячеек Вигнера—Зейтца	268
§ 4.	Влияние флуктуаций в распределении ловушек на скорость захвата экситона	273
§ 5.	Особенности кинетики конденсации экситонов в полупроводниках	278
§ 6.	Влияние лучистого переноса энергии на распределение экситонов в пространстве и времени. Макроскопические характеристики экситонной люминесценции	282

§ 7.	Время затухания люминесценции полубесконечного кристалла	292
§ 8.	Спектр и время затухания люминесценции кристаллов конечной толщины. Аннигиляция экситонов и роль реабсорбции	304

Глава VII

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ПЕРЕНОС
ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ

§ 1.	Введение. Кооперативная люминесценция	310
§ 2.	Лучистый перенос энергии. Сравнение с теорией реабсорбции	312
§ 3.	Экспериментальные исследования диффузии экситонов в молекулярных кристаллах	316
§ 4.	Исследования переноса энергии электронного возбуждения в кристаллах методами спектроскопии с временным разрешением	327

Глава VIII

МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ ТУШЕНИЕ ЭКСИТОНОВ.
ЭКСИТОННЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ
И ЭКСИТОННЫЕ РЕАКЦИИ НА ГРАНИЦЕ С МЕТАЛЛОМ

§ 1.	Введение. Перенос энергии электронного возбуждения к поверхности	336
§ 2.	Теория поверхностных экситонов малого радиуса при учете проникновения поля в металл. Общие соотношения	339
§ 3.	Поверхностные экситоны в области частот внутримолекулярных переходов	344
§ 4.	Металлическое тушение некогерентных экситонов. Роль «мертвой» зоны	351
§ 5.	Тушение и адсорбция некогерентных экситонов малого радиуса на границе раздела молекулярный кристалл — металл или полупроводник	355
§ 6.	Металлическое тушение когерентных экситонов, эффекты пространственной дисперсии и ДГУ	364
	Литература	370
	Алфавитный указатель	382

ПРЕДИСЛОВИЕ

Перенос энергии электронного возбуждения в жидких и твердых телах составляет одну из наиболее фундаментальных проблем современной физики конденсированного состояния. Проблема эта весьма универсальна, поскольку перенос энергии электронного возбуждения является промежуточным процессом, который осуществляется между первичным актом возбуждения электронов и теми конечными процессами, в которых энергия электронов используется. В связи с этим изучение механизмов переноса электронной энергии и, в частности, изучение их эффективности оказывается необходимым при исследовании взаимодействия различного рода излучений с веществом во всех тех случаях, когда интересуются не только самим фактом поглощения энергии излучений, но также и теми явлениями, которые в поглощающей среде при этом возникают.

Люминесценция, радиационная физика и радиационная химия, фотосинтез, биохимия, биоэнергетика — вот далеко не полный перечень тех областей современной науки, где перенос энергии электронного возбуждения имеет принципиальное значение.

В последние тридцать лет, наряду с исследованиями жидких растворов, особенно интенсивно развивались исследования переноса энергии электронного возбуждения в кристаллах. Это обстоятельство обусловлено не только общим прогрессом развития экспериментальной и теоретической физики твердого тела, но также и многочисленными приложениями. В частности, перенос энергии электронного возбуждения в кристаллах широко используется при разработке различного рода люминофоров, сцинтилляторов, а также материалов, используемых в квантовой электронике (лазерные кристаллы и растворы). Одной из причин, стимулирующих широкие исследования миграции энергии электронного возбуждения в органических кристаллах, является наличие в них сенсibilизированной люминесценции, а также возможная роль миграции энергии в биологических системах. Посредством этих исследований делается попытка ответить на кардинальный

для современной биоэнергетики вопрос о том, «каким образом энергия управляет жизнедеятельностью? Как она приводит в движение живую машину?» (Сент-Дьерди [1]).

Проблема переноса энергии электронного возбуждения в целом в настоящее время стала настолько широкой и многосторонней, что охватить все ее аспекты является трудной задачей. Поэтому авторы не претендуют на исчерпывающее изложение всех сторон этой проблемы. Выбор излагаемого материала в какой-то степени является субъективным. При выборе материала мы стремились осветить, помимо основ теории, те вопросы, которые кажутся в настоящее время наиболее разработанными и наиболее часто используются для интерпретации эксперимента. С другой стороны, мы стремились указывать пределы применимости теории, а также отмечать еще не решенные вопросы. К сожалению, некоторые важные области исследований переноса энергии не затронуты или же затронуты только в виде ссылок на соответствующие оригинальные работы. К ним относятся влияние магнитного поля на перенос с участием триплетных уровней органических молекул, перенос в биологических системах и большое число других более специальных вопросов.

Прекрасными модельными системами, которые наиболее часто используются для изучения переноса энергии, являются молекулярные жидкости и молекулярные кристаллы, а также кристаллы, активированные редкоземельными ионами. Основные закономерности переноса энергии электронного возбуждения, известные в настоящее время, были открыты именно при исследовании оптических и фотоэлектрических свойств этих объектов.

Настоящая монография посвящена обсуждению полученных при этом теоретических результатов. Экспериментальные же данные привлекаются только в тех случаях, когда это дает возможность показать, насколько теория согласуется с экспериментом.

Более полное изложение экспериментальных исследований можно найти в монографии Е. Н. Бодунова, В. Л. Ермолаева, Е. Б. Свешниковой и Т. А. Шахвердова «Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения».

Особенности переноса энергии в аморфных и кристаллических средах рассматриваются в тесной связи с их оптическими свойствами и, в частности, в связи с влиянием переноса энергии на характеристики люминесценции. Обсуждаются различные механизмы переноса энергии (резонансная передача возбуждений, кситоны, лучистый перенос), а также особенности переноса энергии при высоких уровнях возбуждения.

Большинство вопросов, затронутых в этой книге, ранее практически не было отражено в монографической литературе.

Поэтому, вероятно, при их изложении в книге могли быть допущены неточности. Авторы будут благодарны за любые критические замечания, которые они в какой-то форме надеются учесть в дальнейшем.

Особую благодарность хотелось бы выразить тем многочисленным советским и зарубежным коллегам, которые прислали нам оттиски своих работ. Авторы признательны П. П. Феофилу за ряд критических замечаний, учтенных в окончательном варианте рукописи.

ВВЕДЕНИЕ

Перенос энергии от возбужденных атомов, ионов или молекул к невозбужденным — широко распространенное в природе явление. С этим явлением мы часто встречаемся, когда концентрация взаимодействующих частиц и время жизни возбужденного состояния достаточно велики. Наиболее простое и наглядное проявление переноса энергии — тушение люминесценции, происходящее в результате взаимодействия возбужденных и невозбужденных молекул, или же, наоборот, сенсбилизация люминесценции, т. е. возникновение люминесценции молекул, ранее невозбужденных.

В конденсированных средах явления, связанные с переносом энергии и дезактивацией возбужденных молекул, были обнаружены уже в ранних исследованиях флуоресценции растворов органических красителей. Именно в этих исследованиях впервые наблюдались деполяризация люминесценции и ее концентрационное тушение, имеющие место при увеличении концентрации растворов, а также тушение люминесценции посторонними веществами.

Первоначально делались попытки рассматривать тушение люминесценции в жидких растворах по аналогии с взаимодействием молекул или атомов в газах на основе представления о «соударениях второго рода». Этот термин, введенный сначала для обозначения процессов соударения возбужденных атомов с электронами, сопровождающихся переходом энергии возбуждения атомов в кинетическую энергию электронов, впоследствии стал применяться для всех процессов, ведущих к дезактивации возбужденного состояния [2].

С. И. Вавилов впервые попытался объяснить тушение флуоресценции жидких растворов как результат столкновений возбужденных молекул с молекулами тушителя [3]. Такой подход привел к успеху в случае тушения флуоресценции растворов посторонними бесцветными тушителями, в особенности после того, как были учтены особенности движения молекул в жидкостях. Как известно, в идеальных растворах число соударений определяется газокинетической формулой и не зависит от вязкости.

Однако статистика соударений в жидкостях отличается от статистики соударений в газах — соударения в жидкостях распределены не равномерно, а следуют некоторыми сериями. Так как уже первое соударение (так называемая «встреча») обычно приводит к тушению, то кинетика тушения определяется диффузией и поэтому сильно зависит от вязкости раствора. На это обстоятельство впервые обратил внимание С. И. Вавилов. Развитая им и Б. Я. Свешниковым [4] диффузионная теория тушения люминесценции посторонними бесцветными тушителями, основанная на теории коагуляции Смолуховского, хорошо согласуется с экспериментом.

Однако попытка применить аналогичные представления к концентрационному тушению и деполяризации, возникающими под влиянием взаимодействия одинаковых молекул, оказались неудачными. Слабая зависимость этих явлений от вязкости раствора показывала, что в этих условиях учтенное в [3, 4] короткое действие недостаточно и что необходим существенно другой подход.

Впервые Ж. Перрен [5], а затем более детально Ф. Перрен [6] высказали предположение, что концентрационные явления в люминесцирующих растворах могут быть объяснены «молекулярной индукцией», т. е. дальнедействующим электромагнитным взаимодействием возбужденной молекулы с невозбужденной, подобно тому как взаимодействуют классические электронные дипольные осцилляторы. В рамках этой привлекательной и в основе правильной идеи не были, однако, учтены эффекты релаксации, что приводило к количественно неверным результатам.

В связи с отсутствием удовлетворительной микротeorии переноса энергии С. И. Вавилов в своих последующих работах [7] по концентрационным явлениям пошел по пути построения феноменологической теории. Он ввел вероятность переноса как эмпирическую величину, пропорциональную концентрации. Идея С. И. Вавилова состояла в том, что концентрационные явления — тушение и деполяризация — обусловлены одним и тем же процессом переноса энергии. При этом предполагалось, что тушение происходит потому, что часть актов переноса сопровождается дезактивацией обеих взаимодействующих молекул («переносы с тушением»). Такой процесс казался одно время вероятным в связи с присущим флуоресцирующим растворам падением выхода люминесценции при антистоксовом возбуждении [8].

Впоследствии, однако, точка зрения на концентрационную деполяризацию и концентрационное тушение как на единый процесс не подтвердилась. Как показал В. Л. Левшин [9], в типичных случаях концентрационного тушения оно обусловлено переносом энергии от возбужденных молекул к нелюминесцирующим (или люминесцирующим в другой области спектра) димерам. Тем не менее идеи С. И. Вавилова о роли «индуктивного резо-

нанса» в переносе энергии были плодотворными и сильно стимулировали экспериментальные и теоретические исследования, в которых в дальнейшем были установлены многие важные закономерности переноса энергии. Так было показано, что тушение люминесценции поглощающими веществами связано с величиной перекрытия спектров [10]. В работе П. П. Феофилова и Б. Я. Свешникова [11] была установлена связь тушения с длительностью возбужденного состояния и т. п.

Первая удовлетворительная теория переноса энергии в конденсированной среде для молекул с широкими спектрами была разработана Ферстером [12]. Эта теория основана на теории возмущений в адиабатическом приближении. В ней предполагается, что перенос энергии происходит благодаря слабому диполь-дипольному взаимодействию между молекулами. Взаимодействие предполагается настолько слабым, что оно не изменяет первоначальные оптические спектры молекул. При этих условиях Ферстеру удалось показать, что вероятность переноса энергии действительно может быть выражена через интеграл перекрытия спектров люминесценции и поглощения взаимодействующих молекул.

Ферстер впервые провел также усреднение вероятности переноса по совокупности молекул в твердом растворе и получил формулы, которые могли быть сравнены с экспериментом. Теория Ферстера полностью сохранила свое значение и дает хорошее согласие с экспериментом в тех случаях, когда условия ее применимости выполнены.

В дальнейшем теория Ферстера была обобщена в работе Декстера [13] на случаи мультипольных и обменных взаимодействий. Дальнейшее ее развитие состояло в учете различных осложняющих обстоятельств таких, например, как диффузионное движение молекул в течение времени жизни возбужденного состояния.

В связи с тем, что теория Ферстера является приближенной, в последующие годы многократно обсуждались границы ее применимости. В частности, в [8] при использовании классической модели двух дипольных осцилляторов с трением формула Ферстера была получена только в таком приближении, когда время жизни возбуждения в акцепторе много меньше времени обратного переноса. К аналогичному выводу уже в рамках квантовомеханического рассмотрения пришли Робинсон и Фрош [14]. Обсуждение условий применимости теории Ферстера было проведено и самим Ферстером [45]. Им была дана классификация типов взаимодействия, согласно которой его первоначальная теория относится к случаю «очень слабой связи».

Вопрос о границах применимости теории Ферстера был рассмотрен также в большом числе работ, в которых использовался метод матрицы плотности. Именно в этих работах наиболее полно была выяснена роль процессов релаксации в явлении переноса

энергии и даны четкие критерии применимости тех или иных приближений (см. далее гл. I).

Таким образом, элементарный акт «индуктивно-резонансного» переноса энергии рассматривается как результат слабого взаимодействия двух молекул — донора и акцептора энергии. Наблюдаемые на опыте следствия переноса энергии, например, сенсибилизация или тушение люминесценции, могут рассматриваться как результат действия независимых элементарных актов переноса. Это представление правильно для достаточно разбавленных растворов в оптически инертном прозрачном растворителе.

Как правило, молекулы примеси в растворе образуют пространственно неупорядоченную систему. Поэтому энергия возбуждения примеси и энергия ее резонансного взаимодействия с окружением оказываются случайными величинами, вообще говоря, различными для разных примесных центров. В результате существенно усложняется анализ проблемы переноса энергии электронного возбуждения по молекулам примеси, делая ее в принципиальном отношении родственной проблеме электропроводности пространственно неупорядоченных сред [150].

Этот аспект переноса энергии по молекулам примеси в кристаллах становится особенно важным при достаточно низких температурах и в тех случаях, когда неоднородная ширина линии примесного поглощения велика не только по сравнению с ее однородной шириной, но и превышает энергию резонансного взаимодействия молекул примеси друг с другом на среднем расстоянии между ними. В этом случае, в частности, оказываются существенными также и нерезонансные процессы переноса, которые сопровождаются рождением или уничтожением фононов решетки или же каких-либо иных ее элементарных возбуждений. Именно такого рода процессы разрушают предсказанную в 1958 г. Андерсоном локализацию состояний в неупорядоченных средах и обеспечивают возможность переноса энергии по молекулам примеси при довольно низких ее концентрациях (гл. V, § 9).

Существенно иная физическая картина переноса энергии электронного возбуждения возникает в кристаллах, где из-за трансляционной симметрии возможно возбуждение любой элементарной ячейки кристалла или же любой из составляющих кристалл молекул. Как известно, в этом случае перенос энергии может быть обусловлен движением квазичастиц — экситонов. Выдвинутая в 1931 г. Я. И. Френкелем [15] фундаментальная идея экситонов, играющая такую большую роль в современной физике твердого тела, имеет непосредственное отношение и к механизму переноса энергии в кристаллах. Это обстоятельство особенно отчетливо было осознано уже в 1938 г., когда Франк и Теллер в статье под названием «Миграция и фотохимическое действие энергии возбуждения в кристаллах» [16] впервые по-

ставили вопрос о том, каким образом энергия, поглощенная в какой-либо ячейке кристалла, может мигрировать по кристаллу и может быть затем использована для фотохимического или какого-либо иного процесса в любой другой достаточно удаленной точке. В этой связи в [16] подчеркивается, что «кристалл состоит из идентичных элементарных ячеек, образованных атомами, молекулами или группами атомов, молекул или ионов. Если кристалл возбужден, то возбуждение может быть локализовано в любой из этих элементарных ячеек. Такое локализованное возбуждение не отвечает стационарному состоянию. Связь между частицами в кристалле и резонанс, обусловленный идентичностью элементарных ячеек, приведут к тому, что энергия возбуждения будет мигрировать от одной ячейки к другой». Содержащиеся в [16] качественные рассуждения, основанные на результатах исследований Я. И. Френкеля [15] и Пайерлса [17], в той или иной степени затрагивают многие, сохраняющие актуальность и сейчас, вопросы безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в кристаллах. В [16] идет речь о переносе энергии волновыми пакетами, а также о переносе энергии локализованными (некогерентными) экситонами. В последнем случае в качестве причин перемещения экситона указаны термоактивированные перескоки, а также (при низких температурах) туннельный эффект. Хотя при характеристике распространения экситонов по кристаллу слова «диффузионный процесс» используются только для некогерентных экситонов, для волновых пакетов также использовано представление о длине свободного пробега и о сильном изменении направления движения экситона (но не его энергии), которое должно возникать при рассеянии экситонов на фононах. В [16] сделан также ряд замечаний о механизме взаимодействия экситонов с дефектами кристалла и его поверхностью и, в частности, о механизме захвата экситона чужеродными молекулами. Таким образом, Франк и Теллер [16] фактически сформулировали целую программу теоретических исследований.

Примерно в те же годы были начаты интенсивные экспериментальные исследования переноса энергии в кристаллах. В частности, Боуэн [18] впервые предпринял широкое изучение влияния малых количеств примеси на люминесценцию молекулярных кристаллов. Им было показано, что люминесценция кристаллов наиболее подвержена влиянию тех примесей, которые сильно поглощают свет в области спектра люминесценции чистого кристалла. Наличие подобных примесей понижает интенсивность люминесценции основного вещества, причем это понижение интенсивности сопровождается уменьшением длительности спада свечения кристалла. Боуэн подчеркивал, что основную роль играет безызлучательный механизм переноса, т. е. механизм, не

сопровождающийся образованием фотонов люминесценции основного вещества.

В щелочно-галлоидных кристаллах первые эксперименты по переносу энергии экситонами были выполнены Апкером и Тафтом [19]. Эти авторы наблюдали передачу энергии экситонов F -центрам (о последующих экспериментах на щелочно-галлоидных кристаллах см. [20, 21]). О полученных в последнее время результатах исследования подвижности экситонов в кристаллах инертных газов (Ne, Ar, Xe) сообщается в [22].

В полупроводниковых кристаллах подвижность экситонов (экситонов Ванье — Мотта) из-за малых эффективных масс и сравнительно слабого экситон-фоонного взаимодействия оказалась настолько высокой (коэффициент диффузии экситонов для некоторых кристаллов достигает значения порядка $D \approx \approx 10^3 \text{ см}^2/\text{сек}$; для сравнения укажем значение коэффициента диффузии синглетных экситонов в антрацене $D \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек}$), что ее изучение потребовало использования специальных методик [23]. Успешные измерения величины D в полупроводниках были выполнены лишь в самые последние годы в связи с исследованием их свечения при высоких концентрациях экситонов.

В полупроводниках перенос энергии осуществляется когерентными экситонами (диффузия волновых пакетов). В этих кристаллах из-за макроскопически больших значений экситонных боровских радиусов ($r_B \approx (50 \div 100) \text{ \AA}$) уже при концентрациях экситонов $N \leq r_B^{-3} \approx 10^{18} \text{ 1/см}^3$ наблюдается целый ряд новых явлений (биэкситоны, электронно-дырочные капли), изучение которых составляет в настоящее время целое направление физики полупроводников ([24]). В частности, при исследовании упомянутых явлений становится актуальной не только подвижность отдельных экситонов, но также и подвижность различного рода экситонных комплексов (например, электронно-дырочных капель), эффекты взаимодействия этих комплексов друг с другом и т. п. [25]. Некоторые из обсуждаемых в этой книге результатов могут быть использованы и для характеристики свойств экситонов Ванье — Мотта (например, температурная зависимость коэффициента диффузии, отдельные вопросы кинетики и люминесценции экситонов). Кроме того, чтобы подчеркнуть характер возникающих при этом вопросов, несколько более подробно (в гл. VI) обсуждаются особенности кинетики роста электронно-дырочных капель в германии. Однако в сколько-нибудь полном объеме обсуждение коллективных свойств экситонов, биэкситонов, электронно-дырочных капель и других возможных экситонных комплексов выходит за рамки этой книги и потребует, безусловно, написания специальных обзоров и монографий.

Возвращаясь к теории экситонной передачи энергии в молекулярных и ионных кристаллах, отметим, что сначала теория эта

развивалась в известной мере независимо от теории переноса энергии между молекулами в растворах. И только в более позднее время, начиная с конца пятидесятих годов, в должной мере была осознана теснейшая связь между ними.

Впервые представления о диффузионном характере движения экситонов были использованы для интерпретации экспериментов в работе Ю. И. Карханина и В. Е. Лашкарева [26] (для расчета зависимости интенсивности поверхностной аннигиляции экситонов в Cu_2O от коэффициента поглощения возбуждающего света k), в работе А. Н. Файдыша [27] для расчета зависимости от k скорости захвата экситонов в молекулярных кристаллах [28] примесью, а также в работе [29] (при оценке для антрацена контролируемой диффузией экситонов скорости их захвата примесью нафтацена; см. гл. VII). В дальнейшем в [30, 31] было сформулировано более общее интегродифференциальное уравнение для концентрации экситонов, в котором, наряду с диффузией экситонов, учтено также изменение их концентрации, обусловленное реабсорпцией света люминесценции.

Идея о диффузии экситонов оказалась очень плодотворной, и описание миграции экситонов в диффузионном приближении в большинстве случаев оправдано. Несмотря на отмеченное различие механизмов переноса в растворах и кристаллах, в настоящее время стала в значительно большей степени ясной и их общность. Эта общность состоит не только в том, что элементарный акт переноса часто обусловлен и в том и другом случае одним и тем же типом взаимодействия (например, диполь-дипольным), но и в том, что имеется непрерывный переход от случаев переноса молекула-донор—молекула-акцептор в растворах к случаю миграции энергии по одинаковым молекулам в растворе и, наконец, к миграции экситонов в кристалле. Диффузионный подход охватывает не только учет диффузии молекул в растворе, но и диффузию возбуждений по молекулам, а также диффузию экситонов. Наконец, представление о переносе энергии когерентными и некогерентными экситонами находит определенное соответствие в случаях (по Ферстеру) сильного и слабого взаимодействия между молекулами.

Представление о содержании этой книги читатель может получить, ознакомившись с ее оглавлением и бегло перелистав страницы книги. В связи с этим здесь ограничимся всего лишь несколькими замечаниями.

Первые две главы книги посвящены в основном теории переноса энергии в растворах. В частности, в первой главе рассматривается элементарный акт переноса энергии между двумя взаимодействующими молекулярными системами, находящимися на заданном расстоянии друг от друга. В этой и ряде других глав авторы стремились предельно упростить изложение, чтобы сделать

ясным физическим основам теории. При этом мы считали целесообразным использовать в первой главе понятие матрицы плотности в применении к двухуровневой системе, т. е. тот подход, который стал популярным в связи с развитием квантовой электроники. Несмотря на примитивность исходной модели, этот подход дает возможность понять физическую сущность различных приближений в теории и сделать грубые, но реалистические оценки порядка величины вероятности переноса энергии. В первой главе излагается также теория Ферстера, сыгравшая, как уже отмечалось, важнейшую роль в развитии всей проблемы переноса энергии.

Во второй главе рассмотрены методы и результаты усреднения вероятности переноса по совокупности молекул доноров и акцепторов энергии. В этой главе воспроизведен как результат Ферстера, так и некоторые его уточнения. Достаточно подробно изложена также теория, учитывающая влияние движения молекул в жидком растворе. Из огромного числа экспериментальных работ, в которых исследовался перенос энергии в растворах, во второй главе приведены в качестве примеров только несколько измерений, которые показывают, насколько хорошо теория подтверждается экспериментом, если выполнены как условия применимости теории, так и учтены необходимые экспериментальные предосторожности.

Гл. III—VIII посвящены переносу энергии в кристаллах. В этих главах содержится обсуждение соотношений, связывающих экспериментально измеряемые физические величины с теми микроскопическими характеристиками кристалла, которые в конечном итоге определяют интенсивность процессов переноса энергии электронного возбуждения в кристаллах.

Каким образом на основании экспериментальных данных по переносу энергии в кристаллах можно судить о том, какие экситоны (когерентные или некогерентные) вносят основной вклад в перенос энергии? Как найти коэффициент диффузии экситонов в том или ином кристалле? Каков механизм взаимодействия экситонов с примесями и границами раздела сред? Каким образом экситоны взаимодействуют друг с другом? Какова роль лучистого переноса? Каковы особенности переноса энергии между примесными молекулами в кристаллах и какова при этом роль матрицы?

Вот неполный перечень вопросов, на которые в том или ином приближении следует ответить при выводе упомянутых выше соотношений. Их обсуждению в основном и посвящены гл. III—VIII этой книги.

В частности, в гл. III с использованием метода действующего поля рассматривается влияние кристаллической матрицы на энергию резонансного взаимодействия молекул примеси друг с другом, которое как раз и приводит к безызлучательному переносу

энергии электронного возбуждения между ними. Если расстояние между молекулами примеси велико по сравнению с размером элементарной ячейки кристалла, влияние матрицы на энергию резонансного взаимодействия главным образом определяется диэлектрической проницаемостью среды. В связи с этим расчеты энергии резонансного взаимодействия молекул примеси друг с другом, а также расчеты тензора диэлектрической проницаемости матрицы оказываются неразрывно связанными, что и нашло свое отражение в содержании гл. III. Так как, с другой стороны, тензор диэлектрической проницаемости определяет оптические свойства среды, упомянутый выше характер изложения позволяет весьма последовательно проследить связь скорости безызлучательного переноса энергии между молекулами примеси с оптическими свойствами матрицы и, в частности, со структурой ее экситонных спектров.

В гл. IV содержится изложение тех отдельных результатов теории экситонов (например, обсуждается проблема экситон-фононного взаимодействия), которые в гл. V используются для вычисления их кинетических параметров, определяющих скорость переноса энергии. Здесь же обсуждаются свойства состояний бифононов и биэкситонов, наличие которых может, вообще говоря, влиять на кинетику столкновений квазичастиц друг с другом (в частности, на скорость бимолекулярной аннигиляции экситонов). Кроме того, в гл. IV последовательно развивается микроскопическая теория переноса энергии электронного возбуждения между молекулами примеси, позволяющая проследить влияние виртуальных экситонов на скорость переноса, а также учесть эффекты резонансного взаимодействия молекул примеси с матрицей.

В экситонной области спектра электронные возбуждения — экситоны и кванты электромагнитного поля во многих кристаллах и, в частности, во многих люминесцирующих кристаллах взаимодействуют столь сильно в отличие от газов или паров, что при достаточно низких температурах для корректного описания их свойств (подвижности, спектров свечения и поглощения) более адекватным оказывается использование представлений не о экситонах и фотонах, а о поляритонах, т. е. квазичастицах, возникающих при сильном экситон-фотонном взаимодействии. В связи с этим в гл. IV показано, каким образом использование этих представлений позволяет связать в рамках единой физической картины довольно широкий круг явлений таких, например, как безызлучательный и лучистый перенос энергии электронного возбуждения, экситонное поглощение и люминесценция и т. д.

Гл. V посвящена теории подвижности экситонов, а также теории их взаимодействия с молекулами примеси и друг с другом.

В этой же главе обсуждаются особенности переноса энергии электронного возбуждения по молекулам примеси, андерсоновская локализация возбуждений и нерезонансные процессы. В пятой главе основное внимание сосредоточено на расчетах соответствующих кинетических параметров, которые в гл. VI, где развивается феноменологическая теория миграции экситонов, уже предполагаются заданными. Именно результаты феноменологической теории обычно сопоставляются с данными эксперимента, и на основе такого сопоставления определяются значения кинетических параметров. В связи с этим в гл. VI производится расчет экспериментально определяемых величин таких, например, как квантовый выход люминесценции и время ее затухания, квантовый выход сенсibilизированной люминесценции и т. п.

Обзор результатов экспериментальных исследований переноса энергии экситонами приведен в гл. VII. Здесь основное внимание уделено сопоставлению с теориями лучистого и безызлучательного переноса энергии, в частности, тех экспериментальных данных, которые могут быть использованы для оценки значений кинетических параметров и, в частности, для оценки коэффициента диффузии экситонов и его температурной зависимости. Именно по характеру этой зависимости (гл. IV) удастся судить о том, переносят ли в том или ином кристалле энергию когерентные или некогерентные («локализованные») экситоны, иными словами, имеет ли место диффузия волновых пакетов или диффузия согласно модели случайных перескоков возбуждения по узлам решетки.

В последней, восьмой главе обсуждаются физические явления, которые могут иметь место при взаимодействии экситонов на границе кристалла с тушащей экситоны металлической поверхностью. В известном смысле возникающие здесь вопросы и ситуации во многом аналогичны тем, которые обсуждаются в гл. IV при анализе механизма взаимодействия экситона с тушащей примесью (там — локализованные на примеси экситоны, здесь — экситоны, локализованные у границы раздела сред (поверхностные экситоны) и т. п.). В то же время при анализе металлического тушения открывается ряд интересных возможностей. Так, по скорости металлического тушения экситонов удастся судить не только о величине коэффициента диффузии экситонов и характере его движения, но также и об электронных перестройках на границе диэлектрик—металл, способных привести к образованию «мертвой зоны» и т. п. Это направление исследований переноса энергии экситонами (перенос энергии к поверхности) находится еще только в начальной стадии своего развития, и, как мы надеемся, обсуждение здесь связанных с этим направлением проблем будет стимулировать постановку дальнейших исследований.

Глава I

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АКТ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ

§ 1. Приближение двухуровневой системы

Начнем с рассмотрения элементарного акта переноса энергии между двумя неподвижными молекулами, находящимися на заданном расстоянии друг от друга. Если между молекулами имеется какое-либо взаимодействие, то передача энергии от одной молекулы к другой следует из самых общих соображений. Для пояснения этого явления обычно пользуются классической моделью колебаний двух связанных гармонических осцилляторов (например, связанных маятников) с одинаковыми собственными частотами ω_0 . Как известно, в результате взаимодействия происходит расщепление частоты, и собственные частоты системы равны $\omega_0 + \Omega/2$ и $\omega_0 - \Omega/2$, где $\Omega = \beta/\omega_0$ и β — коэффициент связи. Если в начальный момент колеблется только один осциллятор, то в дальнейшем происходит перекачка энергии во второй осциллятор и осцилляторы обмениваются энергией с частотой Ω , пока колебания не затухнут.

Аналогичное явление может быть рассмотрено с точки зрения квантовой механики в приближении двухуровневой системы. Сначала решим следующую элементарную квантовомеханическую задачу. Предположим, что имеются два одинаковых атома a и b с двумя уровнями энергии. Это значит, что другие уровни расположены достаточно высоко и их влиянием можно пренебречь. Пусть состояния атомов характеризуются волновыми функциями φ_a и φ_b в нижнем и φ'_a и φ'_b в верхнем состояниях. В отсутствие взаимодействия состояния системы, в котором один из атомов возбужден, является вырожденным. Соответствующие волновые функции:

$$\Psi_1 = \varphi'_a \varphi_b, \quad \Psi_2 = \varphi_a \varphi'_b. \quad (1.1)$$

Пусть теперь имеется взаимодействие с гамильтонианом V , не зависящим от времени. В результате вырождение снимается, и состояния Ψ_1 и Ψ_2 уже не будут стационарными состояниями си-

стемы. Предположим, что в случае, когда оба атома находятся в нижнем или оба в верхнем состоянии, взаимодействие отсутствует, т. е. что взаимодействуют только возбужденный атом с невозбужденным. Пользуясь теорией возмущений, ищем волновую функцию системы в следующем виде:

$$\Psi = a_1(t) \Psi_1 + a_2(t) \Psi_2. \quad (1.2)$$

Как известно, коэффициенты a_1 и a_2 можно найти из следующих уравнений [32, § 38]:

$$i\hbar \frac{da_1}{dt} = V_{12}a_2, \quad i\hbar \frac{da_2}{dt} = V_{21}a_1, \quad (1.3)$$

где V_{12} — матричный элемент энергии взаимодействия. Исключая, например, a_2 , получим для $a_1(t)$ простое колебательное уравнение. Нас интересуют $|a_1|^2$ и $|a_2|^2$, т. е. вероятности найти систему в состоянии Ψ_1 или Ψ_2 . Если принять в качестве начальных условий $|a_1(0)|^2 = 1$, $|a_2(0)|^2 = 0$, то получаем

$$|a_1(t)|^2 = \frac{1}{2}(1 + \cos \Omega t), \quad |a_2(t)|^2 = \frac{1}{2}(1 - \cos \Omega t), \quad (1.4)$$

где $\Omega = 2 |V_{12}|/\hbar$. Таким образом, в такой квантовомеханической модели происходит перекачка и обмен энергией с частотой Ω , пропорциональной первой степени энергии взаимодействия, в полной аналогии с классической моделью связанных осцилляторов.

Этот обмен энергией полностью обратим и является следствием нестационарности выбранного начального состояния. Вообще говоря, такое начальное состояние может быть реализовано, и тогда обмен энергией будет действительно происходить.

Однако мы будем называть в дальнейшем «переносом энергии» только те случаи передачи энергии, которые существенно включают необратимость и, следовательно, связаны с какими-либо процессами релаксации. Для того чтобы рассмотреть такие случаи, нужно учесть, что данная динамическая электронная система связана с некоторой диссипативной системой.

Это можно сделать, оставаясь в рамках приближения двух уровней, если воспользоваться методом матрицы плотности. Описание квантовомеханической системы не Ψ -функцией, а матрицей плотности дает возможность феноменологически учесть релаксационные процессы, обусловленные как спонтанными переходами, так и взаимодействием рассматриваемой системы с окружением, играющим, например, роль термостата, точное состояние которого неизвестно [32, § 14]. В случае двухуровневой системы обычно феноменологически вводятся два времени релаксации: так называемое «продольное» (T_1) и «поперечное» (T_2). «Продольное» время характеризует релаксацию диагональных элементов матрицы плотности вследствие излучательных и безызлучательных переходов между уровнями (диагональные элементы матрицы плотности

дают относительную населенность состояний). «Поперечное» время характеризует релаксацию недиагональных элементов, т. е. время нарушения фазовых соотношений между состояниями. Как будет видно из дальнейшего, именно это время («время фазовой памяти») существенно для переноса энергии.

Уравнения для матрицы плотности, заменяющие уравнение Шредингера для Ψ -функции, имеют следующий вид [32, 33]:

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{jj} &= \frac{1}{i\hbar} [V, \rho]_{jj} + \frac{1}{T_1} (\rho_{jj}^e - \rho_{jj}), \\ \dot{\rho}_{ij} &= \frac{1}{i\hbar} (E_i - E_j) \rho_{ij} + \frac{1}{i\hbar} [V, \rho]_{ij} - \frac{1}{T_2} \rho_{ij} \quad (i \neq j).\end{aligned}\quad (1.5)$$

Здесь V — взаимодействие, прямыми скобками обозначен коммутатор, ρ_{jj}^e — равновесное значение диагонального элемента матрицы плотности.

Введем теперь матрицу плотности для следующих трех состояний наших двух двухуровневых систем (штрих относится к верхним состояниям):

$$|1\rangle = \varphi'_a \varphi_b, \quad |2\rangle = \varphi_a \varphi'_b, \quad |3\rangle = \varphi_a \varphi_b. \quad (1.6)$$

Предположим, что разность энергий двух рассматриваемых уровней достаточно велика, так что $(E' - E) \gg kT$, где T — абсолютная температура. Тогда можно считать, что равновесные значения диагональных элементов матрицы плотности $\rho_{11}^e = \rho_{22}^e = 0$, $\rho_{33}^e = 1$. Обозначим продольные времена релаксации τ_a и τ_b , считая, что они обусловлены спонтанными переходами между уровнями, а поперечное время для элементов ρ_{12} обозначим T_2 . Это время характеризует быстроту нарушения фазовых соотношений при взаимодействии двух систем и связано с полуширинами уровней следующим образом: $2/T_2 = \Delta\omega_a + \Delta\omega_b$ (обычно $T_2 \ll \tau_a, \tau_b$). Тогда из (1.5) получим

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{11} &= \frac{1}{i\hbar} (V_{12}\rho_{21} - V_{21}\rho_{12}) - \frac{\rho_{11}}{\tau_a}, \\ \dot{\rho}_{22} &= \frac{1}{i\hbar} (V_{21}\rho_{12} - V_{12}\rho_{21}) - \frac{\rho_{22}}{\tau_b}, \\ \dot{\rho}_{12} &= \frac{1}{i\hbar} V_{12} (\rho_{22} - \rho_{11}) - \frac{\rho_{12}}{T_2} + \frac{\Delta E}{i\hbar} \rho_{12}, \\ \dot{\rho}_{21} &= \frac{1}{i\hbar} V_{21} (\rho_{11} - \rho_{22}) - \frac{\rho_{21}}{T_2} - \frac{\Delta E}{i\hbar} \rho_{21}.\end{aligned}\quad (1.7)$$

Здесь $\Delta E = (E'_a - E_a) - (E'_b - E_b)$, и приняты во внимание только те матричные элементы энергии взаимодействия, которые отвечают переходу возбуждения от системы a к системе b и обратно. Состояние $|3\rangle$, когда обе системы находятся на нижнем уровне, введено, чтобы сохранить нормировку $\rho_{11} + \rho_{22} + \rho_{33} = 1$.

Решение системы уравнений (1.7) в общем виде довольно громоздко. Для выяснения физического смысла полезнее рассмотреть несколько частных случаев [34—39].

1) Случай сильного взаимодействия соответствует условиям

$$\Omega = \frac{2|V_{12}|}{\hbar} \gg \frac{1}{\tau_a}, \frac{1}{\tau_b}, \frac{1}{T_2}. \quad (1.8)$$

В этом случае, решая (1.7) относительно ρ_{11} , получим (для $\Delta E=0$)

$$\dot{\rho}_{11} + \Omega^2 \rho_{11} = \text{const}, \quad (1.9)$$

т. е. в этом случае имеем осцилляции населенности *), соответствующие чисто динамическому случаю, рассмотренному выше.

2) Случай одинаковых систем ($\tau_a = \tau_b = \tau$, $\Delta E=0$) при малом времени поперечной релаксации $T_2 \ll \tau$. В этом случае получаем уравнение

$$\dot{\rho}_{11} + \left(\frac{2}{\tau} + \Omega^2 T_2\right) \rho_{11} + \left(\frac{1}{\tau^2} + \Omega^2 \frac{T_2}{\tau}\right) \rho_{11} = 0. \quad (1.10)$$

Его решение при начальном условии $\rho_{11}(0) = 1$ имеет вид

$$\rho_{11}(t) = \frac{1}{2} e^{-t/\tau} (1 + e^{-\Omega^2 T_2 t}). \quad (1.11)$$

Можно отметить, что при $\Omega^2 T_2 \gg 1/\tau$ ρ_{11} и ρ_{22} приближаются к предельному значению $1/2$, т. е. населенности состояний $|1\rangle$ и $|2\rangle$ уравниваются и далее уменьшаются по закону спонтанного затухания $e^{-t/\tau}$.

3) Случай малого T_2 и малого времени жизни во второй системе $T_2 \ll \tau_a \ll \tau_b$. В этом случае получаем

$$\dot{\rho}_{11} + \left(\frac{1}{\tau_a} + \frac{\Omega^2 T_2 / 2}{1 + (\Delta E T_2 / \hbar)^2}\right) \rho_{11} = 0 \quad (1.12)$$

или

$$\rho_{11}(t) = e^{-t/\tau_a - Wt}, \quad (1.13)$$

где

$$W = \frac{2|V_{12}|^2 T_2 / \hbar^2}{1 + (T_2 \Delta E / \hbar)^2}. \quad (1.14)$$

Именно этот случай соответствует той концепции переноса энергии как необратимого процесса, о которой упоминалось выше.

Величину W , имеющую размерность сек^{-1} , называют скоростью переноса или вероятностью переноса в единицу времени. Она

*) Эти осцилляции можно в принципе наблюдать, если обеспечено достаточное временное разрешение, а также, что очень существенно, выполнено начальное условие $\rho_{11}(0) = 1$. При этом, например, интенсивность спонтанного излучения системы a выравняется следующим образом: $I_a(t) = \frac{n_a}{\tau_a} \rho_{11}(t)$, где n_a — общее число систем a .

пропорциональна квадрату матричного элемента энергии взаимодействия. Следует заметить, что выражение (1.14) можно получить из классической модели двух связанных осцилляторов, если предположить, что один из осцилляторов (b) имеет очень большое затухание [8]. Однако в классической модели отсутствует различие между T_2 и τ_b , так как классический осциллятор характеризуется только одним временем затухания.

Общее решение системы уравнений (1.7) имеет характер затухающих осцилляций. Не решая (1.7) в явном виде, можно найти величину

$$\bar{W} = -\frac{1}{\tau_a} + \left[\int_0^{\infty} \rho_{11}(t) dt \right]^{-1}, \quad (1.15)$$

которую можно рассматривать как обобщенную вероятность переноса (если $\rho_{11}(t)$ уменьшается по экспоненциальному закону, то $\bar{W}=W$). Для этого, следуя А. И. Бурштейну и В. П. Коньшеву [40], произведем преобразование Лапласа над переменными, входящими в уравнения (1.7):

$$\mathcal{L}(\rho_{ij}) = \int_0^{\infty} e^{-st} \rho_{ij}(t) dt, \quad \mathcal{L}(\dot{\rho}_{ij}) = s\mathcal{L}(\rho_{ij}) - \rho_{ij}(0). \quad (1.16)$$

Проведя это преобразование и положив $s=0$, получим вместо системы дифференциальных уравнений систему алгебраических уравнений. Ее решение при начальных условиях $\rho_{11}(0)=1$, $\rho_{22}(0)=\rho_{12}(0)=0$ дает

$$\left[\int_0^{\infty} \rho_{11}(t) dt \right]^{-1} = \frac{1}{\tau_a} + \frac{2|V_{12}|^2 T_2/\hbar^2}{1 + \left(\frac{T_2 \Delta E}{\hbar}\right)^2 + \frac{2|V_{12}|^2}{\hbar^2} T_2 \tau_b}$$

или

$$\bar{W} = \frac{2|V_{12}|^2 T_2/\hbar^2}{1 + \left(\frac{T_2 \Delta E}{\hbar}\right)^2 + \frac{2|V_{12}|^2}{\hbar^2} T_2 \tau_b}. \quad (1.17)$$

При слабом взаимодействии, когда $\frac{2|V_{12}|^2}{\hbar^2} T_2 \tau_b \ll 1$, возвращаемся к $\bar{W}=W$. В случае очень сильного взаимодействия обобщенная вероятность переноса \bar{W} стремится к $1/\tau_b$, т. е. скорость переноса определяется скоростью перехода системы b из возбужденного в основное состояние и не зависит от величины взаимодействия. Нужно заметить, что в большинстве экспериментальных ситуаций время τ_b соответствует не времени спонтанного перехода из электронного возбужденного состояния, а времени

колебательной релаксации, которое значительно меньше. Численные оценки будут сделаны ниже для случая диполь-дипольного взаимодействия.

В заключение отметим, что различные приближения в рассмотренной теории передачи энергии между двумя двухуровневыми системами имеют аналогию с различными случаями резонансного взаимодействия излучения с двухуровневой системой [41, 42]. Это связано с тем, что действие на двухуровневую систему резонансного поля в некоторых отношениях похоже на действие постоянного во времени возмущения [32, § 40]. С точки зрения этой аналогии случай сильного взаимодействия при большом времени поперечной релаксации соответствует когерентному взаимодействию, а случай слабого взаимодействия или малого времени T_2 — некогерентному. Действительно, в случае когерентного взаимодействия можно при помощи резонансного излучения полностью перебросить населенность с нижнего уровня на верхний (так называемый π -импульс) или снова на нижний (2π -импульс) и т. д. Эта ситуация соответствует осцилляциям в теории переноса. В случае некогерентного взаимодействия при достаточно большой интенсивности резонансного излучения можно в пределе только уравнивать населенности обоих уровней. Это соответствует рассмотренному выше второму случаю, когда населенности верхнего и нижнего уровней также стремятся уравниваться в результате взаимодействия.

§ 2. Диполь-дипольное взаимодействие

Перенос энергии возбуждения происходит обычно на расстоянии много меньшие длины волны излучения, соответствующего данному переходу. Поэтому перенос обусловлен кулоновским взаимодействием между молекулами. Если переход разрешенный, то основную роль играет диполь-дипольное взаимодействие. Нужно иметь в виду, что параметром разложения на мультиполи в случае переноса энергии является a/R , где a — размер молекулы, R — расстояние между молекулами, а не a/λ , как в случае взаимодействия с излучением. Поскольку $R \ll \lambda$, первый параметр значительно больше второго. Когда дипольные переходы запрещены, а также на малых расстояниях, может играть роль взаимодействие мультиполей и обменное взаимодействие (§ 5).

Энергия диполь-дипольного взаимодействия равна

$$M = \frac{1}{R^3} \{ (\mathbf{p}_a \mathbf{p}_b) - \frac{3}{R^2} (\mathbf{p}_a \mathbf{R}) (\mathbf{p}_b \mathbf{R}) \}. \quad (1.18)$$

Здесь \mathbf{p}_a , \mathbf{p}_b — дипольные моменты взаимодействующих систем, R — расстояние между ними (об учете диэлектрической прони-

цаемости среды см. § 4). Согласно (1.18), энергия взаимодействия следующим образом зависит от углов, определяющих взаимную ориентацию диполей:

$$\chi(\vartheta_1, \vartheta_2, \varphi) = \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos \varphi - 2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2. \quad (1.19)$$

Здесь введена полярная система координат, причем направление \mathbf{R} принято за полярную ось, ϑ_1 и ϑ_2 — углы диполей с этой осью, а φ — разность азимутальных углов. Если все взаимные ориентации равновероятны, то получаем следующее среднее значение:

$$\overline{\chi^2} = 2/3. \quad (1.20)$$

Проведем грубую оценку скорости переноса энергии при диполь-дипольном взаимодействии двухуровневых систем. Для оценки примем $\chi^2 = 2/3$. Тогда квадрат матричного элемента энергии взаимодействия равен

$$M_{12}^2 = \frac{2}{3} \frac{|\mathbf{p}_a|^2 |\mathbf{p}_b|^2}{R^6}. \quad (1.21)$$

Матричные элементы дипольных моментов $|\mathbf{p}_a|$ и $|\mathbf{p}_b|$ можно выразить через силы осцилляторов f_a и f_b , например,

$$p_a^2 = \frac{\hbar e^2}{2m\omega} f_a. \quad (1.22)$$

Если безызлучательные переходы отсутствуют, то время жизни τ_a можно следующим образом связать с силой осциллятора:

$$\frac{1}{\tau_a} = \frac{2}{3} \frac{e^2 \omega^3}{mc^3} f_a = \frac{f_a}{\tau_{кл}}, \quad (1.23)$$

где $\tau_{кл} = \frac{3}{2} \frac{mc^3}{e^2 \omega^2}$ — время затухания классического электронного осциллятора.

Теперь можно оценить величину безразмерного параметра

$$W\tau_a = \frac{2|M_{12}|^2}{\hbar^2} T_2 \tau_a, \quad (1.24)$$

определяющего скорость переноса.

Подставив (1.21) и (1.23), получим

$$W\tau_a = \frac{3}{4} f_b \left(\frac{\lambda}{R} \right)^6 \frac{T_2}{\tau_{кл}}, \quad (1.25)$$

где $\lambda = \lambda/2\pi = c/\omega$.

Если, например, ширина линии $\Delta\nu = 100 \text{ см}^{-1}$, то $T_2 = 0,5 \times 10^{-18} \text{ сек}$. Так как $\tau_{кл} \approx 10^{-8} \text{ сек}$, то при $f_b = 1$ получим для характеристического расстояния R_0 , при котором $W\tau_a = 1$, значе-

ние $R_0 \approx 0,02\lambda$. Можно отметить, что, согласно (1.25), $W\tau_a$ не зависит от f_a .

Оценим теперь расстояние, на котором взаимодействие нужно считать сильным, т. е. величина $\frac{2|V_{12}|^2}{\hbar^2} T_2\tau_b$ становится порядка единицы. Очевидно, это будет на расстояниях $R \approx R_0 (\tau_b/\tau_a)^{1/2}$. Поэтому в двухуровневом приближении, если $\tau_b \sim \tau_a$, эти расстояния сравнимы с R_0 . На самом деле, как уже упоминалось, перенос часто происходит на колебательные подуровни, и тогда τ_b — время колебательной релаксации, которое обычно имеет величину порядка 10^{-12} — 10^{-13} сек, т. е. $\tau_b \sim T_2$. В этом случае расстояние сильного взаимодействия раз в 5—10 меньше R_0 . Обычные экспериментальные значения R_0 достигают 50 Å. Поэтому нужно иметь в виду, что на расстояниях порядка диаметра молекул в растворах или порядка постоянной решетки в кристаллах приближение слабого взаимодействия может быть несправедливо.

Если $\tau_b \sim T_2$, то условие слабого взаимодействия может быть выражено как $\Omega \ll \Delta\omega$, т. е. как условие того, что расщепление, вызванное взаимодействием, много меньше ширины линий.

§ 3. Переходы в квазинепрерывном спектре. Теория Ферстера

Модель двухуровневой системы дает возможность без особых сложностей применить метод матрицы плотности и, не пользуясь теорией возмущений, проанализировать различные приближения в теории переноса энергии. Метод матрицы плотности может быть распространен и на более сложные модели, в частности, учитывающие колебательные состояния (см. работу А. С. Давыдова и А. А. Серикова [43]).

Однако в случае широких спектров, когда время поперечной релаксации очень мало или когда нельзя ограничиться приближением двухуровневой системы, плодотворным оказывается другой подход, предложенный впервые Ферстером в 1948 г. [12, 44].

Ферстер предложил рассматривать широкие сплошные спектры как непрерывные и пользоваться известным выражением теории возмущений для вероятности перехода в непрерывном спектре [32, § 43].

$$dW = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{12}|^2 \delta(\Delta E), \quad (1.26)$$

где $\Delta E = E'_a - E_a - (E'_b - E_b)$ (рис. 1.1). Применение (1.26) предполагает, что вероятность переноса за время поперечной релаксации мала (по Ферстеру «случай очень слабого взаимодействия» [45, 46]) и исключает возможность учета когерентных эффектов. Приме-

нение (1.26) подразумевает также, что в конечном состоянии происходит дальнейшая очень быстрая релаксация (например, по колебательным состояниям), так что населенностью конечного состояния переноса заведомо можно пренебречь. Это значит, что обратный перенос, если он энергетически возможен, должен рассматриваться как независимый от прямого переноса. Нужно подчеркнуть, что применение (1.26) совершенно не зависит от того, происходит ли перенос между одинаковыми или разными молекулами.

Применение формулы (1.26) требует интегрирования по энергиям начального и конечного состояний с соблюдением условия, что $\Delta E = 0$, т. е. закона сохранения энергии.

Следуя Ферстеру, будем считать, что волновые функции начального и конечного состояний можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \varphi'_a \Phi'_a(E'_a) \Phi_b(E_b), \\ \Psi_2 &= \varphi_a \Phi_a(E_a) \Phi'_b(E'_b), \end{aligned} \quad (1.27)$$

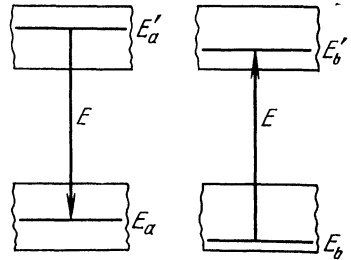


Рис. 1.1. Схема энергетических уровней в теории Ферстера.

где φ — электронные, а Φ — колебательные волновые функции. Тогда матричный элемент энергии взаимодействия можно записать так:

$$\begin{aligned} V_{12} &= \langle \Psi_1 | V | \Psi_2 \rangle = M_{ab} \langle \Phi'_a(E'_a) | \Phi_a(E_a) \rangle \langle \Phi'_b(E'_b) | \Phi_b(E_b) \rangle = \\ &= M_{ab} S_a(E'_a, E_a) S_b(E_b, E'_b). \end{aligned} \quad (1.28)$$

Здесь M_{ab} — матричный элемент диполь-дипольного взаимодействия

$$M_{ab} = \chi | \mathbf{p}_a | | \mathbf{p}_b | / R^3 \quad (1.29)$$

($| \mathbf{p}_a |$ и $| \mathbf{p}_b |$ — матричные элементы дипольного момента), а S_a и S_b — интегралы перекрытия колебательных волновых функций.

Из условия $\Delta E = 0$ следует, что

$$E'_a - E_a = E'_b - E_b = E.$$

Предположим теперь, что молекулы a в возбужденном состоянии имеют распределение по энергиям $g'(E'_a)$, а молекулы b в нижнем состоянии — распределение $g(E_b)$. В частности, это могут быть равновесные распределения. Чтобы получить полную вероятность переноса W , нужно проинтегрировать (1.26) по этим распределениям и по разности энергий $E = \hbar\omega$. Подставив (1.28),

получим

$$\begin{aligned}
 W &= \frac{2\pi}{\hbar} \int M_{ab}^2 \int g'(E'_a) S_a^2(E'_a, E'_a - E) dE'_a \times \\
 &\quad \times \int g(E_b) S_b^2(E_b, E_b + E) dE_b dE = \\
 &= \frac{2\pi\chi^2}{R^6} \left[p_a^2 \int g'(E'_a) S_a^2(E'_a, E'_a - E) dE'_a \right] \times \\
 &\quad \times \left[p_b^2 \int g(E_b) S_b^2(E_b, E_b + E) dE_b \right] d\omega. \quad (1.30)
 \end{aligned}$$

Замечательное обстоятельство, которое дает возможность выразить вероятность переноса через экспериментально определяемые величины, состоит в том, что выражения в квадратных скобках в (1.30) пропорциональны соответственно спектрам излучения молекулы a (донора энергии) и поглощения молекулы b (акцептора энергии). Действительно, эти выражения могут быть представлены как некоторые распределения по частотам переходов $\omega = E/\hbar$:

$$\begin{aligned}
 p_a^2 \int g'(E'_a) S_a^2(E'_a, E'_a - E) dE'_a &= \frac{1}{\hbar} p_a^2 G_a(\omega), \\
 p_b^2 \int g(E_b) S_b^2(E_b, E_b + E) dE_b &= \frac{1}{\hbar} p_b^2 G_b(\omega),
 \end{aligned} \quad (1.31)$$

где предполагается нормировка $\int G_a d\omega = \int G_b d\omega = 1$. С другой стороны, имеем известные соотношения между временем жизни τ , показателем поглощения $\mu(\omega)$ и матричным элементом дипольного момента перехода (см., например, [33, 49]):

$$\begin{aligned}
 F_a(\omega) &= \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} p_a^2 \tau_a G_a(\omega), \\
 \mu_b(\omega) &= \frac{4\pi^2\omega}{3\hbar c} N_b p_b^2 G_b(\omega).
 \end{aligned} \quad (1.32)$$

Здесь $F_a(\omega)$ — нормированный спектр излучения, выраженный в числе квантов на единичный интервал частот, т. е. $\int F_a(\omega) d\omega = 1$, $\mu_b(\omega)$ — показатель поглощения в см^{-1} , т. е. показатель поглощения в законе Бугера $I(z) = I_0 e^{-\mu z}$, N_b — число молекул акцептора в 1 см^3 .

Подставив (1.32) в (1.30), получим

$$W = \frac{9\chi^2 c^4}{8\pi N_b \tau_a R^6} \int F_a(\omega) \mu_b(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4}. \quad (1.33)$$

Характеристическое расстояние R_0 , на котором вероятность переноса равна вероятности спонтанного перехода в молекуле донора энергии, определяется равенством $W\tau_a = 1$. Из (1.33) получаем

$$R_0^6 = \frac{9\chi^2 c^4}{8\pi N_b} \int F_a(\omega) \mu_b(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4}. \quad (1.34)$$

Для оценки порядка величины R_0 предположим, что молекулы a и b одинаковы, а спектральная полоса, соответствующая данному переходу, однородно уширена, т. е. имеет лорентцеву форму с полушириной $\Delta\omega = 2\Gamma$, причем стоксов сдвиг отсутствует. Очевидно, что такая оценка даст максимальную вероятность переноса. В этом случае

$$G_a(\omega) = G_b(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2}. \quad (1.35)$$

Предположим, что $\Gamma \ll \omega_0$. Тогда при интегрировании можно вывести из-под интеграла ω^4 . Приняв во внимание, что в этом случае $\int G_a^2(\omega) d\omega = \frac{1}{2\pi\Gamma} = \frac{T_2}{\pi}$, получим, считая $\chi^2 = 2/3$:

$$R_0^6 = \frac{3}{4} \lambda^6 \frac{T_2}{\tau_{\text{из}}} f_b,$$

т. е. в точности то же самое, что получилось выше (1.25) в модели двухуровневой системы. Естественно, что при лорентцевой форме линии результаты, полученные по теории Ферстера и по модели двухуровневой системы, совпадают [47]. Однако теория Ферстера может применяться и в тех случаях, когда форма полосы нелорентцева, в частности, для широких спектров со стоксовым сдвигом. Критерием ее применимости являются условия слабого взаимодействия и быстрой релаксации, сформулированные выше. Кроме того, следует иметь в виду, что в теории Ферстера предполагается, что колебательные волновые функции взаимодействующих молекул независимы. Это может быть несправедливо для молекул, являющихся близкими соседями, когда колебательные состояния не независимы (см. гл. IV, § 10).

§ 4. Влияние поляризуемости среды

До сих пор предполагалось, что взаимодействующие молекулы находятся в пустоте. В действительности теория будет применяться к молекулам, находящимся в конденсированной среде. Вопрос о роли промежуточной среды будет рассмотрен детально в гл. III и IV. Здесь мы ограничимся только предварительными соображениями, нужными для того, чтобы получить формулы, пригодные для сравнения с экспериментом.

Если расстояние между молекулами значительно больше межмолекулярных расстояний и среда прозрачна в рассматриваемой области спектра, то ее роль можно учесть, введя в энергию взаимодействия (1.18) диэлектрическую проницаемость ϵ на частоте перехода, т. е. квадрат показателя преломления. Но электрическое поле, действующее на молекулу в среде, отличается от среднего макроскопического поля («эффективное поле»). Известная

модель Лорентца дает следующее соотношение между эффективным и средним полем:

$$E_{\text{эф}} = E \frac{\varepsilon + 2}{3}.$$

Оставляя более детальное рассмотрение вопроса об эффективном поле до гл. III, покажем здесь на простой модели, что для учета промежуточной среды достаточно ввести в знаменателе формулы (1.33) $\varepsilon^2 = n^4$, т. е. учесть только ослабление взаимодействия в n^2 раз, так что какое-либо иное влияние эффективного поля в (1.33) явно не входит.

Рассмотрим в качестве моделей взаимодействующих молекул электрические диполи с моментами p_0 , помещенные в центрах сферических полостей радиуса R_1 . Тогда на расстояниях, много больших R_1 , электрическое поле, создаваемое диполем, эквивалентно полю диполя с моментом

$$p_{\text{эф}} = p_0 \frac{\varepsilon + 2}{3\varepsilon}.$$

Действительно, электрическое поле диполя

$$E = \frac{1}{R^3} \left[\frac{3(p_0 R) R}{R^2} - p_0 \right]$$

имеет следующие компоненты, направленные вдоль и перпендикулярно R :

$$E_R = \frac{2(p_0 R) R}{R^3}, \quad E_\varphi = \frac{1}{R^3} \left[\frac{(p_0 R) R}{R^2} - p_0 \right].$$

Написав граничные условия на поверхности сферы

$$E_R = \varepsilon E'_R, \quad E_\varphi = E'_\varphi,$$

где E'_R и E'_φ — компоненты поля у внешней поверхности сферы, получим следующее выражение для плотности связанных зарядов на поверхности сферы:

$$\sigma_{\text{связ}} = \frac{1}{4\pi} (E' - E)|_{R=R_1} = \frac{1 - \varepsilon}{2\pi\varepsilon} \frac{p_0 \cos \vartheta}{R_1^2}$$

(ϑ — угол между p_0 и R). Дополнительный дипольный момент, обусловленный этими зарядами, получим, интегрируя по поверхности сферы:

$$p' = \int \sigma_{\text{связ}} \cdot 2R_1 \cos \vartheta dS = \frac{2}{3} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} p_0.$$

Отсюда $p_{\text{эф}} = p_0 + p' = p_0 \frac{\varepsilon + 2}{3\varepsilon}$.

С другой стороны, электрическое поле, действующее на диполь, помещенный в сфере, равно эффективному полю по Ло-

рентцу. Поэтому в квадрат матричного элемента взаимодействия войдет фактор

$$\frac{1}{\varepsilon^2} \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 = \frac{1}{n^4} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2.$$

Однако в (1.33) входят, согласно (1.32), экспериментальные значения радиационного времени жизни τ_a и показателя поглощения μ_b . Связь между этими величинами и матричным элементом дипольного момента также зависит от показателя преломления [33, 49]. В первую из формул (1.32) должен входить множитель $n \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2$, а во вторую $\frac{1}{n} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2$. В результате при подстановке (1.32) в (1.30) окончательно в (1.33) останется только n^4 в знаменателе.

Нужно еще раз подчеркнуть, что этот результат связан с тем, что в (1.33) стоят экспериментальные значения τ и $\mu(\omega)$. Если бы мы пытались использовать какую-либо теоретическую модель молекул, то, конечно, оказалось бы, что вероятность переноса зависит от величины эффективного поля.

Выпишем теперь формулы теории Ферстера, пригодные для сравнения с экспериментом. Для этого введем в (1.33) экспериментальное значение времени жизни донора τ_0 . Это время может отличаться от радиационного времени τ_a , если квантовый выход люминесценции донора η_0 отличается от единицы. В этом случае $\tau_a = \tau_0 / \eta_0$. Удобно также ввести эффективное сечение поглощения акцептора $\sigma(\omega) = \mu_b(\omega) / N_b$ с размерностью см^2 . Окончательно запишем (1.33) и (1.34) в следующем виде:

$$W = \frac{3}{2} \chi^2 \frac{R_0^6}{\tau_0 R^6}, \quad (1.36)$$

$$R_0^6 = \frac{3}{2} \frac{\eta_0}{(2\pi)^6 n^4} \int F(\tilde{\nu}) \sigma(\tilde{\nu}) \frac{d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}^4}, \quad (1.37)$$

где $\tilde{\nu} = \omega / 2\pi c$ — частота в см^{-1} . Здесь R_0 определено как расстояние, на котором $W \tau_0 = 1$ при $\chi^2 = 2/3$ *).

Иногда (1.37) записывают также в следующем виде:

$$R_0^6 = 5,86 \cdot 10^{-25} \frac{\eta_0}{n^4} \int F(\tilde{\nu}) \varepsilon(\tilde{\nu}) \frac{d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}^4}. \quad (1.38)$$

Здесь $\varepsilon(\tilde{\nu})$ — молярный десятичный показатель поглощения.

*) Если в данной спектральной области нельзя пренебречь дисперсией показателя преломления, то множитель $n^{-4}(\omega)$ нужно ввести под знак интеграла.

§ 5. Диполь-квадрупольное и обменное взаимодействия

В большинстве известных случаев перенос энергии обусловлен диполь-дипольным взаимодействием. Если дипольный переход запрещен, то перенос может зависеть от взаимодействия высших мультиполей или обменного взаимодействия. Так, например, перенос с участием триплетных состояний молекул часто обусловлен обменным взаимодействием, зависящим от перекрытия волновых функций.

В качестве примера взаимодействия мультиполей рассмотрим диполь-квадрупольное взаимодействие [13], когда переход в доноре является дипольным, а в акцепторе — квадрупольным.

Электростатический потенциал квадруполя выражается через тензор квадрупольного момента $D_{\alpha\beta}$ [48, § 41]:

$$\varphi^{(2)} = D_{\alpha\beta} e_{\alpha} e_{\beta} / 2R^3,$$

где $e = R/R$ — единичный радиус-вектор и подразумевается суммирование по повторяющимся индексам. Отсюда компоненты электрического поля квадруполя:

$$E_i = -\frac{1}{R^4} \left(\frac{5}{2} D_{\alpha\beta} e_{\alpha} e_{\beta} e_i - D_{i\alpha} e_{\alpha} \right).$$

Энергия взаимодействия диполя с квадруполем:

$$V_{dq} = -p_{\alpha} E_{\alpha} = \frac{1}{R^4} \left(\frac{5}{2} D_{\alpha\beta} e_{\alpha} e_{\beta} p_{\gamma} e_{\gamma} - D_{\alpha\beta} p_{\beta} e_{\alpha} \right). \quad (1.39)$$

Тензор $D_{\alpha\beta}$ — симметричный тензор, сумма диагональных элементов которого равна нулю [48].

Если система координат выбрана так, что этот тензор приведен к диагональному виду и имеется осевая симметрия, то [48]

$$D_{zz} = -2D_{xx} = -2D_{yy}.$$

Ограничимся этим случаем и обозначим $D_{zz} = D$. Тогда энергию диполь-квадрупольного взаимодействия можно записать следующим образом:

$$V_{dq} = \chi_{dq} p D / R^4. \quad (1.40)$$

Здесь χ_{dq} — множитель, зависящий от ориентации дипольного момента относительно выбранной системы координат. Усреднение по ориентациям дает $\overline{\chi_{dq}^2} = 1/4$.

Теперь можно провести те же вычисления, которые в случае диполь-дипольного взаимодействия привели от (1.26) к (1.33). Однако в случае диполь-квадрупольного взаимодействия целесообразнее во второй из формул (1.32) ввести вместо показателя поглощения радиационное время акцептора $\tau_{\alpha}^{(q)}$, которое легко изме-

ритель на опыте, чем очень слабое квадрупольное поглощение. Это время связано с квадрупольным моментом соотношением [48, 49]

$$\frac{1}{\tau_b^{(q)}} = \frac{1}{90\hbar} \frac{\omega^5}{c^5} D^2. \quad (1.41)$$

Получим

$$F_b(\omega) = \frac{1}{90\hbar} \frac{\omega^5}{c^5} D^2 \tau_b^{(q)} G_b(\omega). \quad (1.42)$$

Здесь $F_b(\omega)$ — нормированный спектр поглощения акцептора, т. е. $\int F_b(\omega) d\omega = 1$. В результате имеем для вероятности переноса, усредненной по ориентациям:

$$W_{dq} = \frac{135\pi\hbar c^5}{4\tau_a\tau_b^{(q)}R^3} \int F_a(\omega) F_b(\omega) \frac{d\omega}{\omega^3}. \quad (1.43)$$

Аналогичным образом выраженная вероятность переноса в диполь-дипольном случае имеет вид

$$W_{dd} = \frac{3\pi\hbar c^6}{4\tau_a\tau_b R^6} \int F_a(\omega) F_b(\omega) \frac{d\omega}{\omega^6}.$$

Отсюда получаем отношение

$$\frac{W_{dq}}{W_{dd}} \approx \frac{45}{4\pi^2} \left(\frac{\lambda}{R}\right)^2 \frac{\tau_b}{\tau_b^{(q)}}. \quad (1.44)$$

Отношение времен жизни для диполя и квадруполья [49]

$$\frac{\tau_b}{\tau_b^{(q)}} \sim 3 \left(\frac{a}{\lambda}\right)^2,$$

где a порядка атомных размеров. Поэтому отношение

$$\frac{W_{dq}}{W_{dd}} \sim 3 \left(\frac{a}{R}\right)^2. \quad (1.45)$$

Это находится в соответствии с замечанием, сделанным в начале § 2 о параметре разложения взаимодействия на мультиполи в случае переноса.

Аналогичным образом может быть найдено выражение и для квадруполь-квадрупольного взаимодействия. Как это было показано Декстером [13] (см. также [394]), в некоторых средах именно квадруполь-квадрупольное взаимодействие оказывается доминирующим. Энергия этого взаимодействия $V_{qq} \sim 1/R^5$, так что соответствующая вероятность переноса $W_{qq} \sim 1/R^{10}$. Еще более короткодействующее резонансное взаимодействие возникает при учете механизмов виртуальных экситонов и фононов (см. § 7 гл. IV). Согласно оценкам Орбаха и Тачики [393] в рубине перенос энергии по ионам Cr^{3+} (R_1 -линия испускания) для ближайших

соседей определяется не квадруполь-квадрупольным взаимодействием, а именно взаимодействием, обусловленным обменом виртуальными фононами.

Приведем также выражение для вероятности переноса, обусловленного обменным взаимодействием, которое получается в рамках теории слабого взаимодействия. В этом случае вероятность обменного переноса также может быть выражена через интеграл перекрытия спектров [13]. Однако, в отличие от мультипольного взаимодействия, вероятность переноса не может быть вычислена исходя из оптических свойств взаимодействующих молекул. Вероятность переноса при обменном взаимодействии можно представить следующим образом [13]:

$$W_{об} = \frac{2\pi}{\hbar} Z^2 \int F_a(\omega) F_b(\omega) d\omega.$$

Параметр Z , определяющий вероятность переноса, можно считать экспоненциально зависящим от расстояния между молекулами, так как он связан с перекрытием волновых функций взаимодействующих молекул [13].

В заключение нужно отметить, что для мультипольного и обменного взаимодействий соображения о влиянии показателя преломления среды, приведенные в § 4, несправедливы, так как они относятся к диполь-дипольному взаимодействию. Их можно было бы распространить и на эти случаи, однако ценность выводов, полученных на основе представлений о непрерывной среде для этих взаимодействий, играющих роль при малых расстояниях, сомнительна. Поэтому более целесообразно обратиться в этих случаях к микротeorии (см. гл. III).

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В РАСТВОРАХ

§ 1. Диполь-дипольный перенос в жестких растворах

а) **Кинетика затухания числа доноров.** Чтобы получить макроскопические следствия переноса энергии, нужно усреднить вероятность переноса по совокупности молекул доноров и акцепторов энергии. Результаты этого усреднения зависят от конкретных предположений о взаимном расположении молекул и об его изменении за время возбужденного состояния молекул доноров.

Предположим, что имеется раствор в прозрачном в данной спектральной области растворителе, в котором статистически однородно распределены молекулы — доноры и акцепторы энергии. При достаточно большой вязкости растворителя можно считать, что за время возбужденного состояния взаимные расстояния и ориентация молекул не изменяются. Такие растворы называются обычно «жесткими». Они могут быть как кристаллическими, так и аморфными.

В большинстве случаев можно считать, что концентрация возбужденных молекул-доноров энергии очень мала, т. е. что источник возбуждения достаточно слаб. Тогда каждую возбужденную молекулу можно рассматривать независимо от других, и усреднение сводится к учету различных конфигураций акцепторов энергии относительно доноров.

Что касается концентрации молекул-акцепторов энергии, то она, вообще говоря, может быть не мала. Ограничение, накладываемое ниже на концентрацию акцепторов, будет связано только с тем, что мы будем пренебрегать их взаимодействием, а также конечным объемом молекул и в связи с этим считать, что присутствие одной молекулы акцептора вблизи донора не мешает присутствию другой. Другими словами, не будет учитываться конечное число мест в ближайших координационных сферах около донора. При таких предположениях взаимодействие донор—акцептор не ограничивается парным взаимодействием каждого донора только с одним акцептором.

В связи с этим процедура усреднения скорости переноса по совокупности молекул доноров и акцепторов имеет некоторые особенности. Действительно, увеличение числа молекул-акцепторов около данного донора приводит к необходимости суммирования скорости переноса по молекулам акцептора. С другой стороны, нужно усреднить скорость переноса энергии от разных доноров и при этом необходимо произвести усреднение по различным конфигурациям акцепторов относительно доноров. Это значит, что нужно усреднить не скорости переноса, а различные экспоненты, по которым затухает число доноров с различной окружающей конфигурацией акцепторов. Впервые Ферстером в [12], а затем в других вариантах в [50, 51] была предложена процедура, которая дает возможность одновременно учесть эти оба эффекта. Для этого суммирование и усреднение производится до интегрирования кинетических уравнений.

Следуя работам [52, 53] А. М. Самсона и И. М. Розмана с сотрудниками, применим следующее рассуждение. Пусть сначала имеется только один донор и один акцептор. Вероятность того, что в момент t еще не было переноса (если пренебречь пока спонтанным распадом, то это вероятность того, что молекула донора еще возбуждена), а молекула акцептора находится в элементе объема dV на расстоянии R от донора, есть

$$\rho_1(R, t) \frac{dV}{V}, \quad (2.1)$$

где V — рассматриваемый объем. В этой главе мы будем везде предполагать, что условия применимости теории Ферстера выполнены. Поэтому в случае неподвижных молекул]

$$\rho_1(R, t) = e^{-W(R)t}, \quad (2.2)$$

где $W(R)$ определяется для диполь-дипольного переноса по (1.36).

Предположим теперь, что имеется один донор и N_A акцепторов, расположенных в элементах объема $dV_1, dV_2, \dots, dV_i, \dots, dV_{N_A}$. Тогда соответствующая вероятность равна произведению вероятностей, если предполагать, что акцепторы не взаимодействуют (это соответствует суммированию по акцепторам скоростей переноса):

$$\prod_{i=1}^{N_A} \rho_1(R_i, t) \frac{dV_i}{V^{N_A}}. \quad (2.3)$$

Теперь нужно усреднить эту вероятность по совокупности доноров. Если считать распределение акцепторов относительно доноров случайным и пренебрегать конечным объемом акцепторов, то усреднение по большому числу доноров можно свести к интегрированию по всем dV_i , так как разные доноры отличаются только

расположением относительно них акцепторов. Все такие интегралы будут одинаковы, так как, согласно сделанным предположениям, присутствие одного акцептора не мешает присутствию другого. В результате получаем следующую среднюю вероятность отсутствия переноса:

$$\rho(t) = \left(\frac{1}{V} \int_V \rho_1(R, t) dV \right)^{N_A}.$$

При $V \rightarrow \infty$ это выражение можно преобразовать, воспользовавшись тем, что $\rho_1(R, t)$ меньше единицы только в небольшой области около $R=0$. Если обозначить

$$x = 1 - \frac{1}{V} \int_V \rho_1(R, t) dV,$$

то при $V \rightarrow \infty$ $x \ll 1$, и поэтому $1 - x \approx e^{-x}$. Отсюда

$$\rho(t) = \left[\exp \left(\frac{1}{V} \int_V \rho_1 dV - 1 \right) \right]^{N_A} = \exp \left[\frac{N_A}{V} \left(\int_V \rho_1 dV - V \right) \right] = e^{-H(t)},$$

где

$$H(t) = c_A \int (1 - \rho_1) dV. \quad (2.4)$$

Здесь $c_A = N_A/V$ — число молекул-акцепторов в единице объема.

Функция $\rho_1(R, t)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = -W(R) \rho_1$$

и является нормированной концентрацией акцепторов в предположении, что все доноры помещены в начало координат. Важно подчеркнуть, что пространственное распределение акцепторов в такой «совмещенной конфигурации», вообще говоря, не будет однородным. Оно будет однородным только в начальный момент после мгновенного импульсного возбуждения (δ -возбуждение) и не будет однородным в стационарных условиях. Действительно, в совмещенной конфигурации, как только произошел перенос в какой-либо акцептор, его нужно считать выбывшим из игры, так как соответствующий ему в реальной конфигурации донор потерял возбуждение.

Очевидно, что конфигурации с более близким к началу координат расположением акцепторов (т. е. с меньшим расстоянием между донором и акцептором) и более благоприятной их ориентацией будут выбывать быстрее. Этот «эффект обеднения», аналогичный рассмотренному впервые в теории флюоресценции кристаллофосфоров [54], приводит к тому, что закон затухания числа доноров является неэкспоненциальным. При этом закон затухания

зависит от характера возбуждения. Так, например, затухание после δ -возбуждения отличается от затухания после выключения стационарного возбуждения [8].

Если учесть теперь, что число доноров $n(t)$ уменьшается не только благодаря переносу, но и путем спонтанного испускания, то получим

$$n(t) = n_0 \exp(-t/\tau_0) \rho(t) = n_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau_0} - H(t)\right]. \quad (2.5)$$

При вычислении $H(t)$ по (2.4) нужно принять во внимание, что скорость переноса зависит не только от расстояния R , но и от взаимной ориентации дипольных моментов. При вычислении можно считать, что дипольный момент донора направлен по оси z , и проводить усреднение по ориентациям акцепторов.

Проведем теперь вычисление функции

$$H(t) = c_A \iint (1 - e^{-wt}) dV d\Omega,$$

где $d\Omega$ — элемент телесного угла, определяющего направление дипольного момента акцептора, и интегрирование производится по всему объему и всем направлениям дипольного момента и радиуса-вектора. Будем считать, что вероятность переноса определяется (1.36). Тогда получим

$$H(t) = \frac{c_A}{6} \sqrt{\frac{3}{2}} R_0^3 \sqrt{\frac{t}{\tau_0}} \int_0^\infty (1 - e^{-y}) y^{-3/2} dy \int \sqrt{\chi^2} d\Omega. \quad (2.6)$$

Здесь введена подстановка

$$y = \frac{3}{2} \chi^2 \frac{t R_0^6}{\tau_0 R^6},$$

и интегрирование до $y = \infty$ (или $R = 0$) предполагает, что можно пренебречь радиусами молекул (см. далее § 1д).

Интеграл по y равен $2\sqrt{\pi}$, а интегрирование по углам должно содержать два этапа: сначала нужно усреднить проекцию диполя акцептора на направление электрического поля донора (рис. 2.1), а затем усреднить угловую зависимость поля диполя ($\sqrt{\chi^2} = \sqrt{3 \cos^2 \vartheta_1 + 1}$) по направлению радиуса-вектора:

$$1) \quad \frac{1}{4\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \cos \vartheta_2 \sin \vartheta_2 d\vartheta_2 d\varphi_2 = \frac{1}{2};$$

$$2) \quad \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \sqrt{3 \cos^2 \vartheta_1 + 1} \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi_1 = 2 \left[1 + \frac{1}{2\sqrt{3}} \ln(2 + \sqrt{3}) \right] \cdot 2\pi.$$

Численное значение выражения в квадратных скобках равно 1,38. Итак,

$$H(t) = \frac{c_A}{3} \sqrt{\frac{3}{2}} R_0^3 \sqrt{\frac{t}{\tau_0}} \sqrt{\pi} \cdot 2\pi \cdot 1,38 = 2q_1 \sqrt{\frac{t}{\tau_0}},$$

где

$$q_1 = \frac{1,38}{\sqrt{6}} \pi^{3/2} R_0^3 c_A \approx 3,14 R_0^3 c_A. \quad (2.7)$$

Таким образом, получаем закон затухания числа доноров

$$n(t) = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - 2q_1 \sqrt{\frac{t}{\tau_0}}\right). \quad (2.8)$$

Возможен такой случай, когда ориентационное движение происходит значительно быстрее, чем трансляционное, и за время возбужденного состояния успевает происходить усреднение по ориентации. Тогда при вычислении нужно с самого начала положить $\chi^2 = 2/3$. В этом случае получим ту же формулу (2.8), но вместо q_1 нужно подставить [55]

$$q = \frac{q_1}{0,845} = \frac{2}{3} \pi^{3/2} R_0^3 c_A \approx 3,71 R_0^3 c_A. \quad (2.9)$$

Закон затухания числа доноров (2.8) был выведен впервые Ферстером [12], а позднее также в [50, 51]. Имея закон затухания при δ -возбуждении, можно найти закон затухания при любом другом виде возбуждения. Затухание после выключения стационарного возбуждения вычислено, например, в [8]. Оно значительно ближе к экспоненциальному, чем (2.8).

б) Кинетика высвечивания акцептора. В том случае, когда молекулы акцептора сами люминесцирует, представляет интерес кинетика изменения числа возбужденных молекул акцептора, т. е. кинетика сенсibilизированной люминесценции.

Предположим, что возбуждение производится очень коротким импульсом (δ -возбуждение) и передача энергии молекулам акцептора происходит только путем переноса энергии (практически передача энергии часто происходит также в результате реабсорбции излучения донора, см. гл. VI, § 5). Тогда кинетические уравнения для числа возбужденных молекул донора n_1 и числа возбужденных молекул акцептора n_2 имеют следующий вид:

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{n_1}{\tau_1} - wn_1, \quad \frac{dn_2}{dt} = -\frac{n_2}{\tau_2} + wn_1, \quad (2.10)$$

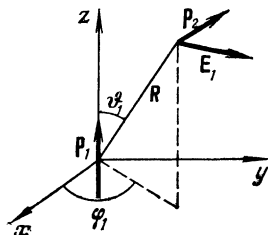


Рис. 2.1. Схема, поясняющая усреднение по взаимной ориентации диполей p_1 и p_2 .

где τ_1 и τ_2 — времена затухания соответственно донора и акцептора, учитывающие как излучательные, так и безызлучательные переходы.

Если вероятность переноса w не зависит от времени, то решение этих уравнений при начальных условиях $n_1(0) = n_{10}$ и $n_2(0) = 0$ представляется экспонентами ($\tau_2 > \tau_1$)

$$n_1 = n_{10} \exp\left(-\frac{1}{\tau_1} - w\right)t, \quad (2.11)$$

$$n_2 = \frac{n_{10} w \tau_1 \tau_2}{\tau_2 - \tau_1 + w \tau_1 \tau_2} \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) - \exp\left(-\frac{1}{\tau_1} - w\right)t \right].$$

Однако при диполь-дипольном переносе между неподвижными молекулами в соответствии с (2.8) вероятность переноса зависит от времени:

$$w(t) = \frac{dH}{dt} = (\tau_1 t)^{-1/2} q. \quad (2.12)$$

В этом случае получается [8, 56], что

$$n_2(t) = \sqrt{\pi} q_2 e^{-q_2^2} \left\{ \Phi\left(q_2 + \sqrt{\left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2}\right)t}\right) - \Phi(q_2) \right\} e^{-t/\tau_2}, \quad (2.13)$$

где

$$q_2 = q \left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_2}\right)^{-1/2}, \quad \Phi(q) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^q e^{-x^2} dx.$$

Кривые высвечивания акцептора приведены в [8, 56].

в) Выход люминесценции и среднее время жизни доноров. Сравнение с экспериментом. В результате переноса энергии уменьшается выход люминесценции молекул донора и сокращается средняя длительность их возбужденного состояния. Это явление называется обычно резонансным тушением. Характерно, что вследствие неэкспоненциального уменьшения числа доноров со временем изменение выхода и средней длительности не пропорциональны друг другу.

Если известен закон затухания при δ -возбуждении, то относительный квантовый выход люминесценции и ее среднюю длительность можно найти по формулам

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{\tau_0 n_0} \int_0^{\infty} n(t) dt, \quad \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{\int_0^{\infty} t n(t) dt}{\int_0^{\infty} n(t) dt}, \quad (2.14)$$

где η_0 и τ_0 — квантовый выход и длительность люминесценции в отсутствие переноса.

Действительно, число квантов, излучаемых в единицу времени, равно произведению вероятности излучения $1/\tau_a$ на число возбужденных молекул $n(t)$. В отсутствие переноса число возбужденных молекул убывает по экспоненте $n_0 e^{-t/\tau_0}$. Поэтому

$$\eta_0 = \frac{1}{\tau_a} \int_0^{\infty} e^{-t/\tau_0} dt = \frac{\tau_0}{\tau_a}, \quad \eta = \frac{1}{n_0 \tau_a} \int_0^{\infty} n(t) dt.$$

Для определения средней длительности жизни нужно принять во внимание, что число квантов, испускаемое в интервале времени $t, t+dt$, равно

$$dn = \frac{n(t)}{\tau_a} dt.$$

Поэтому средняя длительность люминесценции равна

$$\tau = \frac{\int t dn}{\int dn} = \frac{\int_0^{\infty} t n(t) dt}{\int_0^{\infty} n(t) dt}.$$

Если $n(t)$ выражается формулой (2.8), то получаем

$$\begin{aligned} \frac{\eta}{\eta_0} &= 1 - 2qe^{q^2} \int_q^{\infty} e^{-x^2} dx, \\ \frac{\tau}{\tau_0} &= \frac{1 + q^2 - (3 + 2q^2) qe^{q^2} \int_q^{\infty} e^{-x^2} dx}{1 - 2qe^{q^2} \int_q^{\infty} e^{-x^2} dx}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Последнюю формулу можно записать также следующим образом:

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{3}{2} + q^2 - \frac{\eta_0}{2\eta}.$$

При малых концентрациях акцептора, если $q \ll 1$, получаются следующие приближенные выражения:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 - \sqrt{\pi} q, \quad \frac{\tau}{\tau_0} = 1 - \frac{\sqrt{\pi}}{2} q, \quad (2.16)$$

которые показывают, что при малых концентрациях выход уменьшается вдвое сильнее, чем τ . Напомним, что q пропорционально концентрации акцептора и кубу характеристического расстояния R_0 . Значение коэффициента пропорциональности определяется по (2.7) или (2.9) в зависимости от предположения об ориентационном движении.

В связи с тем, что R_0 вычисляется из оптических характеристик молекул донора и акцептора, имеется возможность сравнения теории с экспериментом без каких-либо подгоночных параметров. Такое сравнение производилось неоднократно. В настоящее время можно считать, что в тех случаях, когда условия применимости теории достаточно хорошо выполняются, имеется полное согласие между теорией и экспериментом. Наиболее надежные данные относятся к двухкомпонентным растворам органических веществ типа люминесцирующих красителей.

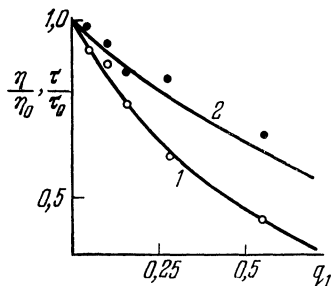


Рис. 2.2. Резонансное тушение 3-аминофталимидов хризоидином в глицериновых растворах в зависимости от параметра q_1 (2.7). Сплошные кривые вычислены по (2.15). Кривая 1 — относительный выход τ_1/τ_0 . Кривая 2 — относительная средняя длительность τ/τ_0 . Точки — экспериментальные (по [8]).

времени жизни (измерение τ производилось на фазовом флуорометре).

Наиболее обширные исследования переноса энергии между сложными органическими молекулами в жестких растворах были проведены в серии работ И. М. Розмана с сотрудниками [57—60]. В этих работах применялись растворы в пластмассах и тщательно учитывался и исключался перенос путем реабсорбции излучения. Нужно подчеркнуть, что радиационный перенос неизбежно сопровождает явление резонансного безызлучательного переноса, так как и в том и в другом случае существенно перекрытие спектров. Однако влияние радиационного переноса зависит от геометрических факторов и может быть уменьшено путем измерений, например, на тонких слоях. Радиационный перенос может быть также учтен расчетным путем (см. гл. VI, § 5).

Первоначально в [57—60] было констатировано, что экспериментальные значения скорости переноса получаются в 1,8 раза больше теоретических. Впоследствии [61] выяснилось, что

На рис. 2.2 приведены данные из работы [8] для резонансного тушения в растворах 3-аминофталимидов и хризоидина в глицерине. Вязкость глицерина обычно достаточна, чтобы можно было пренебречь смещением молекул за время возбужденного состояния. Вычисленное из перекрытия спектров люминесценции 3-аминофталимидов и поглощения хризоидина характеристическое расстояние R_0 равно 43 Å. Несмотря на то, что измерения были ограничены сравнительно небольшими концентрациями, можно видеть, что согласие между теорией и экспериментом хорошее как для относительного выхода донора, так и для среднего

это расхождение объясняется ошибкой в расчетной формуле, где был пропущен множитель $\sqrt{\pi} \approx 1,77$ (в [61] дана также сводка других измерений).

На рис. 2.3 приведены в качестве примера данные из [60] о зависимости выхода люминесценции донора (1,1', 5,5'-тетрафенил-3,3'-дипиразолил) от концентрации акцептора (1,3,5-трифенил- Δ^2 -пиразолин). Растворителем служил полистирол. Как видно из рисунка, имеется хорошее согласие с теорией при изменении концентрации акцептора на два порядка. В [60] было показано также, что хорошо согласуется с теорией и соотношение между выходом люминесценции и временем жизни. Применявшиеся в [57—60] акцепторы сами люминесцировали, и поэтому имелась возможность проводить измерения не только тушения люминесценции донора, но и сенсibilизированной люминесценции акцептора. Определенная по интенсивности сенсibilизированной люминесценции скорость переноса также удовлетворительно согласуется с теорией. Небольшие расхождения в некоторых случаях объясняются, по-видимому, трудностями точного учета доли радиационного переноса.

Таким образом, можно считать, что для жестких растворов органических веществ теория Ферстера хорошо подтверждается экспериментом. Тем самым подтверждается правильность оценок применимости сделанных предположений: выполнения условий слабого диполь-дипольного взаимодействия, возможности пренебречь запрещенным объемом (см. § 1д), условий неподвижности молекул и их хаотического распределения и т. п. Можно отметить также, что часть этих предположений подвергалась непосредственной проверке и для случая внутримолекулярного переноса в работах Страйера и Хогланда [62], где было показано, что выполняется закон R^{-6} и зависимость переноса от интеграла перекрытия спектров.

В [62] донором и акцептором энергии служили слабо связанные части одной и той же большой молекулы. Расстояние между ними можно было определить из структурных соображений и проверить зависимость R^{-6} . В другом случае расстояние между до-

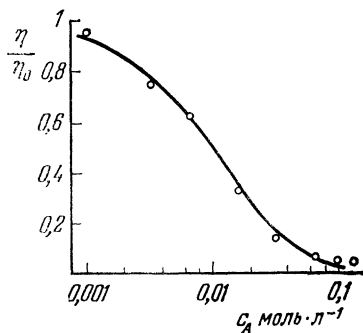


Рис. 2.3. Один из случаев резонансного переноса, исследованный в [60]. Сплошная кривая — теоретическая, вычисленная при значении $R_0 = 22 \text{ \AA}$, полученном из перекрытия спектров. Точки — экспериментальные.

нором и акцептором сохранялось постоянным, но спектр излучения донора изменялся путем изменения растворителя. При изменении величины интеграла перекрытия спектров в 40 раз было найдено соответствующее изменение вероятности переноса энергии.

г) Влияние переноса энергии на поляризацию люминесценции (концентрационная деполаризация люминесценции). Если доноры и акцепторы — одинаковые молекулы, то перенос энергии не влияет на выход люминесценции. Однако перенос энергии между одинаковыми молекулами непосредственно сказывается на степени поляризации люминесценции, так как получившаяся после возбуждения анизотропия быстро исчезает в результате переноса энергии.

Концентрационная деполаризация люминесценции особенно хорошо наблюдается, когда дипольный момент электронного перехода имеет одно и то же направление для поглощения и излучения и жестко связан со скелетом молекулы. Это имеет место для многих сложных органических молекул в случае перехода между невырожденным основным и первым возбужденным электронным состоянием. Как известно, в таких случаях в достаточно вязком растворе и при малой концентрации степень поляризации люминесценции достигает 50%.

Проведем вычисление поляризации люминесценции после переноса энергии [63]. Пусть люминесценция возбуждается поляризованным светом, электрический вектор которого направлен по оси z . Обозначим интенсивность люминесценции с электрическим вектором, направленным вдоль z и x соответственно, I_z и I_x (направление наблюдения вдоль оси y). Анизотропию люминесценции в данном случае удобно характеризовать величиной

$$r = \frac{I_z - I_x}{I_z + 2I_x} \quad (2.17)$$

(степень поляризации $P = \frac{I_z - I_x}{I_z + I_x}$ связана с r соотношением $r = \frac{P}{2 - P}$); анизотропия испускания r удобнее, чем степень поляризации P , так как первая дает непосредственно отношение поляризованной части интенсивности к полной интенсивности, учитывающей все три компоненты, и поэтому обладает аддитивностью, т. е. $r = \sum r_i I_i$, где I_i — интенсивность с анизотропией r_i). Будем считать, что молекулы хаотически ориентированы в жестком растворе и ориентация дипольных моментов не изменяется за время возбужденного состояния.

Поскольку мы связали направление электрического вектора возбуждающего света с осью z , то направление обоих диполей \mathbf{p} и \mathbf{p}' («донора» и «акцептора») нужно считать произвольным (рис. 2.4). Радиус-вектор, проведенный от одного диполя к дру-

гому $\mathbf{R} = R\mathbf{e}$, где \mathbf{e} имеет компоненты $e_x = \sin \vartheta \cos \varphi$, $e_y = \sin \vartheta \sin \varphi$, $e_z = \cos \vartheta$. Согласно (1.33), вероятность переноса пропорциональна ориентационному фактору

$$|\chi|^2 \sim [3(\mathbf{p}\mathbf{e})(\mathbf{p}'\mathbf{e}) - \mathbf{p}\mathbf{p}']^2.$$

Компоненты интенсивности люминесценции, испускаемой после одного переноса, пропорциональны выражениям

$$I_x \sim \overline{p_z^2 p_x'^2 \chi^2}, \quad I_x \sim \overline{p_x^2 p_x'^2 \chi^2}, \quad (2.18)$$

где чертой обозначено усреднение по всем углам.

Три множителя в (2.18) появляются по следующим причинам. Амплитуда колебаний диполя \mathbf{p} пропорциональна его проекции на направление возбуждающего электрического поля $E = E_z$, т. е. p_x . Компонента электрического поля, создаваемого диполем \mathbf{p} , направленная вдоль диполя \mathbf{p}' , пропорциональна $|\chi|$. Наконец, компоненты амплитуды электрического поля, излучаемого диполем \mathbf{p}' , пропорциональны соответственно проекциям диполя \mathbf{p}' на оси z и x . Переходя от амплитуд к интенсивностям, получаем (2.18). Таким образом, нужно усреднить следующее выражение:

$$I_x \sim p_x^2 p_x'^2 [3(p_x \sin \vartheta \cos \varphi + p_y \sin \vartheta \sin \varphi + p_z \cos \vartheta) \times \\ \times (p'_x \sin \vartheta \cos \varphi + p'_y \sin \vartheta \sin \varphi + p'_z \cos \vartheta) - (p_x p'_x + p_y p'_y + p_z p'_z)]^2$$

и аналогичное выражение для I_x .

Усреднение по направлениям радиуса-вектора и по направлениям диполей может быть проведено независимо. При этом нужно принять во внимание следующую таблицу средних величин (все выражения с первыми степенями косинусов и синусов обращаются в нуль):

$$\begin{aligned} \overline{\cos^2 \vartheta} &= 1/3, & \overline{\cos^4 \vartheta} &= 1/5, & \overline{\sin^2 \varphi \cos^2 \varphi} &= 1/8, \\ \overline{\sin^2 \vartheta} &= 2/3, & \overline{\sin^4 \vartheta} &= 8/15, & \overline{\sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta} &= 2/15, \\ \overline{\sin^2 \varphi} &= \overline{\cos^2 \varphi} = 1/2, & \overline{\sin^4 \varphi} &= 3/8, \\ \overline{p_x^2 p_x'^2 p_x^2 p_x'^2} &= p^8/225, & \overline{p_x^2 p_x'^2 p_x^4} &= p^8/75, & \overline{p_x^4 p_x'^4} &= p^8/25. \end{aligned}$$

Проведя вычисления, получим

$$I_x \sim \frac{1}{5} \left(\frac{14}{225} + \frac{12}{75} + \frac{4}{25} \right) = \frac{86}{1125}, \\ I_x \sim \frac{1}{5} \left(\frac{13}{225} + \frac{14}{75} + \frac{3}{25} \right) = \frac{82}{1125}$$

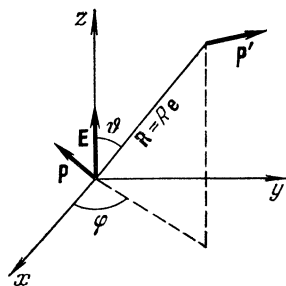


Рис. 2.4. К расчету влияния переноса энергии на анизотропию люминесценции.

или

$$r = \frac{I_z - I_x}{I_z + 2I_x} = \frac{2}{125} = 0,016.$$

До переноса компоненты интенсивности $I_{x0} \sim p_x^4$, $I_{y0} \sim \overline{p_x^2 p_y^2}$ или анизотропия $r_0 = 0,4$. Таким образом, уже после одного переноса анизотропия люминесценции уменьшается в 25 раз. Поэтому в теории концентрационной деполяризации обычно предполагается, что излучение уже после одного переноса полностью деполяризовано.

Несмотря на такое упрощение, теория концентрационной деполяризации довольно сложна в связи с тем, что необходимо учитывать не только перенос от первоначально возбужденных молекул, но и обратный перенос. В случае ферстеровского механизма обратный перенос может рассматриваться как независимый от прямого переноса. Сложность процедуры усреднения в этом случае состоит в том, что возбуждение может возвращаться на первоначально возбужденную молекулу после различного числа шагов миграции по совокупности молекул.

Различные модели переноса, приводящего к деполяризации, рассматривались в большом числе работ [64—72]*). Здесь проведем следующее простое рассмотрение, чтобы разъяснить сущность задачи.

Очевидно, что наиболее сильная деполяризация происходила бы в том случае, если возбуждение, покидая донор, уже не возвращалось бы к нему в процессе миграции. В этом случае относительная анизотропия равна относительному выходу люминесценции донора, т. е. $r/r_0 = \eta/\eta_0$, где η определяется по (2.14). На самом деле имеется некоторая «вероятность возвращения». Если обозначить число первоначально возбужденных молекул n_1 , а получивших возбуждение от них — n_2 , то можно записать следующие кинетические уравнения:

$$\dot{n}_1 = -\frac{n_1}{\tau} - wn_1 + \alpha wn_2, \quad \dot{n}_2 = -\frac{n_2}{\tau} - wn_2 + \alpha wn_1, \quad (2.19)$$

где $w = q_1 (\tau t)^{-1/2}$. Здесь при помощи коэффициента α учтена указанная выше «вероятность возвращения» ($0 \leq \alpha \leq 1$). Этот коэффициент, вообще говоря, зависит от времени и концентрации. Если в качестве грубого приближения принять его постоянным, то решение имеет вид

$$n_1(t) = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau} - 2q_1 \sqrt{\frac{t}{\tau}}\right) \text{ch}\left(2\alpha q_1 \sqrt{\frac{t}{\tau}}\right) \quad (2.20)$$

*) Наиболее полное решение задачи дано Е. Н. Бодуновым [71].

и анизотропия

$$r = \frac{r_0}{\tau n_0} \int_0^{\infty} n_1(t) dt. \quad (2.21)$$

Отметим, что при $\alpha=1$, т. е. в предположении только парного взаимодействия (возбуждение всегда возвращается только на ту же молекулу), r/r_0 стремится к $1/2$ при увеличении концентрации [12]. Это напоминает рассмотренный в гл. I некогерентный перенос между двумя одинаковыми молекулами.

Экспериментальные исследования концентрационной деполяризации люминесценции вязких растворов проводились в большом числе работ. Обзор более ранних работ можно найти в монографиях П. П. Феофилова [73], А. М. Саржевского и А. Н. Севченко [74]. Качественное подтверждение того, что деполяризация объясняется переносом энергии, не вызывает сомнений. Однако количественное сравнение теории с экспериментом затрудняется не только приближенным характером теории, но и трудностью учета деполяризации, вызванной вторичной люминесценцией,

возбуждаемой вследствие реабсорбции, степень поляризации которой мала [63]. Методы введения поправок на влияние вторичной люминесценции разрабатывались, начиная с работы С. И. Вавилова [75], в большом числе работ (см. в особенности работу Будо и Кечкемети [76]). Тем не менее не все экспериментальные данные представляются вполне надежными. Другая трудность сравнения теории с экспериментом состоит в том, что концентрационная деполяризация сопровождается обычно концентрационным тушением, причиной которого является резонансное тушение димерами. Вследствие этого в некоторых случаях степень поляризации при больших концентрациях начинает даже возрастать [68]. Поэтому для сравнения с теорией измерения поляризации должны сопровождаться измерениями длительности жизни или проводиться только в тех пределах концентрации, когда тушение еще мало. При наличии конкурирующего резонансного переноса теория также должна быть уточнена.

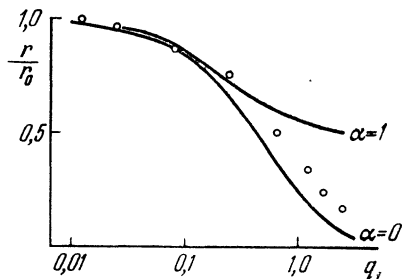


Рис. 2.5. Зависимость относительной анизотропии люминесценции от концентрации глицириновых растворов родамина 6Ж, $q_1 = 3,14 R \delta \text{ с}_A$ (см. 2.7). Сплошные кривые вычислены по (2.20) с $\alpha=0$ и $\alpha=1$. Экспериментальные точки пересчитаны по данным [77] при $R_0 = 52 \text{ \AA}$.

В качестве примера приведем (рис. 2.5) экспериментальные данные из работы Кавского [77]. Данные не исправлены на тушение, так как длительность жизни в [77] не измерялась (если судить по выходу люминесценции, тушение невелико). На рисунке приведены теоретические кривые для $\alpha=0$ и $\alpha=1$. Как видно, экспериментальные данные хорошо согласуются с теорией для малых концентраций, а при больших концентрациях идут, как и следует ожидать, выше кривой с $\alpha=0$. Это показывает, что «эффект возвращения» имеет место.

д) Учет «запрещенного объема» и ближнего порядка. Проведенное при усреднении вероятности переноса интегрирование (2.6) от значения $R=0$ не соответствует реальным условиям, молекулы донора и акцептора не могут сблизиться сильнее, чем на расстояние $R=R_1$, где R_1 — сумма радиусов молекул донора и акцептора («запрещенный объем»). Отвлекаясь от того обстоятельства, что на таких малых расстояниях может быть несправедливо дипольное приближение и нужно учитывать другие виды взаимодействия (например, мультипольное или обменное), можно внести уточнение в расчет закона затухания числа доноров (2.8) [78, 79]. Тем самым частично будет учтен конечный объем молекул, хотя предположение о точечности акцепторов остается в силе.

Предположим для простоты, что ориентационный множитель $\chi^2=2/3$ (расчет без этого предположения см. в [79]). Тогда получим

$$H(t) = \frac{2\pi}{3} R_1^3 \sqrt{y_1} c_A \int_0^{y_1} (1 - e^{-y}) y^{-3/2} dy = \\ = \frac{4\pi R_1^3}{3} c_A \left(e^{-y_1} - 1 + 2\sqrt{y_1} \int_0^{\sqrt{y_1}} e^{-x^2} dx \right), \quad (2.22)$$

где введено обозначение $y_1 = \left(\frac{R_0}{R_1}\right)^6 \frac{t}{\tau_0}$.

Закон затухания числа доноров с учетом «запрещенного объема» отличается от ферстеровского (2.8). Только при $y_1 \gg 1$ он переходит в (2.8). Уже при $y_1 \geq 10^3$ затухание до 0,1 начальной величины следует по (2.8) с точностью лучше 1% [79].

С другой стороны, легко видеть, что при $y_1 \ll 1$ имеется начальный экспоненциальный участок затухания. Разлагая (2.22) по y_1 , получим

$$H(t) \approx wt, \quad (2.23)$$

где

$$w = \frac{4\pi}{3} \frac{R_0^6}{\tau_0 R_1^3} c_A.$$

Нужно, однако, иметь в виду, что этот начальный экспоненциальный участок может быть очень коротким. Так, для молекул кра-

сителей $R_0/R_1 \sim 5$, и условие $y_1 \ll 1$ соответствует $t \ll 10^{-4} \tau_0$, а уже, начиная с $t \sim 0,1 \tau_0$, затухание идет по (2.8).

Приведем еще формулы для выхода и средней длительности люминесценции донора, пригодные для малой концентрации акцептора:

$$\eta = \eta_0 \left[1 - w\tau_0 \operatorname{arctg} \left(\frac{R_0}{R_1} \right)^3 \right], \quad (2.24)$$

$$\tau = \tau_0 \left\{ 1 - \frac{w\tau_0}{2} \left[\operatorname{arctg} \left(\frac{R_0}{R_1} \right)^3 + \frac{R_0^3/R_1^3}{1 + R_0^3/R_1^3} \right] \right\}.$$

Сравнивая эти формулы с (2.16), видим, что отличие отношения начальных наклонов кривых зависимости τ и выхода от 1 : 2 в принципе дает возможность определить R_0/R_1 , если это отношение не слишком велико. Более подробное обсуждение влияния «запрещенного объема» провели М. М. Рикенглаз и И. М. Розман в [79].

Отметим в заключение еще одно обстоятельство, которое делает изложенную выше процедуру усреднения скорости переноса приближенной. Интегрирование в (2.6) или (2.22) предполагает, что расположение акцепторов относительно доноров вполне статистически однородно. На самом деле даже в жидкостях, не говоря уже о кристаллах, существует ближний порядок, и молекулы акцептора могут занимать более или менее определенные положения относительно донора. Кроме того, однородное распределение может нарушаться и по другим причинам, например, из-за того, что акцепторы и доноры являются ионами.

Учет ближнего порядка в особенности необходим при малых R_0 . В этих случаях необходимо перейти от интегрирования к суммированию, причем целесообразно суммировать по координационным сферам около донора. Соответствующее выражение для функции $H(t)$ будет иметь вид

$$H(t) = \frac{c_A}{N} \sum_i (1 - e^{-W(R_i)t}) \nu_i, \quad (2.25)$$

где ν_i — число мест в i -й координационной сфере, N — общее число мест в единице объема, R_i — радиус i -й координационной сферы. Поскольку (2.25) получено в тех же предположениях, что и раньше, то оно справедливо только при условии $c_A/N \ll 1$, т. е. при условии, что число мест, занятых акцептором в каждой координационной сфере, мало по сравнению с ν_i . Практически это ограничивает концентрацию акцептора несколькими процентами (см. § 1е).

Влияние электростатического взаимодействия ионов рассмотрено в работах Е. Н. Бодунова [83—85]. В [83] сделано предположение, что взаимодействие между ионами описывается экранированным кулоновским потенциалом по Дебаю. Тогда в про-

странственное распределение акцепторов необходимо ввести соответствующий бoльцмановский фактор. Численные вычисления показали, что в случае одноименных ионов скорость переноса в жестких растворах уменьшается на 10—20%. Однако, как показано в [84, 85], в случае жидких растворов влияние зарядов ионов может существенно изменить эффективность переноса. Важно подчеркнуть, что в этом случае значительное влияние на перенос могут оказывать также посторонние ионы, присутствующие в растворе [85, 86].

е) **Усреднение вероятности переноса при большой концентрации акцепторов.** С. И. Голубов и Ю. В. Конобеев [80, 81] и В. П. Сакун [82] распространили теорию на случай больших концентраций молекул-акцепторов. Идея предложенной в этих работах процедуры усреднения вероятности переноса состоит в следующем. Предположим, что мы имеем кристаллическую решетку, часть мест в которой занята акцепторами. Тогда введенная выше вероятность отсутствия переноса $\rho(t)$ выразится следующим образом:

$$\rho(t) = \overline{\exp[-t \sum W(R_i)]}, \quad (2.26)$$

где черта означает усреднение по различным донорам, а суммирование производится по акцепторам вблизи данного донора.

Теперь попытаемся выразить эту же величину путем суммирования по всем узлам решетки, а не только по узлам, занятым акцепторами. В этом случае вероятность отсутствия переноса можно найти с помощью вероятностей встретить узел, занятый или незанятый акцептором. Очевидно, что первая равна c_A/N , а вторая $1 - c_A/N$. Чтобы получить вероятность отсутствия переноса, нужно умножить их соответственно на $\rho_1(t) = \exp(-Wt)$ и на 1 и сложить, т. е. суммарная вероятность равна $1 - \frac{c_A}{N} + \left(\frac{c_A}{N}\right)\rho_1$. Чтобы получить полную вероятность отсутствия переноса, нужно найти произведение вероятностей по всем узлам решетки, т. е.

$$\rho(t) = \prod_{i=1}^N \left[1 - \frac{c_A}{N} + \frac{c_A}{N} \rho_1(R_i) \right]. \quad (2.27)$$

Существенно, что, в отличие от (2.3), число членов в этом произведении N , а не N_A . Отсюда введенная в (2.4) функция $H(t)$ принимает следующий вид:

$$H(t) = - \sum_{i=1}^N \ln \left[1 - \frac{c_A}{N} + \frac{c_A}{N} \exp(-W_i t) \right]. \quad (2.28)$$

Если $c_A/N \ll 1$, то, разлагая логарифм в ряд, получим

$$H(t) \approx \frac{c_A}{N} \sum_{i=1}^N [1 - \exp(-W_i t)],$$

т. е. то же, что и (2.25). В противоположном случае $c_A/N \sim 1$ получаем

$$H(t) \approx t \sum W_i \quad \text{или} \quad \rho(t) = \exp(-t \sum W_i).$$

Таким образом, в этом предельном случае закон затухания числа доноров становится экспоненциальным. Случай $c_A/N \sim 1$ соответствует, например, тому, что акцептором является каждый узел решетки или каждая молекула, например молекула растворителя.

Экспоненциализации закона затухания можно было ожидать, так как окружение всех доноров в этом случае практически одинаково, и причина неэкспоненциальности («эффект обеднения») исчезает. Однако при практическом применении теории нужно иметь в виду, что на тех малых расстояниях, на которых в этом случае происходит перенос, приближение теории Ферстера может оказаться несправедливым. Даже если отвлечься от возможной роли высших мультиполей и обменного взаимодействия, при больших концентрациях положение уровней доноров и акцепторов и, следовательно, интеграл перекрытия спектров будут случайными функциями, связанными со случайным расположением доноров и акцепторов. Это, вообще говоря, должно быть учтено при проведении усреднения, но не учитывается в (2.28).

Приведенные выше качественные рассуждения, на основании которых, следуя замечанию, сделанному в [80], была получена формула (2.28), строго обоснованы в цитированных выше работах [80—82].

§ 2. Диполь-дипольный перенос энергии в жидких растворах

В жидких растворах с малой вязкостью молекулы нельзя считать неподвижными в течение времени возбужденного состояния.

Движение молекул во время процесса переноса энергии может влиять двояким образом. Во-первых, оно может вызывать дополнительный сбой фазы волновых функций системы взаимодействующих молекул или, другими словами, уменьшать время релаксации недиагональных элементов матрицы плотности. Во-вторых, движение молекул может приводить к изменению относительного пространственного расположения доноров и акцепторов. Что касается первого обстоятельства, то в случае конденсированной среды и слабого взаимодействия оно не играет роли, так как ширина спектров обычно определяется внутримолекулярной релак-

сацией. Поэтому в тех случаях, когда можно пользоваться теорией Ферстера и пренебрегать когерентными эффектами («случай очень слабой связи»), можно пренебрегать в этом смысле и движением молекул.

Таким образом, будем считать, что влияние движения молекул сводится к изменению пространственного распределения доноров и акцепторов. В жидком растворе движение молекул в хорошем приближении может рассматриваться на основе представлений о диффузии. В предельном случае очень быстрой диффузии можно ожидать, что «эффект обеднения», который был рассмотрен выше, будет полностью исчезать и распределение акцепторов относительно доноров будет однородным в течение всего времени переноса. Поэтому мы начнем с рассмотрения моделей, в которых заранее делается такое предположение, а затем на основе более точной теории определим условия их применимости.

а) Модель сплошной поглощающей среды. Подобно тому, как в [8] был рассмотрен на основе классической модели элементарный акт переноса энергии, можно предложить классическую модель суммирования переноса от одного донора энергии к большому числу акцепторов. Такой моделью может служить непрерывная поглощающая среда с показателем поглощения $\mu(\omega)$, обусловленным однородным пространственным распределением акцепторов. В качестве классической модели донора возьмем электронный дипольный осциллятор с электрическим моментом, изменяющимся с частотой ω внешнего поля:

$$p = p_0 e^{i\omega t},$$

помещенный в центре сферической полости с радиусом $R_1 \ll \lambda$ (где $\lambda = \lambda_0/n$ — длина волны в среде), вырезанной в сплошной поглощающей среде [87]. Такой подход исключает, конечно, учет как «эффекта обеднения», так и релаксационных процессов. Другими словами, в соответствующей микроскопической картине нужно считать, что молекулы акцептора распределены однородно в течение всего процесса переноса, а релаксация происходит очень быстро.

Вычисление эффективности переноса энергии в этом случае сводится к решению электродинамической задачи об излучении диполя в поглощающей среде. Как известно, полный поток энергии от колеблющегося диполя, находящегося в прозрачной среде с показателем преломления n , равен

$$S_0 = \frac{1}{3} \frac{\omega^4 p_0^2 n}{c^3}. \quad (2.26a)$$

В случае поглощающей среды этот поток уменьшается с расстоянием по закону $S_0 e^{-\mu R}$. Кроме того, поглощение приводит к тому, что вблизи диполя на расстояниях $R \ll \lambda$ имеется дополнительный

поток энергии, обусловленный квазистационарным полем диполя. На расстояниях $R \ll \lambda$ комплексные амплитуды компонент электрического и магнитного полей диполя выражаются следующим образом (см., например, [88], предполагается, что ось диполя направлена по оси z , ϑ — полярный, φ — азимутальный углы, влияние эффективного поля здесь не учитываем):

$$E_{0\vartheta} = -\frac{p_0}{\varepsilon R^3} \sin \vartheta, \quad H_{0\varphi} = \frac{i\omega}{c} \frac{p_0}{R^2} \sin \vartheta, \quad (2.27a)$$

где $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ — комплексная диэлектрическая проницаемость, $\varepsilon = \frac{c^2}{\omega^2} k^2$, $k = k' + ik''$, причем $k' = \omega n/c$, $2k'' = \mu$. Соответствующий поток энергии равен

$$S(R, \vartheta) = \frac{c}{8\pi} (E_{0\vartheta} H_{0\varphi}^* + E_{0\vartheta}^* H_{0\varphi}) \approx \frac{\omega^3}{4\pi c^2} \frac{p_0^2}{R^5} \sin^2 \vartheta \frac{k''}{k'^3}. \quad (2.28a)$$

Здесь сделано предположение, что $k''/k' \ll 1$, т. е. поглощение на длине $\lambda = \lambda_0/2\pi n$ мало ($\mu\lambda \ll 1$). Это предположение всегда справедливо по крайней мере для растворов.

Проведя усреднение по углам ($\overline{\sin^2 \vartheta} = 2/3$) и умножив на величину поверхности сферической полости ($4\pi R_1^2$), найдем полный поток энергии через эту поверхность

$$S_{R_1} = \frac{1}{3} \frac{p_0^2}{R_1^3} \frac{c\mu}{n^3}. \quad (2.29)$$

Суммарный поток складывается из потока S_0 , обусловленного волновым полем, и найденного дополнительного потока

$$S = S_0 + S_{R_1} = \frac{1}{3} \frac{\omega^4 p_0^2 n}{c^3} \left[1 + \mu\lambda \left(\frac{\lambda}{R_1} \right)^3 \right]. \quad (2.30)$$

Так как затухание диполя пропорционально отдаваемой им энергии, то сразу получаем, что время затухания диполя уменьшается в соответствии с формулой

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \left[1 + \mu\lambda \left(\frac{\lambda}{R_1} \right)^3 \right]. \quad (2.31)$$

Отметим, что хотя $\mu\lambda \ll 1$, второй член в (2.31) может быть не мал, так как $R_1 \ll \lambda$.

Классическая модель диполя в сплошной поглощающей среде, в которой перенос энергии рассматривается как результат поглощения в ближней неволновой зоне излучателя, несомненно дает правильную качественную картину. Однако ясно, что эта модель в большинстве случаев не может претендовать на количественное описание. Действительно, если основной вклад в перенос энергии дает взаимодействие с ближайшими молекулами (например, в случае, когда поглощение обусловлено самим растворителем),

то представление о непрерывной среде становится неприменимым и необходимо перейти к микротехории (ср. [89], а также гл. IV, § 9).

б) Модель «полного перемешивания». Вернемся теперь к молекулярной теории и рассмотрим случай, когда за время возбужденного состояния молекулы успевают много раз изменить свою ориентацию и положение, и поэтому можно пренебречь «эффектом обеднения». Величина коэффициента диффузии, при котором справедливо такое предположение, будет оценена ниже (см. § 2в).

В этом случае вне «запрещенного объема», который будем считать сферой с радиусом R_1 , распределение молекул акцептора нужно считать однородным в течение всего времени переноса, и расчет эффективности переноса сводится к суммированию вероятности переноса по этому однородному распределению.

Вероятность переноса к i -й молекуле акцептора, согласно (1.36), равна

$$W_i = \frac{3}{2} \chi^2 \frac{R_0^6}{\tau_0 R_i^3},$$

где

$$R_0^6 = \frac{3c_A}{4\pi n^4 c_A} \int F(\omega) \mu(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4} = \frac{3\bar{\lambda}^4}{4\pi c_A} \int F(\omega) \mu(\omega) \left(\frac{\bar{\omega}}{\omega}\right)^4 d\omega.$$

Здесь чертой обозначены средние значения в области перекрытия спектров.

В соответствии со сделанными предположениями примем $\chi^2 = 2/3$ (см. (1.20)) и, кроме того, суммирование $\sum W_i$ заменим интегрированием

$$\sum_i \frac{1}{R_i^3} \rightarrow c_A \int_{R_1}^{\infty} \frac{4\pi R^2 dR}{R^3} = \frac{4\pi c_A}{3R_1^3}.$$

Отсюда суммарная вероятность переноса

$$w = \sum W_i = \frac{4\pi}{3} \frac{R_0^6}{\tau_0 R_1^3} c_A = \frac{\bar{\lambda}^4}{\tau_0 R_1^3} \bar{\mu}, \quad (2.32)$$

где введено обозначение

$$\bar{\mu} = \int F(\omega) \mu(\omega) \left(\frac{\bar{\omega}}{\omega}\right)^4 d\omega. \quad (2.33)$$

Так как в рассматриваемом случае суммарная вероятность переноса не зависит от времени, то среднее время затухания доноров определяется соотношением

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + w. \quad (2.34)$$

Сравнивая (2.34) с (2.31), видим, что они одинаковы, если положить в классической модели $\mu = \bar{\mu}$, $\lambda = \bar{\lambda}$.

Можно отметить, что величина w как раз равна константе того начального экспоненциального участка затухания, который получается в случае неподвижных молекул при учете «запрещенного объема». Этого следовало ожидать, так как начальный участок соответствует тому времени, в течение которого первоначальное однородное распределение еще не успевает существенно измениться.

в) Диполь-дипольный перенос при учете диффузии молекул. Перейдем теперь к более точной постановке задачи и учтем диффузионное движение молекул. При этом мы будем пользоваться тем же методом, который был развит в работах А. М. Самсона и И. М. Розмана и рассмотрен в § 1 (см. [52, 90, 53], а также дискуссию [91]).

Однако теперь, когда молекулы не неподвижны, вероятность переноса зависит не от начальных положений молекул акцептора, а от их положений в момент времени, предшествующий переносу.

Рассмотрим снова одну молекулу донора и одну молекулу акцептора. Вероятность отсутствия переноса за время t будет теперь суммой соответствующих вероятностей при перемещении акцептора от начального положения R_n до R (считаем, что молекула донора находится в начале координат). Поэтому введенную в § 1 функцию $\rho(R, t)$ будем теперь считать функцией начального положения акцептора R_n и запишем следующим образом:

$$\rho_1(R_n, t) = \int P(R_n, R, t) dV, \quad (2.35)$$

где $P(R_n, R, t) dV$ — вероятность того, что молекула акцептора находится в элементе dV на расстоянии R , и за время от 0 до t переноса не было. Изменение $P(R_n, R, t)$ происходит из-за перемещения молекул и вследствие переноса. Поэтому $P(R_n, R, t)$ как функция R и t подчиняется уравнению

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -W(R)P + D\nabla^2 P, \quad (2.36)$$

где D — сумма коэффициентов диффузии донора и акцептора.

По отношению к функции $\rho_1(R_n, t)$ остается справедливым вывод, приведший к формуле (2.4). Поэтому для средней вероятности отсутствия переноса имеем

$$\rho(t) = \exp \left\{ -c_A \int [1 - \rho_1(R_n, t)] dV_n \right\} = \exp [-H(t)]. \quad (2.37)$$

В отличие от случая неподвижных молекул, здесь, во избежание расходимости, нельзя пренебрегать «запрещенным объемом», и поэтому интеграл в (2.37) берется по всему объему, за исключением сферы с радиусом R_1 .

Воспользовавшись тождеством

$$1 - \rho_1(R_n, t) = - \int_0^t \frac{\partial \rho_1(R_n, t')}{\partial t'} dt'$$

(напомним, что $\rho_1(R_n, 0) = 1$), получим

$$H(t) = -c_A \int dV_n \int_0^t \frac{\partial \rho_1}{\partial t'} dt' = -c_A \int dV_n \int dt' \int \frac{\partial P}{\partial t'} dV. \quad (2.38)$$

Введем теперь функцию

$$\rho'(R, t) = \int P(R_n, R, t) dV_n \quad (2.39)$$

(интегрирование по начальным положениям), которую можно рассматривать как нормированную концентрацию акцепторов около доноров в «совмещенной конфигурации» в момент времени, предшествующий переносу, т. е. как аналог функции $\rho_1(R, t)$, но с учетом диффузии. Функция $\rho'(R, t)$, очевидно, удовлетворяет тому же уравнению (2.36), как и $P(R_n, R, t)$. Подставив теперь в (2.38) $\frac{\partial P}{\partial t}$ из (2.36), получим

$$H(t) = c_A \int \int_0^t W(R) \rho'(R, t') dt' dV - c_A D \int \frac{\partial \rho'}{\partial R} dS. \quad (2.40)$$

Второй член в этом выражении есть результат преобразования интеграла по объему от $\nabla^2 \rho' = \text{div grad } \rho'$ в интеграл по поверхности, ограничивающей рассматриваемый объем, и, следовательно, зависит от граничных условий. (Начальное условие для δ -возбуждения есть, очевидно, $\rho'(R, 0) = 1$).

Граничные условия зависят от физических предположений о процессах, которые происходят на границе сферы «запрещенного объема» с радиусом R_1 . Наиболее общим граничным условием является *)

$$D \frac{\partial \rho'}{\partial R} \Big|_{R=R_1} = v \rho'(R_1, t), \quad (2.41)$$

где v характеризует относительную скорость передачи возбуждения на границе сферы. Следовательно, только в случае $v=0$ предполагается, что нет никаких дополнительных процессов помимо переноса энергии (случай так называемого чисто дистанционного переноса). Если же $v \neq 0$, то это соответствует предположению, что, наряду с переносом по «механизму дальностей-

*) Об условиях применимости такого описания см. гл. VI, § 2.

ствия», имеет место так называемый «столкновительный перенос», обусловленный процессом на границе сферы. Случай $\nu \rightarrow \infty$ (и, следовательно, граничное условие $\rho'(R_1)=0$) соответствует так называемой «черной» сфере, когда каждое достижение акцептором границы сферы приводит к мгновенной передаче энергии.

Таким образом, введение коэффициента $\nu \neq 0$ может служить косвенным способом учета того обстоятельства, что на малых расстояниях приближение слабого диполь-дипольного взаимодействия не выполняется.

Если решение уравнения

$$\frac{\partial \rho'}{\partial t} = -W(R)\rho' + D\nabla^2 \rho' \quad (2.42)$$

найденно, то можно найти $H(t)$ и закон затухания числа доноров

$$n(t) = n_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau_0} - H(t)\right].$$

После этого выход люминесценции и среднее время жизни доноров находятся снова по (2.14).

Для диполь-дипольного взаимодействия $W(R) = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{R_0}{R}\right)^6$, и уравнение (2.42) решается только численными методами. Это решение проведено И. М. Розманом с сотрудниками [90, 53], и его результаты будут обсуждаться ниже.

Здесь же мы, следуя работам Н. Н. Туницкого и Х. С. Багдасарьяна [92] и Иокота и Танимото [93], рассмотрим сначала следующий частный случай (см. также [94, 95, 113]). Предположим, что установилось стационарное пространственное распределение $\rho'(R, \infty)$. В противоположность (2.4), уравнение (2.42) допускает такое стационарное распределение. Тогда перенос происходит с постоянной скоростью, функция $H(t) = wt$ и затухание числа возбужденных доноров $n(t)$ идет по экспоненциальному закону $\exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - wt\right)$. Полагая $\partial \rho' / \partial t = 0$ и вводя подстановку $x = R_1/R$, преобразуем уравнение (2.42) к следующему виду:

$$\frac{\partial^2 \rho'}{\partial x^2} = b^2 x^2 \rho', \quad (2.43)$$

где

$$b = R_0^3 / R_1^2 \sqrt{D\tau_0}. \quad (2.44)$$

Решение уравнения (2.43) известно (см. [96], стр. 246):

$$\rho'(x) = \sqrt{x} \left[C_1 I_{1/4} \left(\frac{bx^2}{2} \right) + C_2 I_{-1/4} \left(\frac{bx^2}{2} \right) \right], \quad (2.45)$$

где I_ν — функция Бесселя мнимого аргумента (модифицированная функция Бесселя). Константы C_1 и C_2 зависят от выбора гранич-

ных условий. Рассмотрим два предельных случая: 1) отсутствие столкновительного переноса, т. е. $\left. \frac{d\rho'}{dx} \right|_{x=1} = 0$; 2) «черная» сфера, т. е. $\rho' |_{x=1} = 0$. В обоих случаях при $x \rightarrow 0$ $\rho'(x) \rightarrow 1$. Из последнего граничного условия получаем

$$C_2 = 2^{-1/2} \Gamma\left(\frac{3}{4}\right) b^{1/2} c_A.$$

В первом случае получим, приняв во внимание правила дифференцирования модифицированных функций Бесселя:

$$C_1 = -C_2 \frac{I_{3/4}\left(\frac{b}{2}\right)}{I_{-3/4}\left(\frac{b}{2}\right)}.$$

Во втором случае получаем

$$C_1 = -C_2 \frac{I_{-1/4}\left(\frac{b}{2}\right)}{I_{1/4}\left(\frac{b}{2}\right)}.$$

Этими результатами можно воспользоваться для того, чтобы оценить условия применимости модели однородной поглощающей среды или случая перемешивания. Для этого предположим, что параметр $b \ll 1$, т. е. что коэффициент диффузии велик. Тогда аргумент функций Бесселя, входящих в (2.45), мал и можно ограничиться первым членом разложения в ряд:

$$I_\nu(z) \approx \frac{1}{\Gamma(\nu+1)} \left(\frac{z}{2}\right)^\nu.$$

Применив это разложение для случая отсутствия столкновительного переноса, получим

$$\rho'(x) \approx 1 - \frac{1}{3} b^2 x$$

или

$$\rho'(R) \approx 1 - \frac{1}{3} b^2 \frac{R_1}{R}. \quad (2.46)$$

(Здесь при выводе необходимо учесть, что $\frac{\Gamma(3/4)\Gamma(1/4)}{\Gamma(5/4)\Gamma(7/4)} = \frac{16}{3}$.) Подставив $\rho'(R)$ в выражение (2.40) для $H(t) = wt$ и проведя интегрирование, найдем диффузионную поправку к скорости переноса в модели однородной среды

$$w = \frac{4\pi}{3} \frac{R_0^6}{\tau_0 R_1^3} c_A \left(1 - \frac{b^2}{4}\right). \quad (2.47)$$

Таким образом, модель однородной среды применима при условии

$$\frac{b^2}{4} = \frac{1}{4} \frac{R_0^6}{R_1^3 D \tau_0} \ll 1. \quad (2.48)$$

Положение существенно изменяется, если существует столкновительный перенос. В этом случае аналогичный расчет для черной сферы дает

$$\rho'(x) \approx 1 - x = 1 - \frac{R_1}{R}, \quad (2.49)$$

т. е. распределение, известное из теории диффузионного тушения люминесценции [97, 98]. При вычислении скорости переноса нужно учесть столкновительный перенос, скорость которого определяется известным выражением $4\pi DR_1 c_A$ (см. также гл. VI, § 2). В результате получаем

$$w = 4\pi DR_1 c_A \left(1 + \frac{b^2}{12}\right). \quad (2.50)$$

Таким образом, в этом случае дистанционный перенос дает малую поправку к столкновительному переносу.

Нужно напомнить, что эти выводы относятся к стационарному периоду переноса, так как с самого начала предполагалось, что скорость переноса постоянна. Однако при больших коэффициентах диффузии время установления может быть достаточно мало по сравнению с τ_0 , и соответственно роль нестационарного периода будет мала. Экспериментально это должно проявиться в экспоненциальности затухания люминесценции доноров и в одинаковом ходе изменения выхода люминесценции и среднего времени жизни донора в зависимости от концентрации акцептора.

В противоположном случае, когда параметр $b \gg 1$, стационарное пространственное распределение $\rho'(R)$ становится одинаковым для двух рассмотренных выше предельных случаев граничных условий. При аргументе $z \gg 1$ $I_{1/4}(z) \approx I_{-1/4}(z)$ и $I_{3/4}(z) \approx I_{-3/4}(z)$. Поэтому независимо от граничных условий $C_1 \approx -C_2$. Вычисление функции $H(t) = wt$ дает в этом случае для дистанционного переноса

$$w\tau_0 = 8\pi \frac{\Gamma(3/4)}{\Gamma(1/4)} (D\tau_0)^{3/4} R_0^{3/2} c_A \approx 4\pi \cdot 0,676 (D\tau_0)^{3/4} R_0^{3/2} c_A. \quad (2.51)$$

Легко видеть, что столкновительным переносом можно в этом случае пренебречь, так как его скорость приблизительно в b раз меньше.

Для наглядности можно выразить скорость переноса через некоторый эффективный радиус переноса. Это можно сделать двояким образом. Можно найти эффективный радиус $R_{\text{эф}}^{(1)}$ черной сферы, которая обеспечила бы путем только столкновительного переноса ту же скорость переноса, как и найденный дистанционный перенос. Сравнивая (2.51) и (2.50), получим

$$R_{\text{эф}}^{(1)} = 2 \frac{\Gamma(3/4)}{\Gamma(1/4)} \frac{R_0^{3/2}}{(D\tau_0)^{1/4}} \approx 0,676 \sqrt{b} R_1. \quad (2.52)$$

С другой стороны, можно найти радиус $R_{\text{эф}}^{(2)}$ сферы, которая дала бы ту же скорость дистанционного переноса при однородном распределении $\rho'(R)=1$ вне этой сферы и $\rho'(R)=0$ внутри нее. Сравнивая (2.51) и (2.32), получим

$$R_{\text{эф}}^{(2)} = \sqrt[3]{\frac{\Gamma(1/4)}{6\Gamma(3/4)}} \frac{R_0^{3/2}}{(D\tau_0)^{1/4}} \approx 0,79 \sqrt{b} R_1. \quad (2.53)$$

Таким образом, при $b \gg 1$ оба эффективных радиуса значительно больше R_1 (и фактически не зависят от R_1).

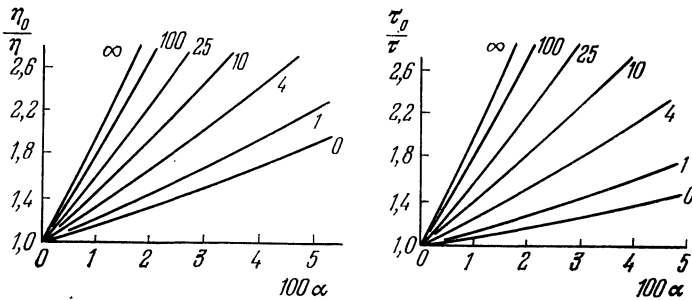


Рис. 2.6. Результаты численного расчета квантового выхода и длительности жизни при диполь-дипольном переносе с участием диффузии по [53]. Цифры у кривых — параметр $\sigma = D\tau_0/R_1^2$. По оси абсцисс — безразмерная концентрация $\alpha = 4/3 \pi R_1^3 c_A$.

Однако если $b \geq 1$, то результаты, полученные для стационарного случая, имеют ограниченное значение, так как нестационарный период может быть не мал по сравнению с τ_0 . Тогда нужно обратиться к нестационарному уравнению (2.42). Его решение зависит уже не от одного безразмерного параметра b , а от двух, в качестве которых, следуя работе И. М. Розмана с сотрудниками [53], можно принять $\sigma = D\tau_0/R_1^2$ и $\gamma = (R_0/R_1)^6$. В [53] проведено численное интегрирование и вычислены относительные выход и среднее время жизни донора в зависимости от безразмерной концентрации акцептора $\alpha = 4/3 \pi R_1^3 c_A$.

На рис. 2.6 показана в качестве примера эта зависимость при $\gamma=100$ (т. е. при $R_0/R_1 \approx 2,15$) для различных значений σ в случае чисто дистанционного переноса ($v=0$). Сопоставляя кривые для $\sigma=0$ с кривыми для различных значений σ , можно определить, насколько диффузия ускоряет перенос. В то же время отличие концентрационных зависимостей $\frac{\eta_0}{\eta}$, и $\frac{\tau_0}{\tau}$ для малых значений σ показывает, что нестационарный период играет существенную роль. В [53] приведены подробные данные для различных значений параметров и граничных условий.

Перейдем теперь к экспериментальным результатам исследований переноса энергии в жидких растворах. Роль диффузии качественно обсуждалась еще в [8]. В этой работе экспериментально было показано, что при переходе от вязкого раствора к маловязкому эффективность переноса увеличивается и происходит, как и следовало ожидать, заметная экспоненциализация затухания донора, что проявляется в сближении кривых зависимости выхода и τ от концентрации акцептора. Такая экспоненциализация впоследствии наблюдалась Бирксом с сотрудниками [99—101] непосредственно по кривым затухания люминесценции донора.

Х. С. Багдасарьян и А. Л. Мулер [102] сделали попытку сопоставить с теорией (в стационарном варианте) ряд имевшихся в то время экспериментальных данных. Пропорциональность переноса $D^{3/4}$ при малых величинах коэффициента диффузии D (т. е. при параметре $b > 1$) была экспериментально подтверждена для стационарной стадии переноса в [103].

Наиболее обстоятельное экспериментальное исследование и сопоставление с теорией было сделано И. М. Розманом с сотрудниками [104] (см. также [105, 113]).

Нужно иметь в виду, что сравнение эксперимента с теорией в случае жидких растворов далеко не так однозначно, как в случае жестких. В теорию входят два параметра R_1 и D , которые хотя и могут быть оценены, но с ограниченной точностью. Третий параметр v — скорость передачи энергии на границе «сферы запрещенного объема» — должен рассматриваться как величина, подлежащая определению из опыта.

Как показано в [104], экспериментальные данные в ряде случаев нельзя аппроксимировать теоретическими зависимостями при $v=0$, и «столкновительный перенос» при больших коэффициентах диффузии и малых R_0 играет существенную роль. Во многих случаях применима модель «черной сферы», и при определенных соотношениях параметров скорость переноса практически полностью зависит от процессов на границе «запрещенного объема». Это наиболее важный физический результат исследования переноса энергии в жидких растворах, который показывает пределы применимости приближения слабого диполь-дипольного взаимодействия. Из того, что $v \neq 0$, следует, что при сближении молекул на расстояние R_1 начинают играть определяющую роль другие виды взаимодействия.

В заключение приведем оценку параметра b (2.44) для органических молекул типа красителей. Как уже указывалось, в этом случае типичные значения $R_0 \sim 5$ нм, $R_1 \sim 1$ нм, $\tau \sim 10^{-8}$ сек. Для жидких растворителей типичное значение $D \sim 10^{-5}$ см² сек⁻¹. Отсюда $b \sim 40$, т. е. реализуется случай $b \gg 1$, и модель однородного в стационарных условиях распределения акцепторов

непригодна. При взятых значениях время установления $t = R_{\text{эф}}^2 / D \sim \sim 10^{-8}$ сек, т. е. $t \sim \tau_0$, и поэтому стационарный подход является плохим приближением и роль диффузии не может быть характеризована одним параметром b .

г) **Миграция возбуждений** по молекулам донора. Выше термин «донор энергии» применялся только по отношению к возбужденным молекулам. Как уже указывалось, в обычных условиях слабого возбуждения их концентрация мала. Когда говорят о миграции энергии по донорам, то подразумевается перенос энергии от возбужденных молекул к невозбужденным молекулам того же сорта. Хотя эта терминология непоследовательна, но она удобна, так как в рассматриваемых случаях обычно имеется в виду двухкомпонентный раствор и под акцепторами подразумеваются молекулы другого сорта.

Концентрация доноров в этом смысле может быть не мала, и миграция энергии по донорам может играть существенную роль в переносе энергии к акцепторам.

Один из примеров такой миграции по донорам — перенос энергии от мономеров к димерам в растворах красителей, исследованный И. М. Розманом [106]. В этом случае концентрация «доноров»-мономеров много больше концентрации акцепторов-димеров. Однако особенно важную роль играет миграция энергии по донорам в случае стекол и кристаллов, активированных редкоземельными ионами [107—111]. В этих системах миграция по донорам часто определяет эффективность концентрационного тушения, так как именно миграция по донорам приводит к эффективной передаче энергии к примесям.

Проблема миграции энергии по донорам в теоретическом отношении близка к проблеме переноса энергии экситонами, которая будет рассматриваться в гл. V и VI. Там же будут детально обсуждены условия применимости диффузионного приближения. Если предположить, что эти условия выполнены *) и миграция возбуждения может рассматриваться как диффузия, то она играет ту же роль, что и диффузия самих молекул. Остается вопрос о величине коэффициента диффузии и о граничных условиях вблизи молекулы примеси. Вопрос о граничных условиях должен решаться тем или иным образом для конкретных систем (см. гл. V). Что касается величины коэффициента диффузии, то при достаточно большой концентрации доноров простейший подход состоит в применении элементарной газокинетической формулы

$$D = \frac{1}{3}lv,$$

*) То есть концентрация молекул донора достаточно велика, так что время жизни возбужденного состояния доноров много больше среднего времени донор-донорного переноса возбуждения.

где длину свободного пробега l можно положить равной среднему расстоянию между донорами \bar{R} (причем $4/3\pi\bar{R}^3 = 1/c_D$, где c_D — число доноров в единице объема), а «скорость» $v = \bar{R}/\tau$, где τ — «среднее» время жизни возбуждения на доноре $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{R_{0D}}{\bar{R}}\right)^6$. Здесь R_{0D} — ферстеровское критическое расстояние для переноса энергии возбужденный донор — невозбужденный донор. Подставив эти значения, получим

$$D = \frac{1}{3} \frac{R_{0D}^6}{\tau_0 \bar{R}^4}. \quad (2.54)$$

В более точной теории И. М. Розмана [106] для $q_D = 2/3\pi^{3/2}R_{0D}^3c_D \gg 3$ получается коэффициент 0,366 вместо 1/3 (см. также [112]).

При малых концентрациях доноров, когда неравенство $\tau \ll \tau_0$ не выполнено, т. е. когда в течение времени жизни возбужденного состояния число перескоков возбуждения мало, диффузионное приближение необосновано.

Эта проблема детально рассмотрена в работах С. И. Голубова и Ю. В. Конобеева [80, 81] при помощи развитой ими точной процедуры усреднения. В случае применимости диффузионного приближения эти авторы провели численное решение диффузионного уравнения для диполь-дипольного переноса и показали, в частности, что результаты численного расчета могут быть с точностью до 15% аппроксимированы следующей аналитической формулой для закона затухания числа возбужденных доноров:

$$n(t) = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - 2q\sqrt{\frac{t}{\tau_0}} - 0,68 \cdot 4\pi R_0^{3/2} (D\tau_0)^{3/4} c_A \frac{t}{\tau_0}\right). \quad (2.55)$$

Из этой формулы наглядно виден переход от ферстеровского закона затухания (2.8) при малых временах к стационарному диффузионному случаю (2.51) при больших временах $t > \bar{R}_{\text{эф}}^2/D$. Ограниченная точность этой формулы возможно связана с тем, что при малых временах $t < \bar{R}_{\text{эф}}^2/D$ она не учитывает стадию нестационарной диффузии.

В случае малых концентраций доноров влияние миграции по донорам не может быть сведено к диффузии и охарактеризовано каким-либо коэффициентом диффузии.

Расчет [81] для случая малых концентраций как доноров, так и акцепторов привел к следующему закону затухания числа возбужденных доноров:

$$n(t) = n_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau_0} - 2q\sqrt{\frac{t}{\tau_0}} - c_A c_D \Lambda\left(\frac{t}{\tau_0}\right)\right].$$

Функция $\Lambda\left(\frac{t}{\tau_0}\right)$ вычислена в [80]. Она может быть аппроксимирована следующими аналитическими выражениями:

$$\Lambda = 0,91 \times 2\pi^2 R_{0Д}^3 R_0^3 \frac{t}{\tau_0} \quad \text{при } R_{0Д} > 3R_0,$$

$$\Lambda = \frac{2\pi}{3} R_{0Д}^5 R_0 \frac{t}{\tau_0} \quad \text{при } R_{0Д} < R_0.$$

О других подходах к проблеме миграции энергии по донорам см. [114, 115, 414].

Г л а в а III

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА СКОРОСТЬ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ И СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

§ 1. Введение. Метод действующего поля

Ранее в гл. I уже подчеркивалось, что приводящее к переносу энергии резонансное взаимодействие \hat{V}_{ab} между молекулами примеси a и b может существенным образом зависеть от свойств матрицы. Уже из качественных соображений ясно, что при достаточно больших расстояниях R_{ab} между примесными молекулами ($R_{ab} \gg d$, где d — постоянная решетки кристалла) влияние матрицы должно проявляться в появлении зависимости резонансного взаимодействия от ее макроскопической характеристики — тензора диэлектрической проницаемости. Если вспомнить закон Кулона в среде, то такое замечание, конечно, представляется тривиальным ($\hat{V}_{ab} \sim 1/\epsilon R_{ab}^3$, где ϵ — диэлектрическая проницаемость среды).

В действительности, однако, ситуация сложнее, что было продемонстрировано в гл. I, § 4, на примере двух диполей, помещенных в центрах сферических полостей. Обсуждение этой простейшей модели привело к соотношению $\hat{V}_{ab} \sim \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\epsilon + 2}{3}\right)^2 \frac{1}{R_{ab}^3}$,

т. е. к существенно более сильной зависимости энергии резонансного взаимодействия от диэлектрической проницаемости среды.

В какой мере этот результат сохраняется при более адекватном учете структуры кристалла, содержащего примесные молекулы? Как влияет учет анизотропии кристалла на те выводы, которые в гл. I, § 4, были сделаны в связи с формулой Ферстера? Для того чтобы ответить на эти вопросы, необходимо обратиться к вычислению действующего поля в кристаллических решетках. В результате задача нахождения эффективного (учитывающего влияние матрицы) резонансного взаимодействия между молекулами примеси оказывается теснейшим образом связанной с мето-

дом действующего поля, который может быть также использован для нахождения тензора диэлектрической проницаемости молекулярных кристаллов и обсуждения их оптических свойств.

Последовательному изложению метода действующего поля и обсуждению некоторых результатов, полученных с его помощью, как раз и посвящена эта глава. Предпошлем изложению несколько кратких замечаний.

Известно, что изучение оптических свойств конденсированных сред наиболее просто может быть осуществлено в рамках макроскопической электродинамики, основанной на использовании тензора диэлектрической проницаемости $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ (ω и \mathbf{k} — частота и волновой вектор световой волны). Вычисление этого тензора для той или иной среды является уже задачей микротеории. В частности, для экситонной области спектра в кристаллах методы расчета тензора $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ обсуждаются в монографиях [116, 117]. В основе этих методов лежит использование различного рода экситонных состояний кристалла (кулоновских или механических экситонов, см. гл. IV), которые при нахождении линейного отклика на внешнее электромагнитное возмущение рассматриваются в качестве состояний нулевого приближения. Упомянутые выше методы являются достаточно общими. Это, однако, не означает, что для расчета тензора $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ знание экситонных состояний кристалла является обязательным. Ниже мы поясним сказанное, рассматривая молекулярные кристаллы (чистые кристаллы, кристаллы с примесями и кристаллические растворы) в области нижайших синглетных электронных (или колебательных) внутримолекулярных возбуждений, где их взаимодействие друг с другом не приводит к нарушению нейтральности молекул. В этом случае межмолекулярное взаимодействие имеет чисто классическую природу и определяется силами Ван-дер-Ваальса, приводящими лишь к смешиванию молекулярных конфигураций [117].

Отметим, что исследованию таких сред посвящено огромное количество экспериментальных и теоретических работ, составляющих содержание целого раздела молекулярной оптики — оптики молекулярных кристаллов и молекулярных жидкостей. Еще до появления идеи Я. И. Френкеля об экситоне в рамках этого раздела был разработан целый ряд как точных, так и приближенных теоретических методов описания оптических явлений, многие из которых были также подтверждены экспериментально. Но после открытия экситонов эти методы стали использоваться все реже и реже, а полученные с их помощью многие результаты в рамках теории экситонов не были в должной мере осознаны. Это обстоятельство привело к тому, что был приостановлен процесс их дальнейшего развития и обобщения. С другой

стороны, из-за недооценки результатов доэкситонной молекулярной оптики на языке только теории экситонов оптические свойства кристаллов обсуждались даже в тех случаях, когда это значительно проще можно было выполнить с использованием прежних более простых и не менее наглядных физических представлений. Такая ситуация не могла, конечно, не отразиться на развитии теории оптических свойств кристаллов, и попытке ее анализа была посвящена статья одного из авторов [118]. Эта глава в значительной мере основана на полученных там результатах. В [118] основное внимание уделено расчету тензора диэлектрической проницаемости кристаллов, состоящих из одинаковых или различных молекул, обсуждению их оптических свойств (дисперсии и поглощения света) и нахождению энергии резонансного диполь-дипольного взаимодействия между молекулами примеси, приводящего к переносу возбуждения в зависимости от диэлектрических свойств матрицы.

Для нахождения тензора диэлектрической проницаемости такого рода систем может быть использован метод действующего поля, восходящий еще к Лорентцу и приведший его к известной формуле для коэффициента преломления света в изотропных средах (формула Лорентц — Лоренца). Напомним вывод этой формулы.

Согласно Лорентцу, в изотропных средах действующее на произвольную молекулу электрическое поле E' , вызывающее ее поляризацию, не равно среднему (макроскопическому) полю E , удовлетворяющему феноменологическим уравнениям Максвелла, а определяется соотношением

$$E' = E + \frac{4\pi}{3} P = \frac{\epsilon + 2}{3} E, \quad P = \frac{(\epsilon - 1) E}{4\pi},$$

где P — поляризация единицы объема, ϵ — диэлектрическая проницаемость среды. С другой стороны, так как поляризация единицы объема $P = N_0 a E'$ (a — поляризуемость молекулы, N_0 — число молекул в единице объема), вектор индукции D определяется соотношением

$$D = E + 4\pi P = \left[1 + \frac{4\pi}{3} N_0 a (\epsilon + 2) \right] E = \epsilon E,$$

откуда как раз и следует формула Лорентц — Лоренца

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N_0 a.$$

Однако даже для кубических кристаллов, состоящих из изотропных молекул, взаимодействующих друг с другом посредством сил Ван-дер-Ваальса, эта формула, выражающая диэлектрическую проницаемость среды через поляризуемость отдельной молекулы,

является весьма приближенной. В частности, в ней совершенно не учтена пространственная дисперсия и, кроме того, не принято во внимание вклад высших мультиполей в энергию межмолекулярного взаимодействия, приводящего к отличию оптических свойств кристалла от оптических свойств молекул в разреженных газах.

В дальнейшем (см. § 2 и 6 гл. III) будет показано, каким образом эти неточности формулы Лорентц — Лоренца могут быть устранены. Мы обобщим с использованием метода действующего поля эту формулу на случай анизотропных молекулярных кристаллов сложной структуры и обсудим целый ряд их оптических свойств, которые в менее общем виде рассматривались только в рамках теории экситонов. Затем в рамках обсуждаемого подхода будет рассмотрено влияние среды на энергию резонансного взаимодействия примесей. Здесь же покажем, каким образом с помощью метода действующего поля может быть найден тензор диэлектрической проницаемости анизотропного молекулярного кристалла при учете пространственной дисперсии.

Пусть в элементарной ячейке кристалла содержится σ одинаковых молекул ($\alpha=1, 2, \dots, \sigma$), различно ориентированных относительно кристаллографических осей. При распространении в кристалле плоской электромагнитной волны с амплитудой $E(\omega, k)$, согласно Борну и Эвальду (см. [119], § 30), действующее на молекулу α электрическое поле не равно среднему полю E^α , а определяется соотношением

$$E_i^\alpha = E_i + \sum_{\beta j} Q_{ij}^{\alpha\beta}(k) p_j^\beta, \quad (3.1)$$

где p^α — амплитуда дипольного момента, индуцированного в молекулах сорта α , а коэффициенты $Q_{ij}^{\alpha\beta}(k)$ (коэффициенты внутреннего поля) определяются только структурой решетки. Если $a_{ij}^\alpha(\omega)$ — поляризуемость молекулы при ее ориентации α (здесь и везде ниже ради простоты предполагаем, что молекулы не обладают статическими дипольными моментами *), то

$$p_i^\alpha = a_{ij}^\alpha(\omega) E_j^\alpha. \quad (3.2)$$

*) В то же время молекулы могут, конечно, как в основном, так и в возбужденном состоянии обладать статическими моментами более высокой мультипольности. Для основного и возбужденного состояний эти моменты, вообще говоря, различны. Различными в этих состояниях становятся также и энергии взаимодействия молекулы с окружением, что приводит к некоторому смещению частот внутримолекулярных переходов по сравнению с частотами переходов в вакууме. В дальнейшем предполагаем, что тензор $a_{ij}^\alpha(\omega)$ отличается от соответствующего тензора для молекулы в вакууме учетом только этого смещения.

Подставляя (3.2) в (3.1), получаем соотношение

$$E_i^\alpha = E_i + \sum_{\beta j_1} Q_{i j_1}^{\alpha \beta}(\mathbf{k}) a_{j_1 j}^\beta(\omega) E_j^\beta, \quad (3.3)$$

позволяющее выразить величины локальных полей E^α через E :

$$E_i^\alpha(\omega, \mathbf{k}) = A_{i j}^\alpha(\omega, \mathbf{k}) E_j(\omega, \mathbf{k}). \quad (3.4)$$

Знание тензоров $A_{i j}^\alpha$ сразу же приводит к выражению для тензора диэлектрической проницаемости кристалла. Действительно, если учесть, что поляризация единицы объема

$$P_i = \frac{1}{v} \sum_\alpha p_i^\alpha, \quad (3.5)$$

v — объем элементарной ячейки, для тензора $\epsilon_{i j}(\omega, \mathbf{k})$ получаем

$$\epsilon_{i j}(\omega, \mathbf{k}) = \delta_{i j} + \frac{4\pi}{v} \sum_{\alpha j_1} a_{i j_1}^\alpha A_{j_1 j}^\alpha. \quad (3.6)$$

Соотношение (3.6) позволяет очень просто рассмотреть вопрос о том, как поправка на внутреннее поле влияет на оптические свойства кристаллов *). Обсуждение этого вопроса представляется уместным, ибо в существующей на эту тему научной литературе имеется изрядная путаница. Во многих журнальных статьях и даже монографиях совершенно не учтен различный характер влияния поправки на внутреннее поле в чистых кристаллах и в кристаллах с примесями. Имеются также работы, выполненные в рамках микроскопической теории экситонов, в которых при интерпретации результатов не были распознаны элементарные проявления эффектов внутреннего поля и т. п.

Наряду с упомянутыми выше вопросами, далее мы обсудим оптические свойства смешанных кристаллических растворов, при рассмотрении оптических свойств примеси учтем некоторые эффекты пространственной дисперсии среды и найдем энергию резонансного взаимодействия молекул примеси друг с другом. Здесь же лишь отметим, что, используя в (3.2) для поляризуемости отдельной молекулы не зависящий от \mathbf{k} тензор $a_{i j}^\alpha$, мы тем самым ограничиваемся учетом лишь дипольной поляризации молекулы. Такое приближение обосновано, когда речь идет об оптических свойствах негиротропного кристалла в области

*) Для чистых кристаллов и в дипольном приближении ряд результатов получен в работах [120, 121]. В частности, в [120] были вычислены коэффициенты внутреннего поля при $\mathbf{k}=0$ для кристаллов антрацена, нафталина, бензола, фенантрена, бифенила и иодоформа. Случай одноосных кристаллов с одной и двумя молекулами в элементарной ячейке рассмотрен в работе Вюнше [122]. Им же в [123] обсуждается проблема действующего поля также и в рамках нелинейной кристаллооптики.

резонансов молекулы, которым отвечают достаточно большие силы осциллятора. Однако это приближение никоим образом не является принципиальным для всего последующего изложения *).

Так как ниже поляризуемость молекулы в вакууме предполагается известной, в (3.2) для нее можно использовать и более общее выражение $a_{ij}^{\alpha}(\omega, \mathbf{k})$. При этом, конечно, в выражение для внутреннего поля наряду с членом, приведенным в (3.1) и отвечающим внутреннему полю в решетке диполей, должны быть также включены слагаемые, отвечающие внутреннему полю в решетке квадрупольей, октупольей и т. д. Поскольку электрическое поле, создаваемое этими мультиполями, убывает с расстоянием быстрее, чем поле диполя, при выделении для них внутреннего поля уже не возникают известные трудности с суммированием рядов, которые для сетки диполей столь эффективно были преодолены Эвальдом (см. [119]). Это обстоятельство делает процедуру выделения внутреннего поля для высоких мультиполей более или менее тривиальной, в связи с чем мы на ней останавливаться не будем **).

Как уже подчеркивалось, использование в (3.2) тензора $a_{ij}^{\alpha}(\omega)$, а не тензора $a_{ij}^{\alpha}(\omega, \mathbf{k})$, совершенно непригодно для области дипольно-запрещенных переходов. В связи с этим, обсуждая, ради простоты, оптические свойства негиротропных чистых и примесных кристаллов, везде ниже будем иметь в виду сначала только область спектра дипольно-разрешенных переходов. Однако и более общее рассмотрение может быть проведено аналогичным образом (см. § 6 гл. III).

§ 2. Диэлектрическая проницаемость кубических кристаллов

В кубических кристаллах с одной молекулой в элементарной ячейке при неучете пространственной дисперсии, как это показано в [119], тензор $Q_{ij}^{\alpha\beta}$ сводится к скаляру $Q_{ij} = (4\pi/3v)\delta_{ij}$, где v — объем элементарной ячейки. Так как, кроме того, $a_{ij} = A\delta_{ij}$, из (3.3) следует, что тензор $A_{ij} = A\delta_{ij}$, где $A = [1 - (4\pi a/3v)]^{-1}$. Подставляя

*) Такое рассмотрение с использованием тензора $a_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ отнюдь не является более феноменологическим, чем теория экситонов малого радиуса, где вместо тензора $a_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ также предполагаются известными (заданными) волновые функции и энергии изолированной молекулы. Структура же тензора $a_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ в области тех или иных резонансов молекулы может быть рассмотрена с помощью теории точечных групп.

**) В наиболее общей форме имеющиеся здесь результаты отражены в статье Ю. К. Хохлова [124]. Там же имеются ссылки и на более старые работы. См. также обзор [142] и [427].

это соотношение в (3.6), находим, что $\epsilon_{i,j} = \epsilon \delta_{i,j}$, где

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi}{v} a \left(1 - \frac{4\pi}{3v} a\right)^{-1}, \quad (3.7)$$

так что $A = (\epsilon + 2)/3$. Из (3.7) как раз и следует соотношение Лорентц—Лоренца

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3v} a. \quad (3.7a)$$

Рассмотрим теперь дисперсию величины ϵ , принимая во внимание только один из резонансов $a(\omega)$. В этом приближении

$$a(\omega) = \frac{F_1}{\omega_1^2 - \omega^2}, \quad F_1 = \frac{2p_1^2 \omega_1}{\hbar} = \frac{e^2}{m} f_1, \quad (3.8)$$

где f_1 — сила осциллятора (1.22), ω_1 — частота перехода $0 \rightarrow 1$ в изолированной молекуле, p_1 — соответствующий дипольный момент перехода. Подставляя (3.8) в (3.7), находим

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{(4\pi/v) F_1}{\omega_1^2 - \omega^2 - (8\pi/3v\hbar) p_1^2 \omega_1}. \quad (3.9)$$

Из этого соотношения следует, что учет поправки на внутреннее поле, т. е. учет того, что $A \neq 1$, не изменяет силу осциллятора перехода, а лишь смещает частоту резонанса: резонанс $\epsilon(\omega)$ оказывается сдвинутым в область меньших частот по сравнению с частотой перехода в изолированной молекуле на величину $\Delta\omega \ll \omega_1$:

$$\Delta\omega = \frac{4\pi}{3v\hbar} p_1^2.$$

Учет затухания осуществляется включением в знаменатель выражения (3.9) мнимой добавки $-i\delta$. Так как $\epsilon = (n + i\kappa)^2$, где n и κ — показатели преломления и поглощения, для интеграла $\int_{-\infty}^{+\infty} 2n\kappa d\omega$ при малых $\delta \rightarrow +0$ получаем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} 2n(\omega) \kappa(\omega) d\omega = \frac{2\pi^2 F_1}{\omega_1 v}. \quad (3.10)$$

Само же выражение $\kappa(\omega)$ в рассматриваемом случае имеет вид

$$\kappa(\omega) = \frac{(2\pi/v) F_1 \delta(\omega)}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \delta^2(\omega)} \frac{1}{n(\omega)},$$

где $\omega_1^2 = \omega_1^2 - (4\pi/3v) F_1$.

Перейдем теперь к кристаллу с некоторым количеством примесных молекул замещения (обобщение на случай примесей внедрения тривиально). В этом случае внутреннее поле зависит от распределения примесей в объеме. Если флуктуациями этого распределения пре-

небрежь и заменить внутреннее поле его средним значением, получаем *)

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi N_0 a(\omega) \frac{\varepsilon + 2}{3} + 4\pi N_1 [\bar{a}(\omega) - a(\omega)] \frac{\varepsilon + 2}{3}, \quad (3.11)$$

где $\bar{a}(\omega)$ — поляризуемость примесной молекулы и $N_0 \equiv 1/v$, N_1 — концентрация примесных молекул. Если $\delta\varepsilon$ — вызванное наличием примесей при $N_1 \ll N_0$ малое изменение величины ε , $\delta\varepsilon \sim N_1$, то из (3.11) получаем, что

$$\delta\varepsilon = \left(1 - \frac{4\pi N_0 a}{3}\right)^{-1} 4\pi N_1 (\bar{a} - a) \frac{\varepsilon_0 + 2}{3},$$

где $\varepsilon_0 = \varepsilon$ при $N_1 = 0$. Следовательно (см. (3.7a)),

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0(\omega) + 4\pi N_1 [\bar{a}(\omega) - a(\omega)] \left(\frac{\varepsilon_0 + 2}{3}\right)^2. \quad (3.12)$$

Это соотношение, принимая во внимание (3.7a), можно также представить в виде

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 - \frac{c}{3} (\varepsilon_0 + 2) (\varepsilon_0 - 1) + 4\pi N_1 \bar{a}(\omega) \left(\frac{\varepsilon_0 + 2}{3}\right)^2, \quad (3.12a)$$

где $c = N_1 v$. Полагая, что для примесной молекулы вместо (3.8) имеет место соотношение (при учете затухания)

$$\bar{a}(\omega) = \frac{2\beta_1^2 \bar{\omega}_1 / \hbar}{\bar{\omega}_1^2 - \omega^2 - i\delta}$$

и что частота $\bar{\omega}_1$ лежит в области прозрачности растворителя, для частот $\omega \sim \bar{\omega}_1$ находим

$$2n\kappa = 8\pi N_1 \left(\frac{\varepsilon_0 + 2}{3}\right)^2 \beta_1^2 \frac{\bar{\omega}_1 \delta / \hbar}{[(\bar{\omega}_1)^2 - \omega^2]^2 + \delta^2},$$

так что интегрирование в области полосы поглощения $\omega \sim \bar{\omega}_1$ дает

$$\int 2n\kappa d\omega = 4\pi^2 N_1 \left[\frac{\varepsilon_0(\bar{\omega}_1) + 2}{3}\right]^2 \frac{\beta_1^2}{\hbar}. \quad (3.13)$$

Таким образом, коэффициент поглощения света примесью, находящейся в среде с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_0(\omega)$, и интеграл, стоящий в левой части соотношения (3.13) (интеграл Кравца), пропорциональны квадрату лоренцевого множителя. Изменение силы осциллятора формально означает, что под влиянием среды у примеси **) вместо дипольного момента перехода

*) О точности этого приближения см. § 4 гл. III.

**) Ясно, что роль примеси может играть любой дефект кристалла, в области которого имеется локальное возбужденное состояние. Если на частоте перехода $\varepsilon_0(\omega) \gg 1$, интенсивность I поглощения в центре возрастает пропорционально $(\omega - \omega_0)^{-2}$, где ω_0 — частота резонанса $\varepsilon_0(\omega)$. Учет эффекта «расплывания» дает $I \sim (\omega - \omega_0)^{-3/2}$ [127]. Аналогичный эффект имеет место и

$\bar{\rho}_1$ возникает некоторое новое эффективное значение этой величины $(\bar{\rho}_1)_{\omega\phi} = \bar{\rho}_1[(\epsilon_0 + 2)/3]$. Поскольку экспериментально измеряемой в равенстве (3.13) является его левая часть, правильный учет поправки на внутреннее поле (в данном случае учет лоренцевого множителя) позволяет на основе данных по дисперсии и поглощению молекул в растворе восстановить силу осциллятора для изолированной молекулы. Разумеется, сказанное справедливо (и это обстоятельство хорошо известно и используется) лишь в таких случаях, когда между молекулами растворенного вещества и растворителем не возникает химических связей, не образуются агрегаты из молекул примеси и т. д.

Выше для молекул примеси и растворителя использовалась двухуровневая схема. Естественно поэтому рассмотреть вопрос о том, как влияет наличие многих резонансов поляризуемости молекул на сделанные выше выводы. В соотношении (3.12) не предполагалось, что молекулы растворителя или примеси описываются двухуровневой схемой. Поэтому это соотношение остается справедливым и при учете многих резонансов. Изменяется лишь правая часть равенства (3.13). Именно при учете многих уровней $i=1, 2, \dots$ она переходит в сумму вкладов от отдельных резонансов:

$$\sum_i 4\pi^2 N_1 \left[\frac{\epsilon_0(\bar{\omega}_i) + 2}{3} \right]^2 \frac{\bar{\rho}_i^2}{\hbar}. \quad (3.13a)$$

Перейдем теперь к случаю кристалла без примесей и допустим, что молекулы кристалла в изолированном состоянии характеризуются поляризуемостью

$$a(\omega) = a_0 + a_1(\omega), \quad (3.14)$$

где функция $a_1(\omega)$ отвечает соотношению (3.8), тогда как величина a_0 определяется вкладом в поляризуемость молекулы удаленных резонансов и в области частот $\omega \approx \omega_1$ может считаться постоянной величиной, не зависящей от ω . Подставляя (3.14) в (3.7), для тензора $\epsilon(\omega)$ в рассматриваемом случае получаем выражение

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\phi + \frac{(4\pi/v) F_1 [(\epsilon_\phi + 2)/3]^2}{\omega_1^2 - \omega^2}, \quad (3.15)$$

где

$$\epsilon_\phi = 1 + \frac{4\pi}{v} a_0 \left(1 - \frac{4\pi}{3v} a_0 \right)^{-1} \quad (3.16)$$

— величина (см. (3.7)), соответствующая диэлектрической проницаемости кристалла при условии, что резонансный член на частоте ω_1 в поляризуемости составляющих его молекул отсут-

для таких «примесных» центров, как биэкситоны (в люминесценции) и другие возможные центры свечения (например, локализованный на примеси экситон и т. п.).

ствует (т. е. что $a_1(\omega) \equiv 0$); фигурирующее в (3.15) значение резонансной частоты ω_{\perp} определяется соотношением

$$\omega_{\perp}^2 = \omega_1^2 - \frac{4\pi}{3v} F_1 \left(\frac{\epsilon_{\phi} + 2}{3} \right).$$

Если в (3.15) ввести слабое затухание, то вместо (3.10) получаем следующее равенство:

$$2 \int n(\omega) \kappa(\omega) d\omega = \frac{2\pi^2}{v\omega_{\perp}} F_1 \left(\frac{\epsilon_{\phi} + 2}{3} \right)^2. \quad (3.17)$$

По отношению к резонансу на частоте ω_{\perp} величину ϵ_{ϕ} можно назвать фоновой диэлектрической проницаемостью. Так как $\epsilon_{\phi} \neq 1$, наличие фоновой диэлектрической проницаемости приводит к изменению силы осциллятора перехода, что особенно существенно для области спектра молекулярных переходов малой интенсивности.

Если в рассматриваемой области частот у молекулы имеется два или более близких резонанса, то в (3.14), наряду с указанными там слагаемыми, должны быть выделены также слагаемые $a_2(\omega)$, $a_3(\omega)$ и т. д. Их учет элементарен, хотя и приводит к несколько менее наглядным формулам для $\epsilon(\omega)$.

Соотношения (3.15) и (3.17), являющиеся частным случаем более общих соотношений, полученных в [117], показывают, каким образом для рассматриваемой модели кристалла смешивание молекулярных конфигураций, обусловленное в кристалле межмолекулярным взаимодействием, влияет на силы осцилляторов дипольных переходов. Здесь же подчеркнем лишь, что эти соотношения существенным образом отличаются от аналогичных соотношений (3.13), (3.13а) для молекул примеси в растворах. В том случае, когда речь идет о молекулах примеси в растворе, в правой части соотношения (3.13) в лоренцевом множителе фигурирует диэлектрическая проницаемость растворителя на частоте перехода в примеси. Для чистых веществ (см. (3.17)) вместо этой величины в лоренцевом множителе фигурирует фоновая диэлектрическая проницаемость, которая отнюдь не равна квадрату показателя преломления света в кристалле на частоте перехода. В двухуровневом приближении вообще $\epsilon_{\phi} = 1$; при этом соотношение (3.15) переходит в (3.9), а (3.17) в (3.10).

Наконец, отметим, что формула (3.7а) может быть использована для нахождения (на основании данных о дисперсии и поглощения света в кристалле) резонансов молекулярной поляризуемости [125]. Так как $\epsilon = (n + i\kappa)^2$, где n и κ — показатели преломления и поглощения света в кристалле, из (3.7а) следует, что

$$\text{Im } a(\omega) = \frac{9n\kappa/2\pi N_0}{(n^2 - \kappa^2 + 2)^2 + 4n^2\kappa^2},$$

где N_0 — число молекул в единице объема. Как показано в [125] на ряде примеров, максимумы функции $\text{Im } a(\omega)$, которая пропорциональна молекулярному коэффициенту поглощения, могут быть весьма существенно смещены относительно максимумов величины $\kappa(\omega)$. Следует, однако, отметить, что такой путь нахождения молекулярных частот может быть оправдан только в том случае, когда речь идет об окрестности достаточно интенсивных дипольных переходов и где вкладом высших мультиполей можно пренебречь. (Об учете высших мультиполей см. § 6 гл. III.)

§ 3. Действующее поле и диэлектрическая проницаемость анизотропных кристаллов

В качестве примера анизотропного кристалла рассмотрим молекулярный кристалл с $\sigma \geq 1$ молекулами в элементарной ячейке. Если интересоваться оптическими свойствами кристалла в области частот $\omega \gtrsim \omega_1$, где ω_1 — одна из собственных невырожденных частот дипольных колебаний изолированной молекулы, то для ее поляризуемости можно воспользоваться соотношением (более общие результаты см. в §§ 5, 6 гл. III)

$$a_{ij}(\omega) = \frac{F_1 l_i l_j}{\omega_1^2 - \omega^2}, \quad (3.18a)$$

где F_1 — величина, пропорциональная силе осциллятора $0 \rightarrow 1$ перехода, а \mathbf{l} — орт, направленный вдоль вектора дипольного момента того же перехода. Поскольку в элементарной ячейке различные молекулы отличаются друг от друга ориентацией, для них тензор поляризуемости

$$a_{ij}^\alpha(\omega) = \frac{F_1 l_i^\alpha l_j^\alpha}{\omega_1^2 - \omega^2} \quad (\alpha = 1, 2, \dots, \sigma). \quad (3.18)$$

Подставляя это соотношение в (3.3) и умножая его скалярно слева на \mathbf{E}^α , для величин $(\mathbf{E}^\alpha \mathbf{T}^\alpha)$, $\alpha = 1, 2, \dots, \sigma$, получаем систему σ уравнений:

$$(\mathbf{E}^\alpha \mathbf{T}^\alpha) - \sum_{\alpha} M_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{k}) (\mathbf{E}^\beta \mathbf{T}^\beta) = (\mathbf{E}^\alpha), \quad (3.19)$$

где

$$M_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{F_1}{\omega_1^2 - \omega^2} \sum_{ij} Q_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) l_i^\alpha l_j^\beta. \quad (3.20)$$

В кристалле с одной молекулой в элементарной ячейке из (3.19) сразу находим, что

$$(\mathbf{E}^1 \mathbf{T}^1) = [1 - M_{11}(\omega, \mathbf{k})]^{-1} (\mathbf{E}^1),$$

так что поляризация единицы объема равна

$$P_i = \frac{1}{v} a_{ij}^{(1)}(\omega) E_j^{(1)} = \frac{F_1 l_i^{(1)} l_j^{(1)}}{v(\omega_1^2 - \omega^2)} \frac{E_j}{1 - M_{11}(\omega, \mathbf{k})}.$$

Используя это соотношение, а также (3.20), для тензора диэлектрической проницаемости $\epsilon_{ij}^0(\omega, \mathbf{k})$ получаем следующее выражение:

$$\epsilon_{ij}^0(\omega, \mathbf{k}) = \delta_{ij} + \frac{(4\pi F_1/v) l_i l_j}{\omega_1^2 - \omega^2 - F_1 \sum_{i_1 j_1} Q_{i_1 j_1}(\mathbf{k}) l_{i_1} l_{j_1}}. \quad (3.21)$$

Резонанс этого выражения осуществляется при $\omega = \Omega_1(\mathbf{k})$, где

$$\Omega_1^2(\mathbf{k}) = \omega_1^2 - F_1 \sum_{i_1 j_1} Q_{i_1 j_1}(\mathbf{k}) l_{i_1} l_{j_1}. \quad (3.22)$$

Тензор (3.21) отвечает одноосному кристаллу. Если одну из осей координат, например ось x , направить вдоль \mathbf{l} , тензор (3.21) оказывается приведенным к диагональному виду с отличными от нуля компонентами

$$\epsilon_2 = \epsilon_3 = 1, \quad \epsilon_1 = 1 + \frac{4\pi F_1/v}{\Omega_1^2 - \omega^2} \quad (3.21a)$$

Перейдем теперь к рассмотрению кристаллов с двумя молекулами в элементарной ячейке. Оптические свойства такого рода молекулярных кристаллов в настоящее время изучены особенно подробно, и именно к этой группе кристаллов относятся кристаллы антрацена, нафталина и многие другие кристаллы ароматического ряда, которым посвящено подавляющее большинство экспериментальных исследований.

В кристаллах типа кристалла антрацена имеются операции симметрии, переводящие молекулы с $\alpha=1$ в молекулы с $\alpha=2$. Поэтому при $\mathbf{k}=0$, либо же векторах $\mathbf{k} \neq 0$ и направленных вдоль или перпендикулярно моноклинной оси, имеют место соотношения $M_{11}(\omega, \mathbf{k}) = M_{22}(\omega, \mathbf{k})$ и $M_{12}(\omega, \mathbf{k}) = M_{21}(\omega, \mathbf{k})$. Для таких \mathbf{k} решение системы уравнений (3.19) менее громоздко. Легко убедиться, что в этом случае

$$\begin{aligned} (\mathbf{E}^{(\alpha)} \mathbf{I}^{(\alpha)}) = \frac{1}{2} \left[\frac{L_j^{(1)}}{1 - M_{11}(\omega, \mathbf{k}) - M_{12}(\omega, \mathbf{k})} - \right. \\ \left. - \frac{(-1)^\alpha L_j^{(2)}}{1 - M_{11}(\omega, \mathbf{k}) + M_{12}(\omega, \mathbf{k})} \right] E_j \quad (\alpha = 1, 2), \quad (3.23) \end{aligned}$$

где

$$\mathbf{L}^{(1)} = \mathbf{I}^{(1)} + \mathbf{I}^{(2)}, \quad \mathbf{L}^{(2)} = \mathbf{I}^{(1)} - \mathbf{I}^{(2)}. \quad (3.23a)$$

Подставляя эти соотношения в выражение для поляризации \mathbf{P} (3.5), находим также и выражение для тензора диэлектрической

проницаемости *):

$$\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \delta_{ij} + \frac{2\pi}{v} F_1 \left[\frac{L_j^{(1)} L_j^{(1)}}{\Omega_1^2(\mathbf{k}) - \omega^2} + \frac{L_j^{(2)} L_j^{(2)}}{\Omega_2^2(\mathbf{k}) - \omega^2} \right], \quad (3.24)$$

где

$$\begin{aligned} \Omega_1^2(\mathbf{k}) &= \omega_1^2 - F_1 \sum_{ij} Q_{ij}^{11}(\mathbf{k}) l_i^{(1)} l_j^{(1)} - F_1 \sum_{ij} Q_{ij}^{12}(\mathbf{k}) l_i^{(1)} l_j^{(2)}, \\ \Omega_2^2(\mathbf{k}) &= \omega_1^2 - F_1 \sum_{ij} Q_{ij}^{11}(\mathbf{k}) l_i^{(1)} l_j^{(1)} + F_1 \sum_{ij} Q_{ij}^{12}(\mathbf{k}) l_i^{(1)} l_j^{(2)}. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Так как величины $Q_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ являются аналитическими функциями \mathbf{k} , то же свойство имеет место и для частот $\Omega(\mathbf{k})$ (см. также (3.22)). Сказанное, конечно, не является удивительным. Как это подчеркивалось в [116], резонансы тензора $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ осуществляются на так называемых частотах механических экситонов, которые, независимо от модели, являются аналитическими функциями \mathbf{k} . Векторы $\mathbf{L}^{(1)}$ и $\mathbf{L}^{(2)}$ ортогональны. Поэтому, если оси координат x и y направить вдоль направлений $\mathbf{L}^{(1)}$ и $\mathbf{L}^{(2)}$, тензор ϵ_{ij} оказывается приведенным к диагональному виду с отличными от нуля компонентами

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_{xx}(\omega, \mathbf{k}) &= 1 + \frac{2\pi}{v} \frac{F_{1,xx}}{\Omega_1^2(\mathbf{k}) - \omega^2}, \\ \epsilon_{yy}(\omega, \mathbf{k}) &= 1 + \frac{2\pi}{v} \frac{F_{1,yy}}{\Omega_2^2(\mathbf{k}) - \omega^2}, \\ \epsilon_{zz}(\omega, \mathbf{k}) &= 1, \quad F_{1,xx} = F_1 |\mathbf{L}^{(1)}|^2, \quad F_{1,yy} = F_1 |\mathbf{L}^{(2)}|^2. \end{aligned} \right\} \quad (3.26)$$

Из этих соотношений следует, что для света, распространяющегося вдоль оси z с направлением электрического вектора $\mathbf{E} \parallel \mathbf{L}^{(1)}$, его поглощение должно происходить на частоте $\Omega_1(\mathbf{k})$. Если же направление электрического вектора $\mathbf{E} \parallel \mathbf{L}^{(2)}$, поглощение света имеет место при $\omega = \Omega_2(\mathbf{k})$. Таким образом, хотя колебание в изолированной молекуле на частоте ω_1 предполагалось невырожденным, в спектре поглощения кристалла с двумя молекулами в элементарной ячейке должны появиться две различно поляризованные линии поглощения света **).

В настоящее время это явление (давидовское расщепление) изучено на многочисленных объектах. Интересно, что хотя оно было открыто А. С. Давыдовым при обобщении на случай кри-

*) В рамках теории экситонов Френкеля тензор $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ был вычислен в [116]. В этой связи см. также работу [124].

**) Знание тензора ϵ_{ij} (см. (3.24), (3.26)) позволяет найти положение линии поглощения для произвольных поляризаций и направлений распространения света, а также учесть и эффекты пространственной дисперсии в кристаллах произвольной формы (о свойствах монослоев см. в [117, 429]).

сталлов с несколькими молекулами френкелевской теории экситонов, для его понимания теория экситонов малого радиуса не являлась необходимой. Как это было показано выше, достаточно для этого лишь обобщить формулу Лорентц—Лоренца на случай анизотропных кристаллов. В отношении же экситонных спектров в полупроводниках такого уже сказать нельзя. Для их объяснения, как известно, потребовалось создание теории экситонов большого радиуса. Сказанное, конечно, никоим образом не умаляет значения, стимулированного работами Я. И. Френкеля, Р. Пайерлса, А. С. Давыдова и др., развития теории экситонов малого радиуса. Как известно, только в рамках этой теории удастся в полной мере разобраться в таких явлениях, как перенос энергии электронного возбуждения в кристаллах (см. в гл. V расчеты коэффициента диффузии экситона), в оптических свойствах кристаллов при высоких уровнях возбуждения, в нелинейных оптических эффектах, в тонких деталях структуры спектров поглощения и люминесценции света в кристаллах и многих других (см. гл. IV, V, VIII).

Продолжим теперь обсуждение оптических свойств кристаллов в области примесного поглощения света. Ранее в § 2 гл. III мы рассматривали только кубические кристаллы. Здесь же, используя полученные выше соотношения для связи действующего поля со средним, исследуем анизотропные кристаллы. Говоря об оптике примесных центров в кристаллах, следует иметь в виду, что, несмотря на то, что эта область спектроскопии твердого тела имеет уже богатую историю, интерес к ней все же не ослабевает. И это обусловлено не только тем, что многие кристаллы с примесями используются в качестве материалов при создании оптических приборов, но и в связи с открытием оптического аналога эффекта Мессбауэра, наблюдениями захвата экситонов примесями, переносом энергии по донорам (см. гл. II и § 9 гл. V) и многими другими интересными оптическими явлениями, протекающими, в частности, в матрицах анизотропных.

В связи с этим рассмотрим здесь вопрос о том, как диэлектрические свойства матрицы влияют на оптические свойства примеси в анизотропной среде.

§ 4. Диэлектрическая проницаемость смешанных кристаллических растворов и поляризация полос примесного поглощения

Начнем с простейшей модели кристалла, в котором поляризуемость молекул основного вещества в вакууме определяется соотношением (3.18). Примесь же, ради простоты, будем считать примесью замещения, для которой тензор поляризуемости $\bar{\alpha}_{ij}^z(\omega)$

отличается от (3.18а) лишь значением резонансной частоты и сильной осциллятора, так что

$$\bar{a}_{ij}^{\alpha}(\omega) = \frac{\bar{F}_1 l_i^{(\alpha)} l_j^{(\alpha)}}{(\bar{\omega}_1)^2 - \omega^2}, \quad \bar{F}_1 \neq F_1, \quad \omega_1 \neq \bar{\omega}_1. \quad (3.27)$$

Если считать, что примесь распределена равномерно, действующее поле в среднем можно приближенно представить в следующем виде (приближение средней поляризуемости):

$$E_i^{\alpha} = E_i + \sum_{\beta j} Q_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \bar{p}_j^{\beta}, \quad (3.28)$$

где \bar{p}^{β} — средняя поляризация узла β :

$$\bar{p}_i^{\beta} = (1 - c) a_{ij}^{\beta} E_j^{\beta} + c \bar{a}_{ij}^{\beta} E_j^{\beta}, \quad (3.29)$$

c — отношение числа примесных молекул к полному числу молекул кристалла. Используя теперь (3.28), (3.29), (3.18) и (3.27), получаем уравнение для величин E_i^{α} , $\alpha = 1, 2, \dots, \sigma$, аналогичное (3.19). Легко убедиться в том, что теперь это уравнение имеет вид

$$E_i^{\alpha} - \sum_{\beta} \tilde{M}_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{k}) (E_i^{\beta}) = (I^{\alpha} E^{\alpha}), \quad (3.30)$$

где

$$\tilde{M}_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{k}) = \sum_{ij} Q_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) l_i^{\alpha} l_j^{\beta} \left[\frac{(1-c)F_1}{\omega_1^2 - \omega^2} + \frac{c\bar{F}_1}{\bar{\omega}_1^2 - \omega^2} \right]. \quad (3.30a)$$

Для кристаллов с одной молекулой в элементарной ячейке поляризация единицы объема

$$p_i = \frac{1}{v} [(1-c) a_{ij}^{(1)}(\omega) E_j^{(1)} + c \bar{a}_{ij}^{(1)}(\omega) E_j^{(1)}],$$

так что для тензора $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ получаем выражение

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \delta_{ij} + \frac{4\pi}{v} \left[\frac{(1-c)F_1}{\omega_1^2 - \omega^2} + \frac{c\bar{F}_1}{\bar{\omega}_1^2 - \omega^2} \right] [1 - \tilde{M}_{11}(\omega, \mathbf{k})]^{-1} l_i l_j. \quad (3.31)$$

При $c \rightarrow 0$ (3.31) переходит в (3.21). Нас же здесь оно интересует при $c \ll 1$, когда в разложении соотношения (3.31) по степеням c достаточно наряду с ε_{ij}^0 сохранить только линейное по c слагаемое. Легко убедиться, что в этом случае

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon_{ij}^0(\omega, \mathbf{k}) + 4\pi N_1 [\bar{a}_{ij}(\omega) - a_{ij}(\omega)] [1 + \xi(\varepsilon_1^0 - 1)]^2, \quad (3.32)$$

где $\varepsilon_{ij}^0(\omega, \mathbf{k})$ — тензор диэлектрической проницаемости чистого кристалла, определяемый соотношением (3.21),

$$\xi = \sum_{ij} v Q_{ij}(\mathbf{k}) l_i l_j, \quad N_1 = c/v,$$

величина ε_1^0 определяется соотношением (3.21а). Таким образом, соотношение (3.32) аналогично полученному ранее соотношению

(3.12а) для кубических кристаллов и является его обобщением на случай анизотропного кристалла рассматриваемого типа.

Прежде чем переходить к рассмотрению кристалла с двумя молекулами в элементарной ячейке, отметим, что так называемое приближение средней поляризуемости, позволяющее вместо неупорядоченной системы кристалл плюс примесь рассматривать идеальный кристалл со средней поляризуемостью молекул (3.29), является в действительности очень старым. В прежние времена (см., например, [126], § 6) применительно к системам из молекул с ван-дерваальсовым взаимодействием этому приближению отвечал термин «приближение аддитивности рефракций». Подчеркнем, однако, что хотя соотношение (3.31) и является лишь некоторой весьма удобной экстраполяцией, ее точность при убывании c возрастает, так что линейное по c слагаемое в (3.32) уже оказывается найденным точно (но без учета эффекта деполяризации возбуждения; о нем см. ниже).

Перейдем теперь к кристаллам типа кристалла антрацена с двумя молекулами в ячейке. Поскольку система уравнений (3.30) отличается от системы уравнений (3.19) лишь заменой $M_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{k}) \rightarrow \tilde{M}_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{k})$, можем, используя (3.23) для величин (E^{α}) , удовлетворяющих системе уравнений (3.30), сразу записать их значения:

$$(E^{\alpha}) = \frac{1}{2} \left[\frac{L_j^{(1)}}{1 - \tilde{M}_{11} - \tilde{M}_{12}} - \frac{(-1)^{\alpha} L_j^{(2)}}{1 - \tilde{M}_{11} + \tilde{M}_{12}} \right] E_j \quad (\alpha = 1, 2). \quad (3.33)$$

Далее, так как тензор диэлектрической проницаемости рассматриваемой среды определяется из соотношения

$$\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) E_j = E_i + \frac{4\pi}{v} (1 - c) \sum_{\alpha} a_{ij}^{\alpha} E_j^{\alpha} + \frac{4\pi}{v} c \sum_{\alpha} \tilde{a}_{ij}^{\alpha} E_j^{\alpha}, \quad (3.34)$$

подставляя (3.33) в (3.34), окончательно находим, что

$$\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \delta_{ij} + \frac{2\pi}{v} \left[\frac{(1 - c) F_1}{\omega_1^2 - \omega^2} + \frac{c \tilde{F}_1}{\tilde{\omega}_1^2 - \omega^2} \right] \times \\ \times \left[\frac{L_i^{(1)} L_j^{(1)}}{1 - \tilde{M}_{11}(\omega, \mathbf{k}) - \tilde{M}_{12}(\omega, \mathbf{k})} + \frac{L_i^{(2)} L_j^{(2)}}{1 - \tilde{M}_{11}(\omega, \mathbf{k}) + \tilde{M}_{12}(\omega, \mathbf{k})} \right]. \quad (3.35)$$

Соотношение (3.35), если учесть (3.30а), в рассматриваемом приближении (приближение «аддитивности рефракции» или приближение «средней поляризуемости») полностью определяет зависимость тензора диэлектрической проницаемости от концентрации примеси c . Об оптических свойствах смешанных кристаллов при немалых значениях концентрации c см. [118]. Здесь же, как и ранее для кристаллов с одной молекулой в элементарной ячейке, рассмотрим случай малых c , когда в разложении по степеням c

тензора (3.35) могут быть опущены слагаемые порядка c^2 , c^3 и т. д. В этом случае, как это следует из (3.35),

$$\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \epsilon_{ij}^0(\omega, \mathbf{k}) + \frac{2\pi}{v} c F_1 \left(\frac{1}{\bar{\omega}_i^2 - \omega^2} - \frac{1}{\omega_i^2 - \omega^2} \right) \times \\ \times \left[\frac{L_i^{(1)} L_j^{(1)}}{(1 - M_{11} - M_{12})^2} + \frac{L_i^{(2)} L_j^{(2)}}{(1 - M_{11} + M_{12})^2} \right] \quad (3.36)$$

(здесь и ниже, ради простоты, полагаем $\bar{F}_1 = F_1$, что оправдано для изотопической примеси). Если принять во внимание (3.20), то легко убедиться в том, что фигурирующее в (3.36) слагаемое, пропорциональное $c/(\bar{\omega}_i^2 - \omega^2)$, при $\omega \rightarrow \omega_1$ тождественно обращается в нуль. (Аналогичная ситуация имеет место и для ранее рассмотренных кубических кристаллов и анизотропных кристаллов с одной молекулой в элементарной ячейке; см. (3.12а) и (3.32) соответственно.)

Таким образом, в области частоты примесного поглощения, т. е. поглощения, интенсивность которого пропорциональна концентрации примеси, единственный резонирующий член в (3.36) имеет вид

$$\delta\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{2\pi}{v} c \frac{F_1}{\bar{\omega}_i^2 - \omega^2} \left[\frac{L_i^{(1)} L_j^{(1)}}{(1 - M_{11} - M_{12})^2} + \frac{L_i^{(2)} L_j^{(2)}}{(1 - M_{11} + M_{12})^2} \right]. \quad (3.37)$$

Если, однако, вспомнить сказанное в § 2 гл. III о роли поправки на локальное поле в спектрах примеси, соотношение (3.37) можно было бы написать сразу, не прибегая к разложению выражения (3.35) в ряд по степеням c .

Действительно, в изолированной молекуле изотопической примеси с ориентацией α , дипольный момент перехода $\mathbf{p}^\alpha = p^\alpha \mathbf{e}^\alpha$. Отвечающее этому дипольному моменту его эффективное значение должно быть определено из условия

$$-\mathbf{p}^\alpha \mathbf{E}^\alpha = -\mathbf{p}_{\text{эф}}^\alpha \mathbf{E}. \quad (3.38)$$

Используя теперь соотношение (3.23), находим, что

$$\mathbf{p}_{\text{эф}}^\alpha = \frac{p}{2} \left(\frac{\mathbf{L}^{(1)}}{1 - M_{11} - M_{12}} - \frac{(-1)^\alpha \mathbf{L}^{(2)}}{1 - M_{11} + M_{12}} \right). \quad (3.39)$$

С другой стороны, по определению,

$$\delta\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{4\pi}{v} c \frac{F_1}{p^2} \sum_{\alpha} \frac{(p_{\text{эф}}^\alpha)_i (p_{\text{эф}}^\alpha)_j}{\omega_i^2 - \omega^2}, \quad (3.40)$$

подстановка (3.39) в (3.40) сразу приводит к соотношению (3.37).

Соотношение (3.37) позволяет провести анализ зависимости интенсивности примесного поглощения от поляризации падающего света. В рамках теории экситонов малого радиуса и для

изотопических примесей замещения этот вопрос рассмотрен в работах Э. И. Рашбы [127] (см. также [117]).

Для обсуждаемой модели кристалла тензор $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ оказывается приведенным к диагональному виду, если координатные оси x и y направить вдоль направлений векторов $\mathbf{L}^{(1)}$ и $\mathbf{L}^{(2)}$. В этом случае

$$\begin{aligned}\epsilon_{11}(\omega, \mathbf{k}) &= \epsilon_{11}^0(\omega, \mathbf{k}) + \frac{2\pi}{v} c \frac{F_1}{\bar{\omega}_1^2 - \omega^2 - i\eta} \frac{|\mathbf{L}^{(1)}|^2}{(1 - M_{11} - M_{12})^2}, \\ \epsilon_{22}(\omega, \mathbf{k}) &= \epsilon_{22}^0(\omega, \mathbf{k}) + \frac{2\pi}{v} c \frac{F_1}{\bar{\omega}_1^2 - \omega^2 - i\eta} \frac{|\mathbf{L}^{(2)}|^2}{(1 - M_{11} + M_{12})^2}, \\ \epsilon_{33}(\omega, \mathbf{k}) &= 1,\end{aligned}\quad (3.41)$$

где учтена также возможность слабого затухания ($\eta > 0$).

Допустим, например, что свет поляризован вдоль оси x (параллельно $\mathbf{L}^{(1)}$). Предполагая, что на частоте $\omega \approx \bar{\omega}_1$ матрица прозрачна, для коэффициента поглощения примеси χ_1 находим

$$\chi_1(\omega) = \frac{\pi c}{2v\bar{\omega}_1} \frac{1}{n_I^0(\omega)} \frac{F_1 |\mathbf{L}^{(1)}|^2 \delta(\omega - \bar{\omega}_1)}{(1 - M_{11} - M_{22})^2}, \quad (3.42)$$

где $n_I^0(\omega) = \sqrt{\epsilon_{xx}^0(\omega, \mathbf{k})}$ — коэффициент преломления матрицы для света, поляризованного вдоль оси x . Аналогично, для света, поляризованного вдоль оси y (параллельно $\mathbf{L}^{(2)}$),

$$\chi_{II}(\omega) = \frac{\pi c}{2v\bar{\omega}_1} \frac{1}{n_{II}^0(\omega)} \frac{F_1 |\mathbf{L}^{(2)}|^2 \delta(\omega - \bar{\omega}_1)}{(1 - M_{11} + M_{12})^2}, \quad (3.43)$$

где $n_{II}^0(\omega) = \sqrt{\epsilon_{yy}^0(\omega, \mathbf{k})}$ (см. (3.26)). Отношение соответствующих этим χ_I и χ_{II} интегральных интенсивностей поглощения $\bar{\kappa}_{I,II}$, определяемых величиной $\int \kappa(\omega) d\omega$, очевидно, равно

$$\frac{\bar{\kappa}_I(\bar{\omega}_1)}{\bar{\kappa}_{II}(\bar{\omega}_1)} = \frac{n_{II}^0(\bar{\omega}_1)}{n_I^0(\bar{\omega}_1)} \frac{|\mathbf{L}^{(1)}|^2 (1 - M_{11} + M_{12})^2}{|\mathbf{L}^{(2)}|^2 (1 - M_{11} - M_{12})^2} \Big|_{\omega=\bar{\omega}_1}. \quad (3.44)$$

Для того чтобы этому соотношению придать более наглядный характер, обратимся вновь к тензору диэлектрической проницаемости чистого кристалла (3.26). Принимая во внимание соотношения (3.20) и (3.25), соотношение (3.44) можно переписать в следующем виде:

$$\frac{\bar{\kappa}_I(\bar{\omega}_1)}{\bar{\kappa}_{II}(\bar{\omega}_1)} = \frac{n_{II}^0(\bar{\omega}_1)}{n_I^0(\bar{\omega}_1)} \frac{F_{1,xx} [\bar{\omega}_1^2 - \Omega_2^2(\mathbf{k})]^2}{F_{1,yy} [\bar{\omega}_1^2 - \Omega_1^2(\mathbf{k})]^2}. \quad (3.45)$$

Если частота $\bar{\omega}_1$ близка к частотам собственного поглощения так, что разность $|\bar{\omega}_1 - \Omega_{1,2}|$ достаточно мала, соотношение (3.45) можно также записать в виде

$$\frac{\bar{\kappa}_I}{\bar{\kappa}_{II}} = \frac{n_{II}^0(\bar{\omega}_1)}{n_I^0(\bar{\omega}_1)} \frac{F_{1,xx}(\bar{\omega}_1 - \Omega_2(\mathbf{k}))^2}{F_{1,yy}(\bar{\omega}_1 - \Omega_1(\mathbf{k}))^2}. \quad (3.46)$$

Из этого соотношения следует, что при стремлении частоты $\bar{\omega}_1$, например, к частоте Ω_1 , величина $\bar{\kappa}_1$ может стать аномально большой по сравнению с $\bar{\kappa}_{1r}$. Таким образом, поглощение на частоте примеси становится резко поляризованным, хотя вдали от частот Ω_1 и Ω_2 резкая поляризация примесного поглощения может и отсутствовать. Соотношение (3.46) для $k=0$ было получено в работах Рашбы [127]. Значение учета пространственной дисперсии в соотношении (3.46) мы обсудим несколько позже. Здесь же хотелось бы сказать несколько слов о природе эффекта, выражаемого формулой (3.46). Как следует из соотношения (3.39), этот эффект полностью обусловлен учетом поправки на внутреннее поле, которая как раз и возрастает с приближением частоты $\bar{\omega}_1$ к резонансам тензора диэлектрической проницаемости чистого кристалла. Этот механизм влияния матрицы, конечно, имеет место и для кристаллов любой структуры, а также и для примесей внедрения. Однако в разных случаях структура и влияние внутреннего поля могут быть различными. Например, для кубических кристаллов, как это видно из (3.12а), а также для кристаллов с одной молекулой в элементарной ячейке при той же зависимости от частоты $\bar{\omega}_1$ величина $\bar{\kappa}$ оказывается пропорциональной не первой, как в (3.42), а второй степени силы осциллятора перехода в матрице.

Продолжим теперь обсуждение соотношения (3.46). Если частота $\bar{\omega}_1$ лежит в области интенсивного дипольного перехода в матрице и именно этот переход определяет в рассматриваемой области частот дисперсию коэффициентов преломления $n_{I, II}^0(\omega)$, то при $\bar{\omega}_1 < \Omega_1(0)$, $\Omega_2(0)$ и малых разностях $|\Omega_{1, 2} - \bar{\omega}_1|$, однако таких, что пространственная дисперсия среды может еще не учитываться, имеет место

$$n_I^0(\omega) \sim \sqrt{\frac{F_{1,xx}}{|\omega - \Omega_1(0)|}}, \quad n_{II}^0(\omega) \sim \sqrt{\frac{F_{1,yy}}{|\omega - \Omega_2(0)|}}.$$

В этих условиях соотношение (3.46) принимает вид

$$\frac{\bar{\kappa}_1}{\bar{\kappa}_{II}} = \sqrt{\frac{F_{1,xx}}{F_{1,yy}}} \left| \frac{\bar{\omega}_1 - \Omega_2(0)}{\bar{\omega}_1 - \Omega_1(0)} \right|^{3/2}. \quad (3.47)$$

Если же становится важным учет пространственной дисперсии, то, так как при малых k

$$\begin{aligned} \Omega_1(\mathbf{k}) &= \Omega_1(0) + \mu_1(n_I^0)^2(\omega), \\ \Omega_2(\mathbf{k}) &= \Omega_2(0) + \mu_2(n_{II}^0)^2(\omega), \end{aligned} \quad (3.48)$$

соотношения (3.46) можно записать следующим образом:

$$\frac{\bar{\kappa}_1}{\bar{\kappa}_{II}} = \frac{F_{1,xx}}{F_{1,yy}} \left\{ \frac{\sqrt{n_I^0}(\bar{\omega}_1) [\bar{\omega}_1 - \Omega_2(0) - \mu_2(n_{II}^0)^2(\bar{\omega}_1)]}{\sqrt{n_{II}^0}(\bar{\omega}_1) [\bar{\omega}_1 - \Omega_1(0) - \mu_1(n_I^0)^2(\bar{\omega}_1)]} \right\}, \quad (3.49)$$

где $n_{I,II}^0$ удовлетворяют уравнениям

$$\begin{aligned} n_I^2(\tilde{\omega}_1) &= \varepsilon_{xx}^0(\tilde{\omega}_1, \mathbf{k}) = 1 + \frac{2\pi}{v} \frac{F_{1,xx}}{\Omega_1^2(0) + \mu_1 n_I^2 - \tilde{\omega}_1^2}, \\ n_{II}^2(\omega_1) &= \varepsilon_{yy}^0(\tilde{\omega}_1, \mathbf{k}) = 1 + \frac{2\pi}{v} \frac{F_{1,yy}}{\Omega_2^2(0) + \mu_2 n_{II}^2 - \tilde{\omega}_1^2}. \end{aligned} \quad (3.50)$$

Как известно [116], характер зависимости $n_I(\omega)$ и $n_{II}(\omega)$ определяется знаками коэффициентов μ_1 и μ_2 соответственно. Поэтому экспериментальное изучение отношения (3.49) в принципе могло бы быть использовано для выявления эффектов пространственной дисперсии кристалла-матрицы. Этому, однако, препятствует затухание возбужденных состояний как примеси, так и матрицы. Если ширины уровней этих состояний достаточно велики, то «подобраться» к частоте $\Omega_1(0)$ и отделить поглощение примеси от поглощения матрицы становится практически невозможным. Тем не менее для сравнения полученных выше соотношений с аналогичными соотношениями, полученными в рамках теории экситонов [127], не будем принимать во внимание уширение термов примеси и кристалла, поскольку именно в непосредственной близости к частоте $\Omega_1(0)$ проявляются не только упомянутые выше эффекты пространственной дисперсии, но и различия с результатами теории [127].

Рассмотрим эти результаты более подробно. Из работ [127] следует, что интегральные интенсивности поглощения $\bar{\kappa}_\mu$ ($\mu = I, II$) пропорциональны, наряду с фигурирующими в (3.42) и (3.43) величинами $F_\mu/(\tilde{\omega}_1 - \Omega_\mu)^2$, $F_I = F_{1,xx}$, $F_{II} = F_{1,yy}$, также одному и тому же множителю $|u(0)|^2$, который определяется соотношением (см. гл. IV, § 7)

$$|u(0)|^{-2} = \frac{\tilde{\omega}_1 - \omega_1}{N_0} \sum_{\mathbf{k}, \mu=1,2} \frac{|u_\mu(\mathbf{k})|^2}{|\omega_\mathbf{k} - \Omega_\mu(\mathbf{k})|^2}, \quad (3.51)$$

где коэффициенты $u_\mu(\mathbf{k})$ удовлетворяют условию нормировки

$$\sum_\mu |u_\mu(\mathbf{k})|^2 = 1 \quad (3.52)$$

и где $\omega_\mathbf{k}$ — частота перехода в примесном центре, которая по мере стремления $\tilde{\omega}_1 \rightarrow \Omega_1(0)$ уже начинает заметно отличаться от $\tilde{\omega}_1$. Для частот $\tilde{\omega}_1$, достаточно удаленных от $\Omega_1(0)$, частота $\omega_\mathbf{k} \approx \tilde{\omega}_1$, и с точностью до малых членов порядка $\delta = |[\Omega_1(0) - \Omega_2(0)]/(\tilde{\omega}_1 - \Omega_1)|$ величина $|u(0)|^2$ оказывается равной единице. Поэтому в этой области частот не только для отношения $\bar{\kappa}_I/\bar{\kappa}_{II}$, но и для самих величин $\bar{\kappa}_{I,II}$ полученные выше результаты и результаты теории [127] оказываются совпадающими. При стремлении $\tilde{\omega}_1$ к $\Omega_1(0)$ величина $|u(0)|^2$ убывает, и, например, если $\mu_1 > 0$, то $|u(0)|^2 \sim$

$\sim \sqrt{\Omega_1(0) - \bar{\omega}_1}$. В этих условиях возбужденное состояние локального центра, как это было показано в [127], уже охватывает не только примесную молекулу, но также и некоторое число ближайших к примеси молекул растворителя.

Величина $|u(0)|^2$ имеет вполне ясный физический смысл. Она определяет в этих условиях вероятность быть самой молекуле примеси в возбужденном состоянии, и убывание этой вероятности при $\bar{\omega}_1 \rightarrow \Omega_1(0)$ обусловлено «расплыванием» локального возбужденного состояния.

Именно в терминах этого «расплывания» в работах, касающихся примесного поглощения, дается обычно интерпретация резкой поляризации примесных линий при $\bar{\omega}_1 \rightarrow \Omega_1(0)$. Как это следует из предыдущего, в действительности основным эффектом, приводящим к резкой поляризации, является эффект поправки на внутреннее поле, причем в отношении \bar{x}_I/\bar{x}_{II} величина $|u(0)|^2$ вообще не входит, а в выражениях для \bar{x}_I и \bar{x}_{II} приводит лишь к появлению дополнительных относительно слабых корневых зависимостей от частоты *).

Любопытно, что относительная слабость эффекта «расплывания» следует в ряде случаев из данных экспериментов. Так, в работах [128] для дейтерозамещенных нафталина в нафталине наблюдалось изменение величины \bar{x}_I почти на два порядка, тогда как в этих же условиях, согласно оценкам самих авторов [128], даже минимальное значение $|u(0)|^2$ оказалось около 0,5 (для дейтерозамещенных бензола минимальное значение величины $|u(0)|^2$, согласно [128], даже равно 0,8). То обстоятельство, что при «расплывании» возбужденного состояния локального центра поправка на внутреннее поле остаются неизменными, не является, конечно, удивительным. Оно обусловлено тем, что в условиях, когда радиус упомянутого состояния мал по сравнению с длиной волны света, поправка на внутреннее поле от величины этого радиуса практически не зависит (об учете поправок на внутреннее поле в ионных кристаллах см. [129]).

§ 5. Энергия резонансного взаимодействия молекул примеси друг с другом

В предыдущих параграфах этой главы метод действующего поля был использован в основном для обсуждения некоторых вопросов теории оптических свойств кристаллов и кристаллических

*) То, что речь идет о различных по своей природе эффектах, становится особенно очевидным, если учесть, что величина действующего поля в месте расположения примеси от свойств примеси практически не зависит и остается неизменной даже в случае, когда вместо примеси реализуется, например, вакансия.

растворов. В этом же параграфе будет показано, каким образом полученные при этом результаты могут быть использованы для определения матричного элемента оператора энергии взаимодействия молекул примеси друг с другом, отвечающего переносу энергии внутримолекулярного (электронного или колебательного) возбуждения от одной молекулы примеси к другой. В § 4 гл. I уже было показано, что упомянутый матричный элемент (см. также введение к этой главе) может, вообще говоря, существенно зависеть от свойств матрицы и его знание необходимо при расчетах вероятности безызлучательного переноса энергии между достаточно удаленными примесными молекулами. Продолжая изучение «механизма» влияния матрицы, ограничимся здесь рассмотрением ситуации, в которой основную роль, как это и имеет место в случае механизма Ферстера, играет энергия диполь-дипольного взаимодействия. В вакууме оператор этой энергии

$$\hat{V}_{ab}^0 = \frac{R^2 \hat{p}_a \hat{p}_b - 3 (\hat{p}_a \mathbf{R}) (\hat{p}_b \mathbf{R})}{R^5}, \quad (3.53)$$

где \hat{p}_a и \hat{p}_b — операторы дипольных моментов молекул примеси a и b , \mathbf{R} — вектор, соединяющий центры этих молекул. Если в начальном состоянии молекула a находилась в возбужденном состоянии f , молекула b — в основном, а в конечном состоянии, наоборот, молекула a — в основном, а молекула b в f -м возбужденном (молекулы, ради простоты, предполагаем одинаковыми), то отвечающий этому переходу матричный элемент оператора \hat{V}_{ab}^0 имеет вид

$$M_{ab} \equiv V_{ab}^{f_0, 0f} = \frac{R^2 p_a^{f_0} p_b^{0f} - 3 (p_a^{f_0} \mathbf{R}) (p_b^{0f} \mathbf{R})}{R^5}. \quad (3.54)$$

Если молекулы примеси находятся в поляризующейся среде, то в оператор энергии взаимодействия и его матричный элемент должны быть внесены соответствующие коррективы. На первый взгляд могло бы показаться, что для этого, например, в изотропной среде и при $c/\omega_{0f} \gg R \gg d$, где d — постоянная решетки кристалла, матричный элемент (3.54) достаточно просто поделить на $\epsilon(\omega_{0f})$, где $\epsilon(\omega_{0f})$ — диэлектрическая проницаемость растворителя на частоте ω_{0f} . Такое заключение, однако, было бы не вполне правильным, хотя оно и отвечает известному результату, полученному в рамках феноменологических уравнений Максвелла. Если в эти уравнения в качестве источника ввести в некоторой точке a точечный диполь μ_a , создаваемое этим диполем электрическое поле оказывается порядка $\mu_a/\epsilon R^3$, так что для энергии взаимодействия действительно получаем величину порядка

$$U \sim \mu_a \mu_b / R_{ab}^3 \epsilon(\omega_{0f}). \quad (3.55)$$

Следует, однако, учесть, что все входящие в феноменологические уравнения Максвелла величины также должны рассматриваться как феноменологические, могущие сильно отличаться от соответствующих им величин микроскопических. В случае, например, диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$ это обстоятельство хорошо известно. Оно в данном случае выражается в отличии поляризуемости отдельных молекул от поляризуемости кристалла. Оказывается, что такого рода эффект имеет место и для диполя перехода матричного элемента дипольного момента молекулы и состоит в том, что феноменологическое или эффективное значение этого диполя в среде существенно отличается от соответствующего значения, в вакууме. В частности, как это было показано в § 4 гл. I на модели двух диполей, расположенных в центрах сферических полостей, вместо (3.4) имеет место соотношение

$$(V_{ab}^{f_0, 0f})_{\text{эф}} = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 V_{ab}^{f_0, 0f}, \quad (3.56)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость среды на частоте перехода. Это же соотношение сохраняется и при учете кристаллической структуры матрицы (для кубических кристаллов).

С использованием микротeorии его вывод приведен в § 7 гл. IV (см. также [136, 137]), где рассмотрены и анизотропные кристаллы и учтены некоторые поправки микроскопической природы (смещение примесного терма и некоторая делокализация возбуждения*). Если частота перехода ω_{0f} достаточно удалена от резонансов $\varepsilon(\omega)$, что в дальнейшем, ради простоты, будет предполагаться, эти поправки несущественны, и мы на них останавливаться не будем. Здесь же отметим, что так как в (3.56) новые по сравнению с (3.54) множители имеют макроскопическую природу, их появление легко понять на основе весьма элементарных и достаточно общих рассуждений.

Действительно, так как влияние поляризации среды на энергию диполь-дипольного взаимодействия обусловлено обменом виртуальными квантами электромагнитного поля в среде, как раз и удовлетворяющего феноменологическим уравнениям Максвелла, необходимо знание энергии взаимодействия примесей именно с этим полем. Если обратиться к соотношению (3.38), приходим к выводу, что в качестве дипольного момента, фигурирующего в этой энергии, выступает не его вакуумная величина, а некоторое эффективное значение, найденное с учетом поправки на внутреннее поле. В изотропной среде это $\mu_a = [(\varepsilon + 2)/3] p_a^{0f}$, что, если учесть (3.55), как раз и дает (3.56). Сказанное справедливо для непрото-

*) Соотношение (3.56) для статических диполей ($\omega_{0f} = 0$) было получено для кубических кристаллов в работе Махана [138]. Расчеты энергии взаимодействия зарядов и диполей в среде содержатся также в [138a].

дящих сред применительно к локальным центрам любой природы. Изложенный в § 3 гл. III метод учета поправок на внутреннее поле позволяет весьма элементарно рассмотреть влияние поляризации растворителя на энергию резонансного обмена в молекулярных средах любой симметрии *).

В связи со сказанным определим общий вид энергии диполь-дипольного резонансного безызлучательного взаимодействия в анизотропных кристаллах (некоторые более частные результаты для кристаллов с одной молекулой в элементарной ячейке см. в [136, 137]). Для этого нам придется несколько обобщить результаты, изложенные в § 3 гл. III. Допустим, что $a_\nu(\omega)$, $\nu=1, 2, 3$, — главные значения тензора поляризуемости отдельной молекулы, а Γ^ν — направления его главных осей. Тогда этот тензор можно представить в виде

$$a_{ij}^\alpha(\omega) = \sum_\nu a_\nu(\omega) l_i^{\alpha\nu} l_j^{\alpha\nu}. \quad (3.57)$$

Если в молекуле учесть только одно из ее возбужденных состояний, соотношение (3.57) переходит в (3.18а). В области прозрачности в поляризуемость молекулы сравнимый вклад вносят уже многие ее возбужденные состояния, так что приближение (3.18а) становится недостаточным. Аналогичная ситуация имеет место и для кристаллических растворов. В этом случае в приближении средней поляризуемости (приближение аддитивности рефракций), например, для изотопических смесей вместо (3.57) следует использовать соотношение

$$a_{ij}^\alpha(\omega) = \sum_\nu \bar{a}_\nu(\omega) l_i^{\alpha\nu} l_j^{\alpha\nu}, \quad \bar{a}_\nu(\omega) = \sum_\rho c_\rho a_\nu^\rho(\omega), \quad (3.57a)$$

где c_ρ — относительная концентрация изотопической примеси ρ , $a_\nu^\rho(\omega)$, $\nu=1, 2, 3$, — соответствующие главные значения тензора поляризуемости молекулы. Используя теперь соотношения (3.1), (3.2) и (3.57), находим, что проекции внутреннего поля E^α на направления $\Gamma^{\alpha\nu}$, т. е. величины $E^{\alpha\nu}$, удовлетворяют системе 3σ уравнений ($\alpha=1, 2, \dots, \sigma$; $\nu=1, 2, 3$)

$$(E^{\alpha\nu}) = (E\Gamma^{\alpha\nu}) + \sum_{\beta\nu'} M_{\alpha\beta}^{\nu\nu'}(\omega, \mathbf{k}) (E^\beta \Gamma^{\beta\nu'}), \quad (3.58)$$

где

$$M_{\alpha\beta}^{\nu\nu'}(\omega, \mathbf{k}) = a^\nu(\omega) \sum_{ij} Q_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) l_i^{\alpha\nu} l_j^{\beta\nu'}. \quad (3.59)$$

*) Речь идет о средах, в которых межмолекулярное взаимодействие не приводит к нарушению нейтральности молекул. В ионных кристаллах возникает ряд особенностей. О них см. [129].

Поскольку при фиксированном α орты $l^{\alpha\nu}$ образуют тройку взаимно ортогональных векторов, решение неоднородной системы уравнений (3.58) позволяет найти в соотношении (3.4) вид тензора $A_{ij}^{\alpha}(\omega, \mathbf{k})$. Поэтому, если ρ_{α}^{0f} , α — вакуумное значение матричного элемента дипольного момента примеси замещения в узле α , для его эффективного значения получаем

$$\rho_{\alpha i}^{0f, \alpha} = (\rho_{\alpha}^{0f, \alpha})_j A_{ji}^{\alpha}(\omega, \mathbf{k}),$$

так что при неучете пространственной дисперсии искомая энергия диполь-дипольного взаимодействия принимает вид

$$V_{ab}(R) = -(\rho_{\alpha}^{0f, \gamma})_{j_1} A_{j_1 i}^{\gamma}(\omega^{0f}) A_{j_2 j}^{\gamma'}(\omega^{0f}) (\rho_{\beta}^{0, \gamma'})_{j_2} \times \\ \times \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \frac{1}{\sqrt{\epsilon_{\alpha\beta}^{-1}} x_{\alpha} x_{\beta}} (\det \epsilon^{-1})^{1/2}, \quad (3.59a)$$

где $\epsilon_{\alpha\beta}(\omega^{0f})$ — тензор диэлектрической проницаемости растворителя на частоте ω^{0f} (γ и γ' обозначают места, которые занимают примеси a, β).

Учет пространственной дисперсии приводит (см. [117], а также § 7 гл. IV) к появлению в $V_{ab}(R)$ дополнительных и более быстро убывающих с ростом R слагаемых. Эти слагаемые, однако, важны только для частот ω^{0f} , достаточно близких к частотам собственного поглощения среды. Для изотропной среды соотношение (3.59) переходит в (3.56). В частном случае кристалла с одной анизотропной молекулой в ячейке и в приближении (3.18a) выражение (3.59a) переходит в полученное Ю. В. Конобеевым и Н. Е. Каменоградским [137], использовавших, как и в [136], аппарат теории экситонов малого радиуса.

Наконец отметим, что решение системы уравнений (3.58) как для чистых кристаллов, так и для изотопических кристаллических растворов (при этом $M_{\alpha\beta}^{\nu\nu'} \rightarrow \tilde{M}_{\alpha\beta}^{\nu\nu'}$, $a^{\nu}(\omega) \rightarrow \tilde{a}^{\nu}(\omega)$, позволяет обобщить все изложенные выше результаты на случай учета в молекуле многих резонансов (т. е. учесть смешивание молекулярных конфигураций, возникающее под влиянием межмолекулярного взаимодействия; обсуждение этих вопросов содержится также в прекрасном обзоре Махана [147]).

§ 6. Об учете высших мультиполей в методе действующего поля

Для того чтобы пояснить, каким образом в рамках метода действующего поля могут быть учтены высшие мультиполи, примем во внимание наряду с дипольной, также квадрупольную $q_{i,j}$ и октупольную $q_{i,jl}$ поляризации молекулы. В этом приближении оператор энергии взаимодействия молекулы с внешним монохро-

матическим электрическим полем $E(\mathbf{r}, t)$ равен

$$\hat{V} = \sum_i \hat{p}_i E_i + \sum_{ij} \hat{q}_{ij} E_{ij} + \sum_{ijl} \hat{q}_{ijl} E_{ijl}, \quad (3.60)$$

где \hat{p}_i , \hat{q}_{ij} , \hat{q}_{ijl} — операторы дипольного, квадрупольного и октупольного моментов молекулы, а $E_{ij} = \partial E_i / \partial x_j$, $E_{ijl} = \partial^2 E_i / \partial x_j \partial x_l$.

Использование соотношения (3.60) и теории возмущений, зависящих от времени ([32], § 40), позволяет найти значения индуцированных внешним полем величин рассматриваемых мультиполей. Однако для молекулы в кристалле в качестве возмущающего, как уже указывалось в § 1 гл. III, выступает действующее поле. Поэтому для α -й молекулы (от обычных тензоры \hat{q}^α отличаются численными множителями) значения мультиполей могут быть представлены следующим образом:

$$p_i^\alpha = \sum_j a_{ij}^\alpha E_j^\alpha + \sum_{jl} a_{ijl}^\alpha E_{jl}^\alpha + \sum_{jlm} a_{ijlm}^\alpha E_{jlm}^\alpha, \quad (3.61a)$$

$$q_{ij}^\alpha = \sum_l b_{ij,l}^\alpha E_l^\alpha + \sum_{lm} b_{ij,lm}^\alpha E_{lm}^\alpha + \sum_{lmn} b_{ij,lmn}^\alpha E_{lmn}^\alpha, \quad (3.61b)$$

$$q_{ijl}^\alpha = \sum_m c_{ijl,m}^\alpha E_m^\alpha + \sum_{mn} c_{ijl,mn}^\alpha E_{mn}^\alpha + \sum_{mnp} c_{ijl,mnp}^\alpha E_{mnp}^\alpha. \quad (3.61b)$$

Фигурирующие в (3.61) и зависящие от ω тензоры a^α , b^α и c^α имеют вид сумм резонансных слагаемых, каждое из которых отвечает переходу из основного в одно из возбужденных состояний молекулы. Если принять во внимание, ради простоты, только какой-либо один из резонансов, отвечающий переходу из основного в невырожденное возбужденное состояние молекулы с энергией возбуждения $\hbar\omega_1$, тензоры a^α , b^α , c^α факторизуются, что существенно упрощает рассмотрение. В этом приближении, которое отвечает неучету смешивания молекулярных конфигураций, например, тензор $b_{ij,lmn}^\alpha$ имеет вид

$$b_{ij,lmn}^\alpha(\omega) = \frac{2\omega_1}{\omega_1^2 - \omega^2} (q_{ij}^\alpha)^{01} (q_{lmn}^\alpha)^{10}$$

и т. п., так что соотношения (3.61) могут быть записаны следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} p_i^\alpha &= \frac{2\omega_1/\hbar}{\omega_1^2 - \omega^2} (p_i^\alpha)^{01} V_\alpha^{10}, \\ q_{ij}^\alpha &= \frac{2\omega_1/\hbar}{\omega_1^2 - \omega^2} (q_{ij}^\alpha)^{01} V_\alpha^{10}, \\ q_{ijl}^\alpha &= \frac{2\omega_1/\hbar}{\omega_1^2 - \omega^2} (q_{ijl}^\alpha)^{01} V_\alpha^{10}, \end{aligned} \right\} \quad (3.62)$$

где

$$V_{\alpha}^{10} = \sum_i (p_i^{\alpha})^{10} E_i^{\alpha} + \sum_{ij} (q_{ij}^{\alpha})^{10} E_{ij}^{\alpha} + \sum_{ijl} (q_{ijl}^{\alpha})^{10} E_{ijl}^{\alpha}. \quad (3.62a)$$

Из соотношений (3.61), являющихся обобщением соотношения (3.2), следует, что при учете высших мультиполей в рамках используемого здесь метода необходимо выделить поправки на внутреннее поле не только в выражении для амплитуды действующего поля, но также и для амплитуд его производных. Принимая во внимание сказанное, а также результаты работ [119, 124], значения действующего поля и его производных представим в следующем виде:

$$E_i^{\alpha} = E_i + \sum_{\beta j} Q_{ij}^{\alpha\beta} p_j^{\beta} + \sum_{\beta j l} Q_{ijl}^{\alpha\beta} q_{jl}^{\beta} + \sum_{\beta j l m} Q_{ijlm}^{\alpha\beta} q_{jlm}^{\beta}, \quad (3.63a)$$

$$E_{ij}^{\alpha} = E_{ij} + \sum_{\beta l} \tilde{Q}_{ijl}^{\alpha\beta} p_l^{\beta} + \sum_{\beta l m} \tilde{Q}_{ijlm}^{\alpha\beta} q_{lm}^{\beta} + \sum_{\beta l m n} \tilde{Q}_{ijlmn}^{\alpha\beta} q_{lmn}^{\beta}, \quad (3.63б)$$

$$E_{ijl}^{\alpha} = E_{ijl} + \sum_{\beta m} \tilde{\tilde{Q}}_{ijlm}^{\alpha\beta} p_m^{\beta} + \sum_{\beta m n} \tilde{\tilde{Q}}_{ijlmn}^{\alpha\beta} q_{mn}^{\beta} + \sum_{\beta m n p} \tilde{\tilde{Q}}_{ijlmnp}^{\alpha\beta} q_{mnp}^{\beta}. \quad (3.63в)$$

Коэффициенты внутреннего поля $Q^{\alpha\beta}$, $\tilde{Q}^{\alpha\beta}$, $\tilde{\tilde{Q}}^{\alpha\beta}$ определяются только структурой решетки; их явные выражения, которые здесь не выписываются, могут быть получены из [119, 124]. Ясно, что соотношения (3.63) обобщают соотношение (3.1) и сводятся к нему при $q_{ij}^{\alpha} = q_{ijl}^{\alpha} = 0$.

Умножая теперь соотношение (3.63a) на $(p_i^{\alpha})^{10}$, соотношение (3.63б) на $(q_{ij}^{\alpha})^{10}$, а соотношение (3.63в) на $(q_{ijl}^{\alpha})^{10}$ и суммируя по индексам i, j, l , легко убедиться, используя (3.62) и (3.62a), что величины V_{α}^{10} , $\alpha = 1, 2, \dots, \sigma$, удовлетворяют следующей системе σ уравнений:

$$V_{\alpha}^{10} = K_{\alpha} + \sum_{\beta} M_{\alpha\beta}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) V_{\beta}^{10}, \quad (3.64)$$

где

$$\begin{aligned} M_{\alpha\beta}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = & \frac{2\omega_1/\hbar}{\omega_1^2 - \omega^2} \left\{ \sum_{ij} Q_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) (p_i^{\alpha})^{01} (p_j^{\beta})^{10} + \right. \\ & + \sum_{ijl} [Q_{ijl}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) (p_i^{\alpha})^{01} (q_{jl}^{\beta})^{10} + \tilde{Q}_{ijl}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) (q_{ij}^{\alpha})^{01} (p_l^{\beta})^{10}] + \\ & + \sum_{ijlm} [Q_{ijlm}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) (p_i^{\alpha})^{01} (q_{jlm}^{\beta})^{10} + \tilde{Q}_{ijlm}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) (q_{ij}^{\alpha})^{01} (q_{lm}^{\beta})^{10} + \\ & + \tilde{\tilde{Q}}_{ijlm}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) (q_{ijl}^{\alpha})^{01} (p_m^{\beta})^{10}] + \sum_{ijlmn} [\tilde{Q}_{ijlmn}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) (q_{ij}^{\alpha})^{01} (q_{lmn}^{\beta})^{10} + \\ & \left. + \tilde{\tilde{\tilde{Q}}}_{ijlmn}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) (q_{ijl}^{\alpha})^{01} (q_{mn}^{\beta})^{10}] + \sum_{ijlmnp} \tilde{\tilde{\tilde{Q}}}_{ijlmnp}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) (q_{ijl}^{\alpha})^{01} (q_{mnp}^{\beta})^{10} \right\}, \quad (3.65) \end{aligned}$$

$$K_{\alpha} = \sum_i (p_i^{\alpha})^{10} E_i + \sum_{ij} (q_{ij}^{\alpha})^{10} E_{ij} + \sum_{ijl} (q_{ijl}^{\alpha})^{10} E_{ijl}. \quad (3.66)$$

В тензоре $M_{\alpha\beta}^{*0}$ по сравнению с тензором $M_{\alpha\beta}$ (3.20) наряду с диполь-дипольным учтены также диполь-квадрупольное, диполь-октупольное, квадруполь-квадрупольное, октуполь-октупольное и квадруполь-октупольное взаимодействия. Однако если речь идет о кристаллах типа кристалла антрацена или нафталина, состоящих из молекул с центром инверсии, то для дипольно-разрешенных переходов $0 \rightarrow 1$ матричные элементы оператора квадрупольного момента $(q_{ij}^{\alpha})^{01}$ обращаются в нуль. В этом случае в выражение (3.65) вносят вклад только диполь-дипольное, диполь-октупольное и октуполь-октупольное взаимодействия. Кроме того, в (3.66) для указанных переходов могут быть опущены второе и третье слагаемые, так как для макрополей $E_i(\mathbf{r}) = E_i e^{i\mathbf{r}}$ их производные по координате малы (учет этих слагаемых актуален только при анализе эффектов гиротропии, когда в (3.60) следует учесть также взаимодействие молекулы с магнитным полем, а также в области частот дипольно-запрещенных переходов). Принимая во внимание сказанное, приходим к выводу, что система уравнений (3.64) оказывается совершенно аналогичной системе уравнений (3.19), а единственное отличие состоит лишь в том, что в матрице (3.65) межмолекулярное взаимодействие учтено более точно. Это приводит к тому, что для области дипольно-разрешенных переходов учет высших мультиполей (см. (3.5) и 3.62)) лишь несколько смещает резонансы тензора диэлектрической проницаемости. Все же остальные результаты, указанные выше, остаются при этом неизменными. Однако в области дипольно-запрещенных переходов необходимо сохранять слагаемые с E_{ij} , E_{ijl} ; при этом

$$P_i = \frac{1}{v} \sum_{\alpha} \left(P_i^{\alpha} + i q_{ij}^{\alpha} k_j - q_{ijm}^{\alpha} k_j k_m \right).$$

§ 7. Заключительные замечания

В этой главе в рамках метода действующего поля было рассмотрено влияние среды на энергию резонансного взаимодействия молекул примеси. С другой стороны, были получены также некоторые соотношения, могущие оказаться полезными при анализе ряда оптических эффектов в молекулярных и ионных кристаллах. Такое рассмотрение в рамках единого подхода представляется уместным, ибо при последовательном обсуждении явлений переноса энергии электронного возбуждения в кристаллах (чистых и кристаллах с примесями) приходится использовать весьма большой объем информации относительно оптических свойств этих кристаллов как в области собственного, так и в области примесного поглощения. В последующих главах обсуждение некоторых из затронутых выше вопросов будет продолжено уже в рамках

теории экситонов, позволяющей получить также ряд таких результатов, которые в рамках изложенного выше метода действующего поля не могут быть найдены. Здесь же подчеркнем, что и в этой главе отнюдь не все возможности метода действующего поля были использованы. В частности, большой интерес представляло бы рассмотрение гиротропии молекулярных кристаллов как чистых, так и кристаллов с примесями и, в частности, рассмотрение гиротропии кристаллических растворов в зависимости от их состава. Использование для растворов приближения средней поляризуемости в области прозрачности кристалла, по-видимому, позволит, на основе знания свойств отдельных молекул, рассчитать зависимость от частоты вращательной способности кристаллического раствора с точностью не худшей, чем это имеет место для коэффициентов преломления света в негиротропных неупорядоченных средах. Не меньший интерес представляет также исследование влияния статических электрических (эффект Штарка *) и магнитных (эффект Фарадея) полей на оптические свойства молекулярных кристаллов. Мы упоминаем об этих эффектах не только потому, что в молекулярных кристаллах они изучены чрезвычайно слабо, но также в связи с тем, что их рассмотрение в рамках метода действующего поля явилось бы, вероятно, наиболее простым и удобным.

Напомним, что в основе метода действующего поля лежит соотношение (3.1), в котором тензоры внутреннего поля предполагаются известными. Поэтому простота и наглядность этого метода **) обусловлена, очевидно, возможностью эффективно воспользоваться ранее полученными результатами Борна, Эвальда и многих других авторов ([119, 124]).

Существует огромная совокупность оптических явлений в кристаллах, которые не могут быть рассмотрены в рамках изложенного подхода. Их обсуждению посвящены две последующие главы этой книги.

*) Для примесных молекул теория эффекта Штарка развита в работе [139]. Полученные результаты используются для интерпретации экспериментальных данных, полученных в [140], при исследовании молекул азулена, введенных в кристаллы нафталина.

**) См. также работу [141], где метод действующего поля использован для анализа оптической анизотропии жидких (нематических) кристаллов.

Г л а в а IV

ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

§ 1. Введение. Гамильтониан кристалла в представлении вторичного квантования. Процессы слияния и деления молекулярных возбуждений

В настоящее время опубликовано уже немало обзоров, содержащих систематическое обсуждение многих проблем теории электронных возбуждений в кристаллах [144, 145, 116, 117, 143, 146, 147, 400].

В частности, теория экситонов малого радиуса довольно полно излагается в монографиях [117, 143, 146] и обзорах [147, 400]. В них основное внимание уделяется главным образом тем вопросам теории экситонов, которые важны для кристаллооптики. Вопросы же переноса энергии экситонами в обзорной литературе изложены весьма фрагментарно.

В связи с этим мы попытаемся изложить теоретические аспекты проблемы переноса энергии экситонами более систематически. При этом будут рассмотрены и некоторые результаты теории электронных возбуждений в кристаллах, которые актуальны для проблемы переноса энергии и которые не были освещены ранее в монографической литературе и получили существенное развитие только в работах последних лет. Их обсуждению предшествует краткое изложение (применительно к экситонам малого радиуса) метода вторичного квантования (§ 1, 2), являющегося удобным при изучении весьма широкого круга проблем теории экситонов (проблемы экситон-фононного взаимодействия, механизмов переноса энергии, коллективных свойств экситонов и многих других). В частности, с помощью этого метода мы получим гамильтониан электронных возбуждений кристалла, а затем в нем выделим так называемые слагаемые ангармонизма, описывающие процессы слияния и деления молекулярных возбуждений в кристаллах. Эти слагаемые играют важную роль в процессах экситон-экситон-

ной аннигиляции, в процессах нерезонансного переноса энергии с участием фононов и многих других (см. ниже и гл. V, § 8).

Наряду с обсуждением упомянутых выше вопросов мы затронем также некоторые вопросы теории спектров примесных молекул — доноров и акцепторов энергии электронного возбуждения.

Переход к представлению вторичного квантования в молекулярных кристаллах подробно изложен в [117]. Поэтому ниже мы везде опускаем громоздкие выкладки или формулы. В то же время формулы и соотношения, существенные для последующего обсуждения проблем переноса и превращения энергии электронного возбуждения в кристаллах, будут записаны со всеми деталями и необходимыми разъяснениями. Не менее полно будут указаны также и те исходные допущения или ограничения, которые лежат в основе последующих вычислений.

Итак, переходя к вторичному квантованию, будем считать известными волновые функции и соответствующие им значения энергии для изолированных молекул и пусть индекс f определяет молекулярный терм. Если этот терм r_0 кратно вырожден, то соответствующие ему состояния, отвечающие одной и той же энергии изолированной молекулы ϵ_f , будем обозначать сложным индексом (f, r) , $r=1, 2, \dots, r_0$. Если \hat{H}_0 — оператор Гамильтона изолированной молекулы, жестко закрепленной в начале координат, а $\varphi_0^{(f, r)}$ — ее волновая функция *) в состоянии (f, r) , то, по определению,

$$\hat{H}_0 \varphi_0^{(f, r)} = \epsilon_f \varphi_0^{(f, r)}. \quad (4.1)$$

Допустим, что в элементарной ячейке молекулярного кристалла содержится σ одинаковых и, вообще говоря, различным образом ориентированных молекул (индекс молекулы в элементарной ячейке $\alpha=1, 2, \dots, \sigma$). Если \mathbf{n} — целочисленный вектор решетки

$$\mathbf{n} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3,$$

где n_i — целые числа ($i=1, 2, 3$), \mathbf{a}_i — базисные векторы, то оператор Гамильтона кристалла

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{n}\alpha} \hat{H}_{\mathbf{n}\alpha} + \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta} \hat{V}_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta}, \quad (4.2)$$

где $\hat{V}_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta}$ — оператор кулоновского взаимодействия молекул $\mathbf{n}\alpha$ и $\mathbf{m}\beta$, зависящий от координат их электронов и ядер. Штрих в (4.2) означает, что в сумме отсутствует слагаемое, где $\mathbf{n}\alpha = \mathbf{m}\beta$. В операторе (4.2) учтено лишь мгновенное кулоновское взаимодействие

*) Волновые функции отдельных молекул, если это не оговорено, будем считать вещественными.

между зарядами, образующими кристалл. Поэтому, как и в [116], экситоны, отвечающие оператору (4.2), будем называть кулоновскими.

Оператор межмолекулярного взаимодействия \hat{V}_{nm} ($n \equiv \{\mathbf{n}\alpha\}$, $m \equiv \{\mathbf{m}\beta\}$) полностью эквивалентен матрице

$$\langle f_1 f_2 | \hat{V}_{nm} | f_1' f_2' \rangle \equiv \int \varphi_n^* f_1 \varphi_m^* f_2 \hat{V}_{nm} \varphi_n' f_1' \varphi_m' f_2' d\tau = \langle f_1' f_2' | \hat{V}_{nm} | f_1 f_2 \rangle^*, \quad (4.3)$$

которая может быть найдена, если известны волновые функции n -й и m -й молекул. Выписанный матричный элемент отвечает переходу в системе двух молекул n и m , в результате которого молекула n переходит из состояния f_1' в состояние f_1 , а молекула m — из состояния f_2' в состояние f_2 .

В приближении двухуровневой системы, которое уже использовалось в гл. I и для которого индекс f принимает только два значения: $f=0$ (основное состояние молекулы) и $f=1$ (возбужденное состояние молекулы), соответствующая оператору \hat{V}_{nm} матрица содержит шестнадцать матричных элементов, из которых независимых, в силу (4.3), только десять. В гл. I при нахождении вероятности переноса энергии электронного возбуждения от молекулы a к молекуле b был принят во внимание только один из них, а именно матричный элемент V_{12} , который в обозначениях (4.3) может быть представлен в виде

$$V_{12} \equiv \langle 0, 1 | \hat{V}_{ab} | 1, 0 \rangle = \langle 1, 0 | \hat{V}_{ab} | 0, 1 \rangle^* = V_{21}^*.$$

Этот матричный элемент в случае одинаковых молекул a и b связывает два состояния $0, 1$ и $1, 0$ системы с одной и той же энергией и поэтому иногда называется резонансным матричным элементом переноса возбуждения. Однако и все остальные матричные элементы межмолекулярного взаимодействия, даже в приближении двухуровневой схемы, также могут быть в некоторых случаях важны.

Метод вторичного квантования оказывается особенно удобным при исследовании различных физических свойств систем, состоящих из большого числа одинаковых взаимодействующих подсистем (атомов, молекул и т. д.). Применительно к спектрам экситонов в молекулярных кристаллах [117, 143, 146] этот метод позволяет получить все результаты, которые обычно устанавливаются с использованием метода Гайтлера—Лондона, а также позволяет весьма простым образом исследовать и более высокие приближения теории. Переход к представлению вторичного квантования осуществляется выбором некоторой полной системы ортонормированных функций, характеризующих состояния отдельной подсистемы. В нашем случае в качестве таких функций можно выбрать

собственные функции *) φ_n^f операторов изолированных молекул \hat{H}_n , соответствующие собственным значениям ε_f .

В представлении вторичного квантования изолированная молекула n характеризуется числом заполнения N_{nf} , которое равно 1, если молекула n находится в состоянии f , и равно нулю, если молекула n находится в каком-либо ином состоянии. Так как изолированная молекула может находиться только в одном из стационарных состояний f , числа заполнения N_{nf} удовлетворяют условию

$$\sum_f N_{nf} = 1. \quad (4.4)$$

Волновая функция одного из возможных состояний кристалла в представлении вторичного квантования является функцией чисел заполнения N_{nf} и обозначается

$$|\dots N_{nf} \dots\rangle. \quad (4.5)$$

Все операторы в представлении вторичного квантования действуют на функции от чисел заполнения. Так, например, оператор числа заполнения \hat{N}_{nf} является диагональным в представлении чисел заполнения

$$\hat{N}_{nf} |\dots N_{nf} \dots\rangle = N_{nf} |\dots N_{nf} \dots\rangle.$$

Этот оператор можно выразить с помощью соотношения $\hat{N}_{nf} = b_{nf}^+ b_{nf}$ через два неэрмитовых оператора b_{nf}^+ и b_{nf} , следующим образом действующих на волновые функции:

$$\begin{aligned} b_{nf}^+ |\dots N_{nf} \dots\rangle &= (1 - N_{nf}) |\dots (N_{nf} + 1) \dots\rangle, \\ b_{nf} |\dots N_{nf} \dots\rangle &= N_{nf} |\dots (1 - N_{nf}) \dots\rangle. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Эти соотношения позволяют назвать b_{nf}^+ оператором рождения состояния nf , а b_{nf} — оператором уничтожения того же состояния. В силу (4.6) операторы b_{nf}^+ и b_{nf} удовлетворяют операторным перестановочным соотношениям

$$b_{nf}^+ b_{nf} + b_{nf} b_{nf}^+ = 1, \quad b_{nf} b_{nf} = b_{nf}^+ b_{nf}^+ = 0. \quad (4.7)$$

Заметим также, что операторы b_{nf} или b_{nf}^+ , относящиеся к разным значениям n или f , коммутируют, ибо действуют на разные переменные волновой функции (4.5).

*) Пренебрегая малым (для низкайших возбужденных состояний молекулы) перекрытием функций φ_n^f и φ_m^f , $n \neq m$, будем также считать, что $(\varphi_n^f, \varphi_m^f) = \delta_{nm} \delta_{ff}$.

В используемом представлении гамильтониан (4.2) может быть представлен в следующем виде:

$$\hat{H} = \sum \varepsilon_f b_{nf}^+ b_{nf} + \frac{1}{2} \sum' b_{nf}^+ b_{mg}^+ b_{mg} b_{nf} \langle f' g' | \hat{V}_{nm} | fg \rangle, \quad (4.8)$$

где f', f, g, g' — квантовые числа, характеризующие всевозможные стационарные состояния изолированной молекулы. Суммирование в первой сумме (4.8) производится по всем значениям n и f . Во второй сумме производится суммирование по всем n, m, f, f', g, g' при $n \neq m$. Выясним прежде всего вид оператора (4.8) для кристалла, молекулы которого описываются системой двух уровней: 0 (основное) и f (возбужденное) состояния молекулы. В этом случае первая сумма в (4.8) может быть записана в виде

$$\sum_n (\varepsilon_0 b_{n0}^+ b_{n0} + \varepsilon_f b_{nf}^+ b_{nf}).$$

Если учесть, что, согласно (4.4),

$$\hat{N}_{n0} = 1 - \hat{N}_{nf}, \quad (4.9)$$

то

$$\sum_n (\varepsilon_0 b_{n0}^+ b_{n0} + \varepsilon_f b_{nf}^+ b_{nf}) = N \varepsilon_0 + \Delta \varepsilon_f \sum_n \hat{N}_{nf}, \quad (4.10)$$

где $\Delta \varepsilon_f = \varepsilon_f - \varepsilon_0$ — энергия возбуждения изолированной молекулы. Первое слагаемое в правой части (4.10) равно энергии основного состояния кристалла без учета взаимодействия молекул друг с другом. Второе же слагаемое — оператор, собственные значения которого определяют энергию, необходимую для возбуждения в кристалле того или иного числа не взаимодействующих друг с другом молекул.

Перейдем теперь к рассмотрению второй суммы в (4.8), обусловленной межмолекулярным взаимодействием. Каждый член этой суммы (при заданных n и m), в зависимости от значений набора индексов f, f', g, g' , в свою очередь содержит много слагаемых. Начнем со слагаемого, которому отвечают значения $f=f'=g=g'=0$. Это слагаемое, учитывая (4.9), может быть представлено следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \langle 00 | \hat{V}_{nm} | 00 \rangle \hat{N}_{n0} \hat{N}_{m0} &= \frac{1}{2} \langle 00 | \hat{V}_{nm} | 00 \rangle \times \\ &\times \{1 - \hat{N}_{nf} - \hat{N}_{mf} + N_{nf} N_{mf}\}. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Рассмотрим теперь слагаемые, в которых только один из индексов f, f', g, g' отличен от нуля. Нетрудно убедиться в том, что

в (4.8) эти слагаемые имеют вид

$$\frac{1}{2} \langle f0 | \hat{V}_{nm} | 00 \rangle (b_{nf}^+ b_{n0} + b_{n0}^+ b_{nf}) (1 - N_{mf}) + \\ + \frac{1}{2} \langle 0f | \hat{V}_{nm} | 00 \rangle (b_{mf}^+ b_{m0} + b_{m0}^+ b_{mf}) (1 - N_{nf}). \quad (4.12)$$

Слагаемые, в которых два из индексов f, f', g, g' отличны от нуля, состоят из трех частей:

$$I = \frac{1}{2} \langle f0 | \hat{V}_{nm} | f0 \rangle \hat{N}_{nf} (1 - N_{mf}) + \\ + \frac{1}{2} \langle 0f | \hat{V}_{nm} | 0f \rangle \hat{N}_{mf} (1 - \hat{N}_{nf}), \\ II = \frac{1}{2} \langle f0 | \hat{V}_{nm} | 0f \rangle b_{nf}^+ b_{n0} b_{mf} b_{m0}^+ + \\ + \frac{1}{2} \langle 0f | \hat{V}_{nm} | f0 \rangle b_{n0}^+ b_{nf} b_{mf}^+ b_{m0}, \quad (4.13) \\ III = \frac{1}{2} \langle ff | \hat{V}_{nm} | 00 \rangle b_{nf}^+ b_{mf}^+ b_{n0} b_{m0} + \\ + \frac{1}{2} \langle 00 | \hat{V}_{nm} | ff \rangle b_{n0}^+ b_{m0}^+ b_{nf} b_{mf}.$$

Аналогично слагаемые, в которых только один из индексов f, f', g, g' равен нулю, имеют вид

$$\frac{1}{2} \langle 0f | \hat{V}_{nm} | ff \rangle \hat{N}_{mf} (b_{nf}^+ b_{n0} + b_{n0}^+ b_{nf}) + \\ + \frac{1}{2} \langle f0 | \hat{V}_{nm} | ff \rangle \hat{N}_{nf} (b_{mf}^+ b_{m0} + b_{m0}^+ b_{mf}), \quad (4.14)$$

и, наконец, слагаемое, в котором ни один из указанных выше индексов не равен нулю, имеет вид

$$\frac{1}{2} \langle ff | \hat{V}_{nm} | ff \rangle \hat{N}_{nf} N_{mf}. \quad (4.15)$$

Как следует из (4.10)—(4.14), удобно ввести новые операторы с помощью равенств

$$P_{nf}^+ = b_{nf}^+ b_{n0} \quad \text{и} \quad P_{nf} = b_{n0}^+ b_{nf}. \quad (4.16)$$

Из этого определения следует, что, например, оператор P_{nf}^+ , действуя на молекулу n в основном состоянии, переводит ее в возбужденное состояние и, таким образом, рождает возбуждение f на молекуле n . Наоборот, оператор P_{nf} уничтожает возбуждение f на молекуле n . Из (4.16) следует (см. также (4.7) и при учете равенства $\hat{N}_{nf} \hat{N}_{n0} = 0$), что

$$P_{nf}^+ P_{nf} = b_{nf}^+ b_{n0} b_{n0}^+ b_{nf} = \hat{N}_{nf} (1 - \hat{N}_{n0}) = \hat{N}_{nf}, \\ P_{nf} P_{nf}^+ = b_{n0}^+ b_{nf} b_{nf}^+ b_{n0} = \hat{N}_{n0} (1 - \hat{N}_{nf}) = 1 - \hat{N}_{nf}, \quad (4.17)$$

поэтому

$$P_{nf}P_{nf}^+ + P_{nf}^+P_{nf} = 1. \quad (4.18)$$

Операторы P_{nf} , P_{nf}^+ и P_{mf} , P_{mf}^+ при $m \neq n$ коммутируют, ибо действуют при этом на разные переменные волновой функции кристалла. Таким образом, P_{nf} и P_{nf}^+ являются операторами Паули. Они удовлетворяют перестановочным соотношениям, являющимся комбинацией перестановочных соотношений для операторов Ферми (при $n = m$; см. (4.18)) и Бозе (при $m \neq n$).

Полный гамильтониан кристалла $\hat{H}(f)$ в операторах P , P^+ может быть представлен в виде суммы

$$\hat{H}(f) = \mathcal{E}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3 + \hat{H}_4, \quad (4.19)$$

где

$$\mathcal{E}_0 = N\sigma\varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum'_{n, m} \langle 00 | \hat{V}_{nm} | 00 \rangle \quad (4.20)$$

— постоянное слагаемое,

$$\hat{H}_1 = \sum'_{n, m} \langle f0 | \hat{V}_{nm} | 00 \rangle (P_{nf}^+ + P_{nf}), \quad (4.21)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_2 = \sum_n (\Delta\varepsilon_f + D_f) P_{nf}^+ P_{nf} + \sum'_{n, m} M_{nm}^f P_{mf}^+ P_{nf} + \\ + \frac{1}{2} \sum'_{n, m} M_{nm}^f \{ P_{nf}^+ P_{mf}^+ + P_{nf} P_{mf} \}. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Величина

$$D_f = \sum_m \{ \langle 0f | \hat{V}_{nm} | 0f \rangle - \langle 00 | \hat{V}_{nm} | 00 \rangle \} \quad (4.22a)$$

есть разность энергий взаимодействия возбужденной и невозбужденной молекул со всеми остальными молекулами кристалла,

$$M_{nm}^f = \langle 0f | \hat{V}_{nm} | f0 \rangle = \langle ff | \hat{V}_{nm} | 00 \rangle \quad (4.22б)$$

— матричный элемент переноса возбуждения от молекулы n к молекуле m ; последнее из указанных равенств имеет место только при неучете обменных поправок. В молекулярных кристаллах эти поправки оказываются действительно несущественными только при изучении нижайших синглетных возбуждений,

$$\hat{H}_3 = \sum'_{n, m} \{ \langle 0f | \hat{V}_{nm} | ff \rangle - \langle f0 | \hat{V}_{nm} | 00 \rangle \} (P_{nf}^+ + P_{nf}) P_{mf}^+ P_{mf}, \quad (4.23)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_4 = \frac{1}{2} \sum'_{n, m} \{ \langle ff | \hat{V}_{nm} | ff \rangle + \langle 00 | \hat{V}_{nm} | 00 \rangle - \\ - 2 \langle f0 | \hat{V}_{nm} | f0 \rangle \} P_{nf}^+ P_{nf} P_{mf}^+ P_{mf}. \end{aligned} \quad (4.24)$$

В молекулярных кристаллах в подавляющем большинстве случаев все матричные элементы межмолекулярного взаимодействия малы по сравнению с энергией возбуждения отдельной молекулы. Поэтому при расчете энергий возбужденных состояний фигурирующие в (4.19) операторы \hat{H}_1 и \hat{H}_3 , не сохраняющие в кристалле число возбужденных молекул *), в первом приближении могут быть опущены. В то же время следует иметь в виду, что эти операторы могут играть существенную роль при исследовании нелинейных оптических процессов, возникающих при распространении интенсивных световых потоков с частотами, лежащими в области экситонных линий поглощения [117].

Интересно, что при учете только диполь-дипольной части межмолекулярного взаимодействия эти операторы, а также оператор \hat{H}_4 и величина D_f в кристаллах, состоящих из centrosymmetric молекул (антрацен, нафталин и т. д.), обращаются в нуль. В указанном приближении оператор

$$\hat{V}_{n\alpha, m\beta} = \frac{(\hat{p}_{n\alpha} \hat{p}_{m\beta}) |\mathbf{r}_{n\alpha, m\beta}|^2 - 3 (\hat{p}_{n\alpha} \mathbf{r}_{n\alpha, m\beta}) (\mathbf{p}_{m\beta} \mathbf{r}_{n\alpha, m\beta})}{|\mathbf{r}_{n\alpha, m\beta}|^5}, \quad (4.25)$$

где $\mathbf{r}_{n\alpha, m\beta}$ — радиус-вектор, соединяющий узлы решетки $n\alpha$ и $m\beta$, $\mathbf{p}_{n\alpha}$ — оператор дипольного момента молекулы $n\alpha$. Вышесказанное следует из равенства нулю средних значений дипольного момента молекулы как в основном, так и в возбужденном состояниях ($\langle t | \hat{p}_{n\alpha} | f \rangle = \langle 0 | \hat{p}_{n\alpha} | 0 \rangle = 0$).

При неучете в (4.19) операторов, несохраняющих число возбуждений, оператор Гамильтона кристалла коммутирует с оператором полного числа возбужденных молекул

$$\hat{N} = \sum_n N_{nf} \equiv \sum_n P_{nf}^+ P_{nf}. \quad (4.26)$$

Это означает, что возбужденные состояния кристалла можно определить при заданном числе возбуждений. Основному состоянию кристалла отвечает волновая функция $\Phi_0 = |00 \dots 0\rangle$, являющаяся в указанном выше приближении собственной функцией оператора \hat{H} . Так как $\hat{H}\Phi = \mathcal{E}_0\Phi$, приходим к выводу, что величина \mathcal{E}_0 равна энергии основного состояния кристалла, т. е. состояния кристалла, в котором возбужденные молекулы отсутствуют. В кристалле с одной возбужденной молекулой оператор $\hat{N}_{nf} \hat{N}_{mf}$ при $n \neq m$ равен нулю. Это означает, что равен нулю также

*) А также третье слагаемое в (4.22). Учет всех этих операторов приводит для энергии экситона к поправкам порядка $|\langle fg | V_{nm} | f' g' \rangle| / \Delta \epsilon_f$, которые обычно много меньше единицы (более подробно возникающие здесь вопросы рассмотрены в [117]).

и оператор \hat{H}_4 (4.24), так что спектр кристалла с одной возбужденной молекулой полностью определяется оператором

$$\hat{H}_2 = \sum_n (\Delta\varepsilon_f + D_f) P_{nf}^+ P_{nf} + \sum_{n,m}' M_{nm}^f P_{mf}^+ P_{nf}. \quad (4.27)$$

Если же рассматривать также спектр более высоко возбужденных состояний кристалла (т. е. кристалла с несколькими возбужденными молекулами), то в качестве гамильтониана следует использовать оператор $\hat{H} = \mathcal{E}_0 + \hat{H}_2 + \hat{H}_4$.

Откажемся теперь для молекул кристалла от приближения двухуровневой системы. Как показано в [117], и в этом случае гамильтониан кристалла может быть представлен в виде разложения по степеням операторов (4.16). При этом ограничиваемся лишь слагаемыми третьего порядка по P , P^+ . Тогда

$$\hat{H} = \sum_f \hat{H}(f) + \hat{H}'_2 + \hat{H}'_3, \quad (4.28)$$

где оператор $\hat{H}(f)$ определен соотношением (4.19),

$$\hat{H}'_2 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{n,m \\ f \neq g}} \langle 0f | \hat{V}_{nm} | g0 \rangle (P_{mg}^+ P_{nf} + P_{mg} P_{nf}^+) \quad (4.29)$$

и

$$\hat{H}'_3 = \sum_{f,f',g} \sum_{n,m} \langle f'0 | \hat{V}_{nm} | fg \rangle (P_{nf}^+ P_{n'f'} P_{mg} + P_{nf}^+ P_{n'f'} P_{mg}^+). \quad (4.30)$$

По сравнению с \hat{H}_2 (см. (4.22)) оператор \hat{H}'_2 обладает важной особенностью. Именно, действуя на состояние кристалла с какой-либо молекулой n , находящейся в возбужденном состоянии f , оператор \hat{H}'_2 создает состояние кристалла с молекулой m , $m \neq n$, в каком-либо ином возбужденном состоянии g . В тех случаях, когда энергии этих состояний совпадают или близки, соответствующее взаимодействие приводит к заметному смешиванию молекулярных конфигураций и перенормировке экситонных зон (см. [117], гл. II).

Если же в кристалле имеются примесные молекулы, то взаимодействие \hat{H}'_2 как раз и приводит к резонансному переносу энергии между ними (см. гл. I, а также ниже § 7, 10). Существенно, что в обоих случаях число возбуждений под влиянием \hat{H}'_2 не изменяется, изменяется лишь расположение возбужденной молекулы.

Иные виртуальные процессы возникают под влиянием оператора \hat{H}'_3 . Из вида \hat{H}'_3 следует, что этот оператор, действуя на состояние кристалла с двумя возбужденными молекулами, приводит к слиянию возбуждений на одной из них. Этот же оператор приводит к обратному процессу, а именно к процессу деления возбуждений. Только в тех случаях, когда упомянутым процессам отве-

чает выполнение закона сохранения энергии, процессы из виртуальных превращаются в реальные и их вероятность может быть найдена с помощью оператора \hat{H}'_3 уже в первом порядке теории возмущений (см. § 8 гл. V). Однако во многих реальных ситуациях (например, в кристаллах типа флюорита, активированных ионами иттербия) точный резонанс отсутствует и для вычисления вероятности процесса приходится учитывать, наряду с взаимодействием \hat{H}'_3 , также взаимодействие электронных возбуждений с фононами или фотонами. Соответствующие процессы переноса, когда речь идет о переносе энергии между различными молекулами примеси или же о процессе суммирования энергии их электронных возбуждений, обычно называют нерезонансными (более подробно о них см. § 10 этой главы, а также § 6 гл. V). Люминесценцию, которая может иметь место при суммировании возбуждений пары примесных молекул или ионов (так называемую кооперативную люминесценцию), можно рассматривать как сенсibilизированную (см. гл. I, II), при этом роль акцептора играет ранее однократно возбужденный центр или же центр, ранее находившийся в основном состоянии.

В заключение отметим, что при обычных плотностях электромагнитного излучения внутри кристалла возбуждается только малая часть молекул, т. е. выполняются неравенства для средних значений

$$c = \langle P_s^+ P_s \rangle = \langle N_{nf} \rangle \ll 1. \quad (4.31)$$

Так как соотношение (4.18) тождественно записывается также в виде

$$P_{nf} P_{nf}^+ - P_{nf}^+ P_{nf} = 1 - 2\hat{N}_{nf}, \quad (4.32)$$

можно считать, что операторы (4.16) приближенно удовлетворяют обычным перестановочным соотношениям для бозонов, т. е. что

$$\begin{aligned} P_{nf} &\approx B_{nf}, \\ P_{nf}^+ &\approx B_{nf}^+, \quad B_{n'f}, B_{n'f}^+ - B_{n'f}^+ B_{n'f} = \delta_{nn'} \delta_{ff'}. \end{aligned} \quad (4.33)$$

Указанная замена операторов Паули операторами Бозе *) лежит в основе метода приближенного вторичного квантования, главные представления которого были высказаны Блохом и который в дальнейшем был развит в работах Н. Н. Боголюбова и С. В. Тябликова (изложение метода см., например, в [148]; там же можно найти и ссылки на более ранние работы).

*) В последнее время предприняты попытки изучения коллективных свойств экситонов малого радиуса, в которых непосредственно используются операторы квазичастиц. Для них соотношения коммутации трилинейны, а статистические свойства описываются так называемой парастатистикой (см. [152], там же можно найти и другие ссылки на основные работы). О коллективных свойствах экситонов малого радиуса см. также в гл. VII.

Числа заполнения для паулионов принимают значения 0 и 1, тогда как числа заполнения для бозонов принимают любые целые положительные значения 0, 1, 2 и т. д. Поэтому замена в операторе \hat{H} (см. (4.28)—(4.30)) операторов P_n , P_n^+ операторами Бозе вносит неконтролируемые ошибки во всех тех состояниях, в которых число бозонов больше единицы. В литературе эти ошибки связываются с «вкладом от нефизических состояний» [148]. Можно, однако, исключить эти ошибки, добавляя, после указанной выше замены, к оператору $\hat{H}(B)$ некоторый дополнительный оператор, обычно называемый оператором кинематического взаимодействия. Процедура нахождения этого оператора, также выраженного через операторы Бозе, для обсуждаемого здесь случая двухуровневой схемы молекулы может быть прослежена, если воспользоваться найденной в [149] (см. также [117]) точной формулой перехода от паулионов к бозонам*).

Мы не будем здесь приводить соответствующих соотношений, отсылая интересующихся к [117]. Заметим лишь, что упомянутый выше оператор кинематического взаимодействия, выраженный через операторы Бозе, содержит слагаемые четвертого и более высоких степеней по B и B^+ . Поэтому учет этого оператора важен, например, в теории коллективных свойств экситонов малого радиуса (см. [149, 117]). Если же ограничиться в гамильтониане только учетом слагаемых третьего порядка по B и B^+ , оператор кинематического взаимодействия может быть опущен. Квадратичная по бозе-операторам часть гамильтониана \hat{H} , как это будет показано ниже, позволяет рассмотреть спектр элементарных возбуждений — экситонов при неучете их взаимодействия друг с другом. Для рассмотрения же процессов взаимодействия экситонов друг с другом и их превращений необходим учет в гамильтониане также слагаемых более высоких порядков по бозе-операторам.

§ 2. Экситон-фононное взаимодействие. Когерентные и некогерентные («локализованные») экситоны

Рассмотрим сначала квадратичную по бозе-операторам часть гамильтониана и при этом будем считать, что молекулы закреплены в своих равновесных положениях. В соответствии с (4.27) эта часть гамильтониана — гамильтониана нулевого приближения, имеет следующий вид:

$$\Delta \hat{H} = \sum_n (\Delta \epsilon_f + D_f) B_{nf}^+ B_{nf} + \sum'_{nm} M_{nm} B_{mf}^+ B_{nf}. \quad (4.34)$$

*) В дальнейшем этот подход развивался в [151, 422, 423]. Об использовании разложений паулиевских операторов в ряд по нормальным произведениям бозе-операторов в квантовой теории магнетизма см. [152].

Для кристаллов с одной молекулой в элементарной ячейке индексы n и m заменяются векторами решетки \mathbf{n} и \mathbf{m} . Диагонализация оператора (4.34) осуществляется переходом от операторов $B_{n\mathbf{f}}$ к новым операторам $B_{\mathbf{f}}(\mathbf{k})$ с помощью унитарного преобразования

$$B_{n\mathbf{f}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{f}}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}), \quad (4.35)$$

где \mathbf{k} — волновой вектор, область изменения которого определяется условиями цикличности. Подставляя (4.35) в (4.33), убеждаемся, что операторы $B_{\mathbf{f}}(\mathbf{k})$ удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$B_{\mathbf{f}'\mathbf{k}}(\mathbf{k}) B_{\mathbf{f}}^+(\mathbf{k}) - B_{\mathbf{f}}^+(\mathbf{k}) B_{\mathbf{f}'\mathbf{k}}(\mathbf{k}) = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{f}\mathbf{f}'}. \quad (4.36)$$

Следовательно, операторы $B^+(\mathbf{k})$ и $B(\mathbf{k})$ являются бозе-операторами рождения и соответственно уничтожения состояний, характеризующихся квантовыми числами \mathbf{k} и \mathbf{f} . Подставляя (4.35) в (4.34), имеем

$$\Delta \hat{H} = \sum_{\mathbf{k}} (\Delta \varepsilon_{\mathbf{f}} + D_{\mathbf{f}} + L_{\mathbf{f}}(\mathbf{k})) B_{\mathbf{f}}^+(\mathbf{k}) B_{\mathbf{f}}(\mathbf{k}), \quad (4.37)$$

где

$$L_{\mathbf{f}}(\mathbf{k}) \equiv \sum_{\mathbf{m}} M_{\mathbf{nm}}^{\mathbf{f}} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{n} - \mathbf{m})]. \quad (4.37a)$$

Оператор (4.37) диагонален в представлении чисел заполнения экситонных состояний $\mathbf{k}\mathbf{f}$, поэтому собственными состояниями оператора (4.37) являются функции

$$|\dots N_{\mathbf{f}}(\mathbf{k}) \dots\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \frac{(B_{\mathbf{f}}^+(\mathbf{k}))^{N_{\mathbf{f}}(\mathbf{k})}}{\sqrt{N_{\mathbf{f}}(\mathbf{k})!}} |0\rangle,$$

где квантовые числа $N_{\mathbf{f}}(\mathbf{k}) = 0, 1, \dots$ указывают число возбуждений определенного типа. Эти возбуждения, следуя Я. И. Френкелю [15], называются экситонами.

Состоянию кристалла с одним экситоном $\mathbf{k}\mathbf{f}$ отвечает энергия возбуждения

$$E_{\mathbf{f}}(\mathbf{k}) = \Delta \varepsilon_{\mathbf{f}} + D_{\mathbf{f}} + L_{\mathbf{f}}(\mathbf{k}). \quad (4.38)$$

При изменении волнового вектора внутри первой зоны Бриллюэна энергия $E_{\mathbf{f}}(\mathbf{k})$ изменяется, образуя зону энергий экситона*).

Отметим, что для дипольно-запрещенных $0 \rightarrow \mathbf{f}$ молекулярных переходов или же переходов, которым отвечают малые силы осциллятора, матричные элементы резонансного взаимодействия $M_{\mathbf{nm}}^{\mathbf{f}}$ можно

*) Обзор методов расчета экситонных зон в молекулярных кристаллах дан в [147]. См. также [413].

считать убывающими с ростом $|\mathbf{n} - \mathbf{m}|$ скорее, чем $|\mathbf{n} - \mathbf{m}|^3$. В этом случае при вычислении сумм вида (4.37а) достаточно ограничиться приближением ближайших соседей, так что выражение (4.37а) может быть записано следующим образом:

$$L^f(\mathbf{k}) = 2M_1^f \cos \mathbf{k}a_1 + 2M_2^f \cos \mathbf{k}a_2 + 2M_3^f \cos \mathbf{k}a_3, \quad (4.38a)$$

где a_i — базисные векторы, M_i^f — матричные элементы резонансного взаимодействия с ближайшим соседом ($i = 1, 2, 3$). Ширина экситонной зоны ΔE_s при этом $\leq 12M^f$, где $M^f = \max\{M_1^f, M_2^f, M_3^f\}$. Разлагая выражение при малых $L^f(\mathbf{k})$ в ряд по степеням \mathbf{k} , легко убедиться, что

$$L^f(\mathbf{k}) = 2(M_1^f + M_2^f + M_3^f) + \sum_{i=1}^3 \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_i^*},$$

где m_i^* — эффективная масса экситона, отвечающая движению вдоль направления a_i , причем

$$m_i^* = -\hbar^2 / 2M_i^f a_i^2.$$

По порядку величины $|m_i^*| \approx 2\hbar^2 / a_i^2 \Delta E_s$, так что, например, при $\Delta E_s \approx 200 \text{ см}^{-1}$ и $a_i \approx 6 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ получаем $|m_i^*| \approx 10m$, где m — масса свободного электрона.

Энергия кристалла с двумя экситонами равна сумме $E_f(\mathbf{k}) + E_f(\mathbf{k}')$, где \mathbf{k} и \mathbf{k}' — волновые векторы экситонов. Волновая функция кристалла с одним экситоном, т. е. функция $B_f^+(\mathbf{u})|0\rangle$ при учете (4.35), (4.33) и (4.16), может быть также представлена в следующем виде:

$$B_f^+(\mathbf{u})|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum e^{-i\mathbf{k}\mathbf{n}} b_{\mathbf{n}}^+ b_{\mathbf{n}0} |0\rangle.$$

Так как волновая функция основного состояния $|0\rangle = \prod_{\mathbf{n}} \varphi_{\mathbf{n}}^0$ и, по определению, $b_{\mathbf{n}}^+ b_{\mathbf{n}0} \varphi_{\mathbf{n}}^0 = \varphi_{\mathbf{n}}^f$, находим, что волновая функция кристалла с одним экситоном $\mathbf{k}f$ в координатном представлении имеет вид

$$B_f^+(\mathbf{k})|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{n}} \chi_{\mathbf{n}}^f,$$

где

$$\chi_{\mathbf{n}}^f = \varphi_{\mathbf{n}}^f \prod_{\mathbf{m} \neq \mathbf{n}} \varphi_{\mathbf{m}}^0.$$

Найденная волновая функция кристалла с одним экситоном, как и энергия (4.38), отвечают, как известно, приближению Гайтлера — Лондона. Более общий подход, позволяющий учесть также, обусловленное межмолекулярным взаимодействием, смешивание молекулярных конфигураций, развит в [117, 147] (см. также § 3).

Если кристалл содержит $\sigma > 1$ молекул в элементарной ячейке, то $n \equiv (\mathbf{n}, \alpha)$, $m \equiv (\mathbf{m}, \beta)$ и оператор (4.34) может быть диагонализирован с помощью канонического преобразования

$$B_{n\alpha, f} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}\mu} u_{\alpha\mu}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} B_{f\mu}(\mathbf{k}), \quad (4.39)$$

где коэффициенты $u_{\alpha\mu}(\mathbf{k})$ — компоненты вектора $u_{\mu}(\mathbf{k}) [u_{1\mu}(\mathbf{k}), u_{2\mu}(\mathbf{k}), \dots, u_{\sigma\mu}(\mathbf{k})]$, являющегося μ -м собственным вектором матрицы

$$L_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = (\Delta e_f + D_f) \delta_{\alpha\beta} + \sum_{\mathbf{m}} M'_{n\alpha, m\beta} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{n\alpha} - \mathbf{r}_{m\beta})], \quad (4.40)$$

удовлетворяют системе уравнений

$$\sum_{\beta} L_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) u_{\beta\mu}(\mathbf{k}) = E_{\mu}(\mathbf{k}) u_{\alpha\mu}(\mathbf{k}) \quad (\mu = 1, 2, \dots, \sigma), \quad (4.41)$$

где $E_{\mu}(\mathbf{k})$ — собственные значения матрицы $L_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$. Нетрудно убедиться в том, что подстановка соотношения (4.39) в (4.34) приводит для оператора $\Delta \hat{H}$ к выражению

$$\Delta \hat{H} = \sum_{\mu\mathbf{k}} E_{\mu}(\mathbf{k}) B_{\mu}^{+}(\mathbf{k}) B_{\mu}(\mathbf{k}). \quad (4.42)$$

Из (4.39) и (4.41) следует, что

$$B_{f\mu}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha\mathbf{n}} u_{\alpha\mu}(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{n}} B_{n\alpha, f}, \quad (4.43)$$

причем, используя (4.33), находим также, что

$$B_{f\mu}(\mathbf{k}) B_{f\nu}^{+}(\mathbf{k}') - B_{f\nu}^{+}(\mathbf{k}') B_{f\mu}(\mathbf{k}) = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\mu\nu}.$$

Из вида оператора (4.42), а также вида полученных перестановочных соотношений следует, что в кристалле f -му молекулярному терму отвечает σ , подчиняющихся статистике Бозе, экситонных состояний с энергиями $E_{\mu}(\mathbf{k})$, $\mu = 1, 2, \dots, \sigma$ (давыдовское расщепление). Волновая функция кристалла с одним экситоном $\mu\mathbf{k}$, согласно (4.43), в координатном представлении имеет вид

$$B_{f\mu}^{+}(\mathbf{k}) |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} u_{\alpha\mu}^{*}(\mathbf{k}) \chi_{n\alpha}^f,$$

где

$$\chi_{n\alpha}^f = B_{n\alpha, f}^{+} |0\rangle = \varphi_{n\alpha}^f \prod_{m\beta \neq n\alpha} \varphi_{m\beta}^0.$$

Знание волновых функций позволяет обычным образом найти интенсивность и поляризацию поглощения света экситонами. Получающиеся при этом результаты (см., например, [117]) иден-

тичны полученным в гл. III с использованием метода действующего поля, поэтому мы на них здесь останавливаться не будем. Что же касается вопроса о структуре экситонных зон, то, как это видно из (4.38) и (4.41), его изучение требует расчета сумм *) вида (4.37а). Для малых значений волнового вектора, как было показано в гл. III, этот вопрос может быть изучен с использованием метода макроскопической электродинамики. При исследовании диффузии экситонов мы еще вернемся к обсуждению этого вопроса.

Аналогично могут быть найдены и волновые функции кристалла с двумя или более невзаимодействующими экситонами. Так, например, волновая функция кристалла с двумя экситонами ($f_{\mu\mathbf{k}}$ и $f_{\mu'\mathbf{k}'}$) может быть представлена следующим образом:

$$B_{f_{\mu}}^{\dagger}(\mathbf{k}) B_{f_{\mu'}}^{\dagger}(\mathbf{k}') |0\rangle = \frac{1}{N} \sum_{\substack{n\alpha, m\beta \\ n\alpha \neq m\beta}} e^{i\mathbf{k}n + i\mathbf{k}'m} u_{n\alpha}^*(\mathbf{k}) u_{m\beta}^*(\mathbf{k}') \chi_{n\alpha, m\beta}^f,$$

где

$$\chi_{n\alpha, m\beta}^f = \varphi_{n\alpha}^f \varphi_{m\beta}^f \prod_{n'\gamma \neq n\alpha, m\beta} \varphi_{n'\gamma}^0.$$

То обстоятельство, что в формуле для $B^{\dagger} B^{\dagger} |0\rangle$ должно отсутствовать слагаемое с $n\alpha = m\beta$, непосредственно следует из вида соотношений (4.7) **).

Перейдем теперь к обсуждению роли экситон-фононного взаимодействия в молекулярных кристаллах и о виде отвечающего этому взаимодействию оператора.

При слабом экситон-фононном взаимодействии найденные выше состояния экситонов для идеальной решетки с успехом могут быть использованы в качестве состояний нулевого приближения теории, при этом волновой вектор оказывается для экситона «хорошим» квантовым числом. Перенос энергии электронного возбуждения в этом случае осуществляется волновыми пакетами с неопределенностью волнового вектора $\Delta k \ll k < 1/a$, где a — постоянная решетки. В силу этого экситонный волновой пакет охватывает область кристалла $\Delta x \sim 1/\Delta k$, размер которой во много

*) Методы расчета энергий кулоновских экситонов в органических кристаллах различной формы обсуждаются в [147]. Те же результаты можно получить и в рамках макроскопической электродинамики с использованием тензора диэлектрической проницаемости (см. гл. III). Как и в безграничных средах, упомянутые энергии отвечают резонансам поглощения света.

**) Распад указанного выше состояния с двумя экситонами (в кристалле антрацена), идущий с образованием электрон-дырочной пары (автоионизация экситонов), обсуждался в работе Чоя и Райса [154]. Экситон-экситонное взаимодействие и, в частности, возможность образования биэкситона (см. § 6) при этом не принимались во внимание. О роли этих факторов в экситон-экситонных столкновениях см. § 8 гл. V.

раз превосходит постоянную решетки. Именно в условиях слабой экситон-фононной связи проявляются характерные когерентные свойства экситонных состояний, приводящие, например, для анизотропных кристаллов к резкой поляризации пиков поглощения света. Целый ряд возникающих при этом эффектов обсуждался в гл. III в рамках метода действующего поля. Однако уже в гл. III подчеркивалось, что только в рамках теории экситонов оказывается возможным рассмотрение формы спектра экситонного поглощения и люминесценции света, а также кинетики экситонов.

Для того чтобы найти оператор экситон-фононного взаимодействия, предположим, что молекулы кристалла смещены из своих положений равновесия и их ориентации также отличаются от равновесных. В этом случае фигурирующие в (4.34) величины D_f , M_{nm}^f оказываются зависящими от смещений, характеризующих отклонения молекул от их равновесных положений и ориентаций. Разлагая эти величины в ряд по степеням малых смещений, можно убедиться, что оператор экситон-фононного взаимодействия

$$\hat{H}_{eL} \equiv \Delta \hat{H} - \Delta \hat{H}_0,$$

где $\Delta \hat{H}_0$ — оператор (4.34), отвечающий закреплению молекул в своих равновесных положениях, может быть представлен в следующем виде:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{eL} = & \sum_n B_{nf}^+ B_{nf} \sum_{qr} [U_{nr}^*(\mathbf{q}) b_{qr} + U_{nr}(\mathbf{q}) b_{qr}^+] \hbar \omega_{qr} + \\ & + \sum_{m,n}' B_{mf}^+ B_{nf} \sum_{qr} \hbar \omega_{qr} [I_r^*(\mathbf{q}, \mathbf{m} - \mathbf{n}) U_{nr}^*(\mathbf{q}) b_{qr} + \\ & + I_r(\mathbf{q}, \mathbf{m} - \mathbf{n}) U_{nr}(\mathbf{q}) b_{qr}^+], \end{aligned} \quad (4.44)$$

где b_{qr}^+ (b_{qr}) — операторы рождения (уничтожения) фононов, r — номер колебательной ветви, $U_{nr}(\mathbf{q}) = \gamma_{qr}^* (1/2N)^{1/2} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{m}}$, N — число элементарных ячеек в кристалле, γ_{qr} — коэффициенты, определяющие интенсивность той части взаимодействия экситона с r -й ветвью фононов, которая обусловлена разложением по смещениям величины D_f , $I_r(\mathbf{q}, \mathbf{m} - \mathbf{n})$ — безразмерная величина, связанная с зависимостью матричного элемента M_{nm}^f от смещений решетки. Из приведенного выражения для \hat{H}_{eL} видно, что величина $I_r(\mathbf{q}, \mathbf{m} - \mathbf{n})$ характеризует отношение недиагонального по узлам n, m матричного элемента оператора экситон-фононного взаимодействия к диагональному.

Если от операторов B_{nf}^+ (B_{nf}) перейти к операторам рождения (уничтожения) экситонов μ, \mathbf{k} по формулам (4.39), то оператор \hat{H}_{eL} может быть также представлен в виде

$$\begin{aligned} \hat{H}_{eL} = & \sum_{\mu, \mu', \mathbf{k}} \sum_{qr} F(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mu; \mathbf{k}, \mu'; \mathbf{q}\mathbf{r}) B_{\mu}^+(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \times \\ & \times B_{\mu'}(\mathbf{k})(b_{qr} + b_{qr}^+) + \dots \end{aligned} \quad (4.44a)$$

В (4.44а), как и в (4.44), явно выписаны только члены, отвечающие линейному по смещениям молекул приближению. Коэффициенты F , фигурирующие в (4.44а), удовлетворяют условию

$$F(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mu; \mathbf{k}, \mu'; \mathbf{qr}) = F^*(\mathbf{k}\mu'; \mathbf{k} + \mathbf{q}, \mu; -\mathbf{qr}),$$

которое следует из эрмитовости оператора \hat{H}_{L} . Оператор \hat{H}_{L} может рассматриваться в рамках теории малых возмущений лишь в случае слабой экситон-фононной связи, о которой уже речь шла раньше. Однако еще Я. И. Френкелем [15], наряду с обсуждавшимся выше случаем, была указана другая предельная ситуация, отвечающая случаю сильной экситон-фононной связи. В этом пределе время τ_1 перехода возбуждения от одной молекулы к соседней ($\tau_1 \approx \hbar / \Delta E_s$, где ΔE_s — ширина экситонной зоны) велико по сравнению с тем временем τ , в течение которого происходит смещение молекул в новые равновесные положения. Это смещение вызвано изменением сил взаимодействия, которое возникает при возбуждении одной из молекул и определяется зависимостью от смещений фигурирующей в (4.22) величины D_j (см. (4.22а)). Появляющаяся при этом локальная деформация (если E_s — энергия локальной деформации, то $\tau \approx \hbar / E_s$) перемещается вместе с возбуждением по кристаллу, и в этом случае, по образному выражению Я. И. Френкеля, экситон *) при своем движении по решетке «тащит за собой весь груз атомных смещений». Для таких экситонов (т. е. при $E_s > \Delta E_s$) волновой вектор уже не всегда является «хорошим» квантовым числом. Если ширина экситонной зоны из-за сильного экситон-фононного взаимодействия сужается настолько, что становится меньше или порядка \hbar / τ_s , где τ_s — время свободного пробега экситона, зонная картина спектра для экситона перестает быть пригодной. В этом случае движение экситона («локализованного» по терминологии Я. И. Френкеля; в настоящее время чаще употребляется термин «некогерентный» экситон) носит характер случайных блужданий по узлам решетки и во многом подобно движению носителей тока в полупроводниках с малой подвижностью. Более подробно вопрос о подвижности экситонов в молекулярных кристаллах обсуждается в гл. V.

Здесь же отметим, что при теоретическом изучении подвижности экситонов в молекулярных кристаллах, требующей учета экситон-фононного взаимодействия, как и при теоретическом изучении подвижности электронов в полупроводниках, встает один общий вопрос: как отделить вызванные этим взаимодействием эффекты рассеяния от эффекта перенормировки энергии экситона (см. [155]). При слабом экситон-фононном взаимодействии все это

*) Аналогичные эффекты могут иметь место и для эксимеров (эксимерных экситонов, см. [424, 425]), а также для экситонов с переносом заряда (см. [436]).

взаимодействие можно рассматривать только как причину рассеяния экситона и для экситонов, найденных без учета экситон-фононного взаимодействия, использовать кинетическое уравнение Больцмана. Если, однако, экситон-фононное взаимодействие нельзя считать слабым, то при построении как теории спектров экситонов, так и теории их подвижности требуется знать, грубо говоря, какая часть оператора \hat{H}_{eL} изменяет спектр экситонов, а какая — приводит к рассеянию новых экситонных состояний (определяя их длину свободного пробега и т. д.). В настоящее время не существует общего решения проблемы экситон-фононного взаимодействия. Рассмотрен лишь ряд моделей, формально аналогичных имеющим место для электронов в полупроводниках. Отсылая в этой связи читателя к весьма содержательным обзорам Аппеля [155] и Ю. А. Фирсова [156] (см. также [405], гл. III—VI), заметим, что экспериментальные исследования подвижности экситонов в молекулярных кристаллах еще находятся в начальной стадии развития. Поэтому в дальнейшем мы будем обсуждать результаты теории только в двух предельных случаях: слабой и сильной экситон-фононной связи. В последнем случае очень полезным оказывается каноническое преобразование, которое с успехом используется в теории поляронов малого радиуса [156, 157]. Это преобразование позволяет уже в нулевом приближении учесть существенную часть энергии экситон-фононного взаимодействия. Определим с его помощью энергию локальной деформации E_n , которая образуется вместе с рождением экситона, а также установим вид оператора экситон-фононного взаимодействия, который приводит к изменению состояний экситонов в обсуждаемом случае.

Каноническое преобразование, о котором идет речь, осуществляется унитарным оператором

$$U = e^{-\hat{S}},$$

где

$$\hat{S} = \sum_m \hat{S}_m B_{m_f}^+ B_{m_f}, \quad \hat{S}_m = \sum_{qr} [b_{qr}^+ U_{mr}(\mathbf{q}) - b_{qr} U_{mr}^*(\mathbf{q})].$$

При учете экситон-фононного взаимодействия исходный гамильтониан \hat{H} равен сумме операторов, определяемых соотношениями (4.34) и (4.44). В результате канонического преобразования для оператора

$$\tilde{H} = e^{-\hat{S}} \hat{H} e^{\hat{S}}$$

получаем

$$\tilde{H} = \sum_n (\Delta \varepsilon_f + D_f - E_n) B_{n_f}^+ B_{n_f} + \sum_{n, m} M_{nm}^f B_{m_f}^+ B_{n_f} \hat{\Phi}_{nm} + \Delta \tilde{H},$$

где

$$E_n = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{qr}} \hbar \omega_{\mathbf{qr}} |\gamma_{\mathbf{qr}}|^2$$

— энергия локальной деформации,

$$\hat{\Phi}_{nm} = \exp(\hat{S}_m - \hat{S}_n) = \exp \left\{ \sum_{\mathbf{qr}} [b_{\mathbf{qr}}^+ \Delta_{\mathbf{qr}}(n, m) - b_{\mathbf{qr}} \Delta_{\mathbf{qr}}^*(n, m)] \right\},$$

где

$$\Delta_{\mathbf{qr}}(n, m) = U_{nr}(\mathbf{q}) - U_{mr}(\mathbf{q}).$$

Оператор $\Delta \hat{H}$ приводит к экситон-экситонному взаимодействию, которое обусловлено обменом фононами:

$$\Delta \hat{H} = - \sum_{n \neq m} B_{nf}^+ B_{nf} B_{mf}^+ B_{mf} \sum_{\mathbf{qr}} \hbar \omega_{\mathbf{qr}} \operatorname{Re} \{ U_{nr}^*(\mathbf{q}) U_{mr}(\mathbf{q}) \}.$$

При получении выражения для \hat{H} были использованы следующие правила преобразования электронных и фононных операторов:

$$\begin{aligned} \tilde{B}_{nf} &= B_{nf} \exp(-\hat{S}_n), \\ B_{nf}^+ &= B_{nf}^+ \exp(\hat{S}_n), \\ \tilde{b}_{\mathbf{qr}} &= b_{\mathbf{qr}} - \sum_n B_{nf}^+ B_{nf} U_{nr}(\mathbf{q}), \\ \tilde{b}_{\mathbf{qr}}^+ &= b_{\mathbf{qr}}^+ - \sum_n B_{nf}^+ B_{nf} U_{nr}(\mathbf{q}). \end{aligned}$$

Если в выражении для \hat{H} опустить слагаемое с M_{nm}^f , то стационарным состояниям \hat{H} отвечают экситоны, локализованные на узлах решетки. В этих состояниях фононные операторы $\tilde{b}_{\mathbf{qr}}$ отличаются от соответствующих операторов при отсутствии экситонов лишь сдвигом $\sum_n N_n U_{nr}(\mathbf{q})$, где $N_n = 1$, если в n -м узле имеется экситон, и $N_n = 0$, если узел свободен. Таким образом, в рассматриваемом приближении, когда учтены только линейные по b^+ и b члены в операторе \hat{H}_{eL} , локальная деформация сопровождается смещением равновесных положений осцилляторов решетки, причем это смещение зависит как от общего числа экситонов, так и от их взаимного расположения. В соответствии со сказанным можно заключить, что оператор \tilde{B}_{nf}^+ приводит к рождению экситона на узле n вместе с соответствующей равновесной деформацией (мы здесь следуем [156], используя результаты рассмотрения поляронов малого радиуса), наличие же в гамильтониане \hat{H} слагаемых с матричными элементами M_{nm}^f приводит к движению экситона по решетке. Каков же характер этого движения? Для того чтобы ответить на этот важнейший вопрос, обратимся вновь

к оператору \tilde{H} и прибавим к нему и вычтем член

$$\sum' M_{nm}^j B_{mj}^+ B_{nj} \langle \hat{\Phi}_{nm} \rangle,$$

где знак $\langle \rangle$ означает усреднение по Гиббсу. Так как (см. также [156]); ниже мы предполагаем, что в элементарной ячейке содержится только одна молекула)

$$\langle \hat{\Phi}_{nm} \rangle = \exp(-S_T |n - m|),$$

где T — температура кристалла,

$$S_T(|n - m|) = \frac{1}{2N} \sum_{qr} |\gamma_{qr}|^2 (1 - \cos \mathbf{q}(n - m)) \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar \omega_{qr}}{k_B T} \right),$$

оператор \tilde{H} может быть представлен в виде суммы

$$\tilde{H} = \tilde{H}_0 + \tilde{H}_{\text{int}} + \Delta \tilde{H},$$

где

$$\tilde{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) B_{\mathbf{k}}^+ B_{\mathbf{k}},$$

$$B_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} B_{\mathbf{n}j},$$

$$E(\mathbf{k}) = \Delta \varepsilon_j + D_j - E_B + \sum_{\mathbf{m}} M_{nm}^j e^{i\mathbf{k}(\mathbf{m}-\mathbf{n})} \exp[-S_T(|n - m|)], \quad (4.446)$$

$$\tilde{H}_{\text{int}} = \sum'_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} M_{nm}^j B_{mj}^+ B_{nj} \{ \hat{\Phi}_{nm} - \langle \hat{\Phi}_{nm} \rangle \}.$$

Так как $\langle \hat{\Phi}_{nm} \rangle < 1$, новая (перестроенная) экситонная зона $E(\mathbf{k})$ оказывается уже исходной экситонной зоны. Оператор же \tilde{H}_{int} приводит к рассеянию «перестроенных» экситонных состояний. Если при этом ширина уровня экситона $\delta E(\mathbf{k})$ много меньше ширины «перестроенной» экситонной зоны, то указанным образом найденные экситонные состояния являются хорошими состояниями нулевого приближения и кинетика экситонов может быть изучена в рамках уравнения Больцмана.

При распространении таких экситонов фононные числа заполнения изменяются только под влиянием оператора \tilde{H}_{int} . В течение же времени свободного пробега экситона энергия решетки не изменяется, хотя перестройка ее равновесных положений при движении экситона и происходит (именно в этой модели экситон тащит за собой весь «груз атомных смещений»). Из когерентных экситонных состояний можно построить пакет, отвечающий локализации экситона на каком-либо узле n . С течением времени этот пакет будет расплываться, причем время его расплывания, например до первой координационной сферы, по порядку величины

равно $\tau_1 \approx \hbar z / \Delta E_0$, где ΔE_0 — ширина перестроенной экситонной зоны, z — число ближайших соседей. Однако экситон может перепрыгнуть к соседу и под влиянием оператора \hat{H}_{int} . Ясно, что в тех случаях, когда соответствующее время перескока $\tau_2 \ll \tau_1$, в качестве состояний нулевого приближения вместо зонных экситонов следует использовать состояния некогерентных («локализованных») экситонов. Их перескоки из узла в узел обусловлены наличием в операторе \hat{H} всех слагаемых, пропорциональных матричным элементам резонансного взаимодействия. При температурах T , больших дебаевской,

$$S_T(|\mathbf{n} - \mathbf{m}|) = T S_0(|\mathbf{n} - \mathbf{m}|),$$

где

$$S_0(|\mathbf{n} - \mathbf{m}|) = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{qr}} \frac{|\gamma_{\mathbf{qr}}|^2}{\hbar \omega_{\mathbf{qr}}} [1 - \cos \mathbf{q}(\mathbf{n} - \mathbf{m})],$$

так что ширина экситонной зоны ΔE_0 с ростом T падает экспоненциально. Как это будет показано в следующей главе, в тех же условиях вероятность перескока $1/\tau_2$ возрастает как $\exp(-E_a/k_B T)$, где E_a — энергия активации. Поэтому при достаточно высоких температурах всегда должны реализовываться состояния некогерентных экситонов *).

§ 3. Механические и кулоновские экситоны при учете смешивания молекулярных конфигураций. Некоторые тождества

В дальнейшем при сопоставлении результатов теории экситонов с теми результатами, которые в гл. III были получены с использованием метода действующего поля, нам потребуются некоторые соотношения для экситонов в молекулярных кристаллах, являющиеся более общими, чем ранее полученные. Речь идет о соотношениях для энергий и волновых функций экситонов малого радиуса и их связи с тензором диэлектрической проницаемости при учете смешивания молекулярных конфигураций (см. § 7).

Этот эффект можно учесть, если в гамильтониане (4.8) сохранить матричные элементы, отвечающие переходам между различными возбужденными состояниями молекулы. В квадратичном по бозе-операторам приближении этот гамильтониан (см. оператор \hat{H}_2 , соотношения (4.22) и (4.29)) может быть представлен в следующем

*) Теория экситон-фононного взаимодействия в одномерных молекулярных кристаллах развита в [406]. Там же можно найти ссылки и на более ранние работы.

виде (подробности вывода в [117]):

$$\begin{aligned} \Delta \hat{H} = \hat{H} - \mathcal{E}_0 &= \sum_{nf} \Delta_f B_{nf}^+ B_{nf} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{n, m, f, g} M_{nm}^{fg} (B_{mg}^+ + B_{mg}) (B_{nf}^+ + B_{nf}), \quad (4.45) \\ \Delta_f &= \Delta e_f + D_f. \end{aligned}$$

Диагонализация гамильтониана $\Delta \hat{H}$ достигается при переходе к новым бозе-операторам B_{\dagger}^+ , B_{\dagger} :

$$B_{nf} = \sum_{\dagger} [B_{\dagger u}(nf) + B_{\dagger v}^*(nf)], \quad (4.45a)$$

где коэффициенты u , v удовлетворяют условию нормировки

$$\sum_{nf} [|u(nf)|^2 - |v(nf)|^2] = 1 \quad (4.45b)$$

и определяются системой уравнений

$$\begin{aligned} (E - \Delta_f) u(nf) &= - (E + \Delta_f) v(nf) = \sum_{mg} M_{nm}^{fg} \bar{u}(mg), \\ \bar{u} &= u + v. \end{aligned}$$

Из приведенных соотношений следует, что

$$\bar{u}(nf) = \frac{2\Delta_f}{E + \Delta_f} u(nf),$$

так что система уравнений для новых величин $a(nf) \equiv \bar{u}(nf)/\sqrt{\Delta_f}$ может быть представлена в следующем виде:

$$(E^2 - \Delta_f^2) a(nf) - \sum_{mg} \tilde{M}_{nm}^{fg} a(mg) = 0, \quad (4.46)$$

где $\tilde{M}_{nm}^{fg} = 2\sqrt{\Delta_f \Delta_g} M_{nm}^{fg}$. В силу трансляционной симметрии ($n \equiv \mathbf{n}$, α),

$$a(nf) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} a_{\alpha}(\mathbf{k}, f),$$

где \mathbf{k} — волновой вектор экситона. Система уравнений, определяющая коэффициенты $a(\mathbf{k}, f)$,

$$\begin{aligned} (E_{\mu}^2 - \Delta_f^2) a_{\alpha}(\mu\mathbf{k}, f) - \sum_{\beta} \tilde{L}_{\alpha\beta}^{fg}(\mathbf{k}) a_{\beta}(\mu\mathbf{k}, g) &= 0, \\ \tilde{L}_{\alpha\beta}^{fg}(\mathbf{k}) &= \sum_{\mathbf{m}} \tilde{M}_{n\alpha, m\beta}^{fg} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{n}-\mathbf{m})} \end{aligned} \quad (4.46a)$$

является обобщением системы уравнений (4.41) и именно нули детерминанта этой системы уравнений определяют возможные зна-

чения энергий экситонов $E_\mu(\mathbf{k})$ (μ — номер экситонной зоны) при учете смешивания молекулярных конфигураций*).

Из условия нормировки для коэффициентов u и v следует, что

$$\sum_{nf} E_\mu |a(\mu\mathbf{k}, nf)|^2 = 1. \quad (4.46б)$$

Принимая во внимание это условие, находим, что функция Грина, отвечающая уравнению (4.46), имеет вид

$$G_{nf, mg} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mu} \frac{a_\alpha^\mu(\mathbf{k}, f) a_\beta^{*\mu}(\mathbf{k}, g) E_\mu(\mathbf{k})}{E^2 - E_\mu^2(\mathbf{k})} e^{i\mathbf{k}(n-m)}. \quad (4.46в)$$

Волновая функция кристалла, в котором распространяется экситон $\mu\mathbf{k}$, определяется соотношением

$$\Psi_{\mu\mathbf{k}} = B_{\mu\mathbf{k}}^+ |0\rangle.$$

Используя это соотношение, определим матричный элемент дипольного момента перехода в состояние с экситоном $\mu\mathbf{k}$.

Если \mathbf{p}_n — оператор дипольного момента молекулы n , то фурье-компонента оператора дипольного момента кристалла при переходе к представлению вторичного квантования имеет вид

$$\hat{\mathcal{P}}(\mathbf{k}) = \sum_n \hat{\mathbf{p}}_n e^{-i\mathbf{k}n} = \sum_{\alpha, n_f} \mathbf{p}_\alpha^{0f} e^{-i\mathbf{k}n} (B_{nf}^+ + B_{nf}). \quad (4.47)$$

Поэтому матричный элемент дипольного момента кристалла, отвечающий переходу в $\mathbf{q}\mu$ -экситонное состояние, т. е. величина $\langle 0 | \hat{\mathcal{P}}(\mathbf{k}) | \mu\mathbf{q} \rangle$, согласно (4.45а), определяется соотношением

$$\langle 0 | \hat{\mathcal{P}}(\mathbf{k}) | \mu\mathbf{q} \rangle = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \sqrt{N} \mathbf{P}^{0\mu},$$

где

$$\mathbf{P}^{0\mu}(\mathbf{k}) = \sum_{f\alpha} \mathbf{p}_\alpha^{0f} \tilde{u}_\alpha(\mu\mathbf{k}, f) \equiv \sum_\alpha \mathbf{p}_\alpha^{0\mu}. \quad (4.48)$$

Это соотношение определяет поляризацию и силы осцилляторов экситонных переходов F_μ при учете смешивания молекулярных конфигураций. Если не принимать во внимание пространственную дисперсию, то сила осциллятора

$$F_\mu = \frac{2m}{3\hbar^2 e^2} E_\mu(0) |\mathbf{P}^{0\mu}(0)|^2.$$

Экситоны, о которых выше шла речь, являются кулоновскими, поскольку при их исследовании, по предположению, принимается во внимание все кулоновское взаимодействие между зарядами.

*) Иной метод учета смешивания молекулярных конфигураций развит в работе [410]. В ней вместо молекулярных волновых функций (см. (4.1)) используются одноэлектронные молекулярные орбиты, а полный гамильтониан кристалла учтен в рамках приближения случайных фаз (RPA).

Однако тензор диэлектрической проницаемости кристалла наиболее просто выражается через состояния не кулоновских, а так называемых (см. [116], § 2) механических экситонов. Механические экситоны также определяются системой уравнений (4.46а), в которой, однако, из матрицы $L_{\alpha\beta}^{fg}$ опущен вклад, обусловленный действием возникающей при распространении экситона продольной части макроскопического поля. В дальнейшем при обсуждении некоторых вопросов теории переноса энергии между молекулами примеси, а также при рассмотрении влияния матрицы на интенсивность поглощения света примесными молекулами, нам потребуются соотношения, позволяющие выразить компоненты тензора диэлектрической проницаемости кристалла через энергии и волновые функции кулоновских экситонов. Для того чтобы получить эти соотношения, заметим прежде всего, что матрица $L_{\alpha\beta}^{fg}$ всегда может быть представлена в виде суммы

$$\tilde{L}_{\alpha\beta}^{fg}(\mathbf{k}) = \tilde{L}_{\alpha\beta}^{fg(1)}(\mathbf{k}) + \tilde{L}_{\alpha\beta}^{fg(2)}(\mathbf{k}),$$

где

$$\tilde{L}_{\alpha\beta}^{fg(2)}(\mathbf{k}) = \frac{8\pi}{v} \frac{(p_{\alpha}^{0f} \mathbf{k})(p_{\beta}^{0g} \mathbf{k})}{k^2} \sqrt{\Delta_f \Delta_g},$$

v — объем элементарной ячейки кристалла. Таким образом, при малых $k \ll 1/a$ (a — постоянная решетка) величина $\tilde{L}_{\alpha\beta}^{fg(2)}(\mathbf{k})$ является неаналитической функцией \mathbf{k} , тогда как $\tilde{L}_{\alpha\beta}^{fg(1)}(\mathbf{k})$ — аналитическая функция \mathbf{k} . Как это впервые было показано Эвальдом (см. в [119]), величина $L^{(2)}(\mathbf{k})$ как раз и определяется вкладом макроскопической части продольного электрического поля \mathbf{i} , в силу сказанного ранее, должна быть опущена при нахождении состояний механических экситонов. Так как матрица $L^{(1)}(\mathbf{k})$ при малых \mathbf{k} является аналитической функцией \mathbf{k} , отвечающие ей элементарные возбуждения — механические экситоны — обладают значениями энергии $\tilde{E}_s(\mathbf{k})$, которые, в отличие от энергий кулоновских экситонов, также являются аналитическими функциями \mathbf{k} . Как было показано в [116], это обстоятельство делает теоретико-групповую классификацию состояний механических экситонов более простой, чем соответствующая классификация кулоновских экситонов. Для нас же здесь более существенным является то обстоятельство (см. [116]), что тензор диэлектрической проницаемости кристалла, обусловленный наличием экситонных состояний, имеет вид *)

$$\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \delta_{ij} - \frac{8\pi}{v\hbar} \sum_s \frac{\tilde{P}_{0i}^{0s}(\mathbf{k}) \tilde{P}_{0j}^{0s}(\mathbf{k}) \omega_s(\mathbf{k})}{\omega^2 - \omega_s^2(\mathbf{k})}, \quad (4.49)$$

*) Везде в дальнейшем сумма по s будет означать суммирование по состояниям механических экситонов.

где $\tilde{\omega}_s(\mathbf{k}) = \tilde{E}_s(\mathbf{k})/\hbar$, $\tilde{E}_s(\mathbf{k})$ — энергия механического экситона s , $\mathbf{P}^{0s}(\mathbf{k})$ — матричный элемент оператора дипольного момента элементарной ячейки кристалла, построенный на волновых функциях основного состояния кристалла и состояния кристалла, отвечающего наличию в нем механического экситона сорта $s\mathbf{k}$. В соответствии со сказанным значения энергии механических экситонов определяются из системы уравнений (сравни с (4.46а))

$$(\tilde{E}_s^2 - \Delta_s^2) b_\alpha(s\mathbf{k}, f) - \sum_{\rho\beta} \tilde{L}_{\alpha\beta}^{f\rho(1)}(\mathbf{k}) b_\beta(s\mathbf{k}, g) = 0, \quad (4.50)$$

тогда как

$$\mathbf{P}^{0s}(0) = \sum_{f\alpha} \mathbf{p}_\alpha^0 b_\alpha(s\mathbf{k}, f) \sqrt{\Delta_{f\alpha}}. \quad (4.51)$$

Формально систему уравнений (4.50) для векторов \mathbf{b} ($\mathbf{b} \equiv \{\dots b_\alpha(f)\dots\}$) можно представить в виде

$$(\mathbf{E}^2 - \hat{L}^{(0)} - \hat{L}^{(1)}) \mathbf{b} = 0, \quad (4.52)$$

где $\hat{L}_{\alpha f, \beta g}^{(0)} = \Delta_s^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{fg}$. Резольвента же уравнения (4.52) может быть, очевидно, записана следующим образом:

$$(\mathbf{E}^2 - \hat{L}^{(0)} - \hat{L}^{(1)})_{\rho\rho'}^{-1} = \sum_s \frac{b_\rho(s\mathbf{k}) b_{\rho'}(s\mathbf{k}) E_s(\mathbf{k})}{E^2 - \tilde{E}_s^2(\mathbf{k})}, \quad (4.53a)$$

где индекс $\rho \equiv (\alpha f)$. Используя выражение (4.49) для ϵ_{ij} , находим, что ($E \equiv \hbar\omega$)

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij}(E, \mathbf{k}) k_i k_j &= k^2 \left[1 - \frac{8\pi}{v} \sum_s \frac{(\mathbf{kP}^{0s})^2/k^2}{E^2 - \tilde{E}_s^2(\mathbf{k})} \right] \equiv \\ &\equiv k^2 \left[1 - \frac{8\pi}{v} \sum_{\rho\rho'} \left(\sum_s \frac{\tilde{E}_s b_\rho(s\mathbf{k}) b_{\rho'}(s\mathbf{k})}{E^2 - \tilde{E}_s^2} \right) \frac{(\mathbf{kP}^{0\rho})(\mathbf{kP}^{0\rho'})}{k^2} \sqrt{\Delta_\rho \Delta_{\rho'}} \right] \equiv \\ &\equiv k^2 [1 - \text{Sp}(\mathbf{E}^2 - \hat{L}^{(0)} - \hat{L}^{(1)})^{-1} \hat{L}^{(2)}]. \end{aligned}$$

Матрица $(\mathbf{E}^2 - \hat{L}^{(0)} - \hat{L}^{(1)})^{-1} \hat{L}^{(2)}$ является диадой, поэтому

$$1 - \text{Sp}(\mathbf{E}^2 - \hat{L}^{(0)} - \hat{L}^{(1)})^{-1} \hat{L}^{(2)} = \text{Det} [I - (\mathbf{E}^2 - \hat{L}^{(0)} - \hat{L}^{(1)})^{-1} \hat{L}^{(2)}],$$

где I — единичная матрица. Следовательно,

$$\begin{aligned} \frac{1}{\epsilon_{ijk} k_i k_j} &= \frac{1}{k^2} \frac{\text{Det}(\mathbf{E}^2 - \hat{L}^{(0)} - \hat{L}^{(1)})}{\text{Det}(\mathbf{E}^2 - \hat{L}^{(0)} - \hat{L}^{(1)} - \hat{L}^{(2)})} = \\ &= \frac{1}{k^2} \text{Det} [I + (\mathbf{E}^{(2)} - \hat{L}^{(0)} - \hat{L}^{(1)} - \hat{L}^{(2)})^{-1} \hat{L}^{(2)}]. \end{aligned}$$

Аналогично предыдущему находим, что матрица $(\mathbf{E}^2 - \hat{L}^{(0)} - \hat{L}^{(1)})^{-1}$, содержащая полное взаимодействие $\hat{L} = \hat{L}^{(1)} + \hat{L}^{(2)}$, может быть, но

уже через состояния кулоновских экситонов, представлена в виде

$$(E^2 - \hat{L}^{(0)} - \hat{L}^{(1)} - \hat{L}^{(2)})_{\rho\rho'}^{-1} = \sum_{\mu} \frac{a_{\mu}(\mathbf{k}\rho) \delta_{\mu}(\mathbf{k}\rho') E_{\mu}(\mathbf{k})}{E^2 - E_{\mu}^2(\mathbf{k})}. \quad (4.53б)$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \text{Det}[I + (E^2 - \hat{L}^{(0)} - \hat{L}^{(1)} - \hat{L}^{(2)})^{-1} \hat{L}^{(2)}] = \\ = 1 - \text{Sp}(E^2 - \hat{L}^{(0)} - \hat{L}^{(1)})^{-1} \hat{L}^{(2)}, \end{aligned}$$

так что окончательно получаем (см. также [158]) соотношение

$$\frac{k^2}{\varepsilon_{ij} k_i k_j} = 1 + \frac{8\pi}{v} \sum_{\mu} \frac{E_{\mu}(\mathbf{k}) (P^{0\mu}\mathbf{k})^2 k^{-2}}{E^2 - E_{\mu}^2(\mathbf{k})}, \quad (4.54)$$

которое для изотропной среды переходит в известное разложение величины $1/\varepsilon$ по полюсам, отвечающим продольным волнам в среде.

Получим еще одно соотношение, которое потребуется нам в дальнейшем. С этой целью воспользуемся известным представлением для матриц

$$\begin{aligned} (E^2 - \hat{L}^{(0)} - \hat{L}^{(1)} - \hat{L}^{(2)})_{\rho\rho'}^{-1} = (E^2 - \hat{L}^{(0)} - \hat{L}^{(1)})_{\rho\rho'}^{-1} + \\ + \sum_{\sigma, \alpha} (E^2 - \hat{L}^{(0)} - \hat{L}^{(1)})_{\rho\sigma}^{-1} \hat{L}_{\sigma\alpha}^{(2)} (E^2 - \hat{L}^{(0)} - \hat{L}^{(1)} - \hat{L}^{(2)})_{\alpha\rho'}^{-1}. \end{aligned}$$

Помножим обе части этого соотношения на $\sqrt{\Delta_{\rho} \Delta_{\rho'}} \mathbf{P}_{\alpha}^{0\rho} \mathbf{P}_{\beta}^{0\rho'}$ и просуммируем по всем ρ, ρ' . Используя приведенные ранее выражения (4.53а) и (4.53б) для матриц $(E^2 - \hat{L}^{(0)} - \hat{L}^{(1)})_{\rho\rho'}^{-1}$ и $(E^2 - \hat{L}^{(0)} - \hat{L}^{(1)} - \hat{L}^{(2)})_{\rho\rho'}^{-1}$, а также выражения (4.48) и (4.51) для $\mathbf{P}^{0\mu}$ и $\tilde{\mathbf{P}}^{0\sigma}$, находим, что

$$\begin{aligned} \sum_{\mu} \frac{E_{\mu} P_i^{0\mu}(\mathbf{k}) P_j^{0\mu}(\mathbf{k})}{E^2 - E_{\mu}^2(\mathbf{k})} = \sum_s \frac{\tilde{E}_s P_i^{0s} P_j^{0s}}{E^2 - E_s^2} + \\ + \frac{8\pi}{v} \frac{1}{k^2} \left(\sum_s \frac{\tilde{E}_s(\mathbf{k}) \tilde{\mathbf{P}}_i^{0s}(\tilde{\mathbf{P}}^{0s}\mathbf{k})}{E^2 - E_s^2(\mathbf{k})} \right) \left(\sum_{\mu} \frac{E_{\mu}(\mathbf{k}) (P^{0\mu}\mathbf{k}) P_j^{0\mu}}{E^2 - E_{\mu}^2(\mathbf{k})} \right). \end{aligned}$$

Умножая теперь левую и правую части этого соотношения на k_i и суммируя по всем $i = 1, 2, 3$, а также используя выражение (4.49) для тензора ε_{ij} , получаем также, что

$$\frac{8\pi}{v} \sum_{\mu} \frac{E_{\mu}(\mathbf{k}) (\mathbf{k} P^{0\mu}) P_i^{0\mu}}{E^2 - E_{\mu}^2(\mathbf{k})} = \frac{k^2 (\delta_{ij} - \varepsilon_{ij}(E, \mathbf{k})) k_j}{\varepsilon_{ri}(E, \mathbf{k}) k_r k_i}. \quad (4.55)$$

Таким образом, окончательно находим соотношение, в соответствии с которым

$$\frac{8\pi}{v} \sum_{\mu} \frac{E_{\mu}(\mathbf{k}) P_{i\mu}^{0\mu}(\mathbf{k}) P_{j\mu}^{0\mu}(\mathbf{k})}{E^2 - E_{\mu}^2(\mathbf{k})} = \delta_{ij} - \varepsilon_{ij}(E, \mathbf{k}) + \frac{(\delta_{i\gamma} - \varepsilon_{i\gamma}(E, \mathbf{k})) k_{\gamma} (\delta_{j\sigma} - \varepsilon_{j\sigma}(E, \mathbf{k})) k_{\sigma}}{\varepsilon_{r\tau}(E, \mathbf{k}) k_r k_{\tau}}. \quad (4.56)$$

Из (4.56) следуют соотношения (4.54) и (4.55). Все они выражают искомую связь между состояниями кулоновских экситонов и тензором диэлектрической проницаемости кристалла.

§ 4. Колебательные экситоны. Бифононы

Выше подчеркивалось, что экситоны в области спектра электронных возбуждений молекулы являются бозонами лишь приближенно. Ситуация, однако, существенно изменяется, когда речь идет об элементарных возбуждениях кристалла, генетически связанных с внутримолекулярными колебаниями ядер. В этом случае подчиняющиеся статистике Бозе элементарные возбуждения — фононы естественным образом возникают при переходе к нормальным колебаниям кристаллической решетки и последующем их квантовом описании. Сказанное, конечно, хорошо известно, а процедура перехода к фононам обычно излагается в курсах или монографиях по теории твердого тела. Поэтому здесь мы ограничимся лишь несколькими замечаниями.

Во многих молекулярных кристаллах максимальная частота акустических фононов оказывается много меньше ряда частот внутримолекулярных колебаний. Такие колебания относительно слабо взаимодействуют с низкочастотными колебаниями решетки, и поэтому отвечающие им элементарные возбуждения кристалла во многом подобны электронным экситонам малого радиуса. В отличие от экситонов электронной области спектра, упомянутые выше элементарные возбуждения часто называют колебательными экситонами.

Если B_n^+ и B_n — бозе-операторы рождения и уничтожения внутримолекулярного кванта колебаний с энергией $\hbar\Omega$ в молекуле n , то, по аналогии с (4.34), в гармоническом приближении гамильтониан кристалла, позволяющий рассмотреть влияние межмолекулярного взаимодействия на спектр, например, невырожденных внутримолекулярных колебаний в области частот $\omega \sim \Omega$, можно представить в виде

$$\Delta H_0 = \sum_n \hbar\Omega B_n^+ B_n + \sum' M_{nm} B_n^+ B_m, \quad (4.57)$$

где M_{nm} — матричный элемент энергии взаимодействия молекулы n и m , отвечающий переходу кванта от молекулы n к молекуле m . Если в элементарной ячейке кристалла содержится σ молекул, то $n \equiv (n \alpha)$, $\alpha = 1, 2, \dots, \sigma$, и отвечающий оператору ΔH_0 спектр будет содержать σ ветвей. Если, к тому же, внутримолекулярное колебание вырождено (кратность вырождения ν), то число экситонных зон будет равно произведению $\sigma\nu$ (энергия колебательного экситона $E_l(\mathbf{k})$, $l = 1, 2, \dots, \sigma\nu$).

Хотя выше речь шла о молекулярных кристаллах, область применимости рассматриваемой модели (гамильтониан (4.57)) в действительности охватывает также и немолекулярные кристаллы для оптических фононов, ширины зон которых много меньше частоты фонона. В этой области спектра колебания атомов внутри элементарной ячейки подобны внутримолекулярным колебаниям в молекулярных кристаллах, поскольку сравнительно малая ширина зоны фононов свидетельствует о слабости взаимодействия колебаний атомов, находящихся в разных элементарных ячейках.

Используя гамильтониан (4.57), мы, следуя [159], рассмотрим такие возбужденные состояния кристалла (бифононы), в которых два оптических фонона связаны друг с другом и перемещаются по кристаллу как единое целое. В последние годы бифононы интенсивно исследуются как теоретически, так и экспериментально (обзор этих исследований см. в [160], а также [401, 402]). Интерес к ним обусловлен, в частности, тем, что бифононы *) являются наиболее простым примером связанного состояния двух квазичастиц — бозонов. Эти состояния для ряда кристаллов найдены в спектрах комбинационного рассеяния и поглощения света, причем наиболее убедительные доказательства их существования получены при изучении спектров комбинационного рассеяния света на поляритах в условиях ферми-резонанса [160].

При неучете ангармонизма колебаний, т. е. при использовании гамильтониана (4.57), энергия кристалла с двумя колебательными экситонами (волновые вектора \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2) равна

$$E_{l_1 l_2}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = E_{l_1}(\mathbf{k}_1) + E_{l_2}(\mathbf{k}_2),$$

где l_1 и l_2 — номера экситонных зон. Рассматриваемое состояние характеризуется значениями двух квазимпульсов и, таким образом, является двухчастичным. Ясно, что ширина зоны энергии двухчастичного состояния равна сумме ширин энергетических зон отдельных фононов.

Для того чтобы учесть ангармонизм, прибавим к гамильтониану (4.57) оператор

$$\hat{H}_{\text{int}} = -A \sum_n (B_n^+)^2 B_n^2, \quad (4.58)$$

*) О их возможной роли в процессах переноса и превращения энергии колебательных экситонов см. § 5 этой главы.

так что полный гамильтониан

$$\hat{H} = \Delta \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}}. \quad (4.59)$$

В выражении (4.58) величина A (константа ангармонизма) равна $\frac{1}{2}(2\hbar\Omega - \epsilon_2)$, где ϵ_2 — энергия возбуждения изолированной молекулы в состоянии с колебательным квантовым числом $n=2$. Если внутримолекулярный ангармонизм отсутствует, то $\epsilon_2=2\hbar\Omega$ и $A=0$. Ясно поэтому, что оператор (4.58) в кристалле вносит основной вклад в оператор ангармонизма лишь в том случае, когда обусловленные межмолекулярным взаимодействием члены ангармонизма относительно малы (обратная ситуация рассмотрена И. И. Лаловым [161]). В изолированных молекулах энергия A обычно составляет величину порядка 1—3% от энергии кванта $\hbar\Omega$. Например, при $\Omega \sim 500 \text{ см}^{-1}$ энергия A оказывается равной 5—15 см^{-1} . В то же время энергия межмолекулярного взаимодействия в кристалле, определяющая, в частности, ширину зоны фононов Δ для указанной области частот (как это следует, например, в ряде случаев из измерений величины давидовского расщепления), у многих кристаллов оказывается также величиной порядка 10 см^{-1} . Поэтому в тех случаях, когда ширины фононных зон порядка A , спектр оптических колебаний в области двухчастичных состояний может, вообще говоря, иметь весьма сложную природу.

То обстоятельство, что характер спектра в обсуждаемой области $\omega \approx 2\Omega$ зависит от соотношения между величинами A и Δ , можно понять на основании следующих простых соображений. Именно, при наличии в кристалле двух квантов молекулярных колебаний, локализованных на разных молекулах, энергия кристалла в пренебрежении межмолекулярным взаимодействием равна $E=2\hbar\Omega$. Если же оба кванта локализованы на одной молекуле, то из-за внутримолекулярного ангармонизма $E=2\hbar\Omega - 2A$. Переходя на язык квазичастиц, можно сказать, что внутримолекулярный ангармонизм в рассматриваемом случае приводит к уменьшению энергии кристалла при сближении квазичастиц и, таким образом, отвечает их притяжению. Однако локализация обеих квазичастиц (внутримолекулярных фононов) на одной молекуле приводит к возрастанию кинетической энергии их относительного движения. Поскольку эта энергия по порядку величины равна ширине энергетической зоны фонона, состояния связанных друг с другом колебательных квантов заведомо возникают, если энергия ангармонизма A велика по сравнению с шириной энергетической зоны колебательного экситона. В этом случае в области частот обертона наряду с зоной энергий двухчастичных состояний, отвечающих независимому движению двух колебательных экситонов, возникают расположенные ниже по шкале энергий (при $A > 0$) также состояния бифононов. Если же, наоборот, ангармонизм слаб

($|A| \ll \Delta$), состояния бифононов вне зоны двухчастичных состояний не образуются, и в спектре имеется только зона (или зоны) двухчастичных состояний *).

Перейдем теперь к количественному изучению обсуждаемого вопроса.

Если волновую функцию основного состояния обозначить через $|0\rangle$, то интересующие нас состояния с двумя колебательными квантами можно представить в виде

$$|2\rangle = \sum_{nm} \Psi(n, m) B_n^+ B_m^+ |0\rangle, \quad \Psi(n, m) = \Psi(m, n), \quad (4.60)$$

где величина $\Psi(n, m)$ имеет смысл волновой функции двух фононов в координатном представлении. Эта величина должна удовлетворять уравнению Шредингера

$$\hat{H}|2\rangle = E_2|2\rangle, \quad (4.61)$$

где E_2 — искомая энергия кристалла с двумя квантами. Подставляя (4.60) в (4.61), находим, что $\Psi(n, m)$ удовлетворяет следующей системе уравнений:

$$(E_2 - 2\hbar\Omega + 2A\delta_{nm})\Psi(n, m) = \sum_l [M_{nl}\Psi(l, m) + M_{ml}\Psi(l, n)].$$

Особенно просто эта система уравнений решается в кристаллах с одной молекулой в элементарной ячейке. Отсылая читателя за подробностями к работе [159], где также рассмотрены кристаллы с несколькими молекулами в элементарной ячейке, приведем здесь лишь уравнение, которым определяется энергия бифонона E_2 и ее зависимость от волнового вектора \mathbf{K} :

$$1 = -\frac{2A}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{E_2(\mathbf{K}) - 2\hbar\Omega - L(\mathbf{K} + \mathbf{k}) - L(\mathbf{K} - \mathbf{k})}, \quad (4.62)$$

где $L(\mathbf{K})$ определяется соотношением (4.37а), а N — число элементарных ячеек в основном объеме кристалла. Уравнение (4.62) по виду совпадает с уравнением Лифшица для энергии кванта локального колебания в окрестности изотопической примеси [117] (гл. VI, § 3), [162] и его анализ фактически известен. В одномерных и двумерных кристаллах уравнение (4.62) всегда имеет решение E_2 , лежащее вне зоны двухчастичных состояний $E(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$,

$$E(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = 2\hbar\Omega + L(\mathbf{k}) + L(\mathbf{k}'), \quad \mathbf{k} + \mathbf{k}' = \mathbf{K}.$$

В трехмерных кристаллах такого рода решения для бифонона (вне зоны диссоциированных состояний) имеются только при зна-

*) Как показано Л. П. Питаевским [401], внутри зоны двухчастичных состояний бифононы с малой энергией связи образуются всегда и им отвечают значения волнового вектора $\mathbf{k} \neq 0$. Экспериментально такие состояния еще не наблюдались.

чениях A , больших некоторого A_{\min} , зависящего от структуры фононных зон. Так как значение A_{\min} является функцией \mathbf{K} , то, вообще говоря, возможны такие ситуации, когда решение для бифонона имеет место не при любых \mathbf{K} , а только при \mathbf{K} , для которых $A \geq A_{\min}(\mathbf{K})$. Если, однако, $A \gg |L(\mathbf{k})|$, корень уравнения (4.62) для бифонона всегда существует и с точностью до слагаемых $|L(\mathbf{k})|/A$ дается выражением

$$E_2(\mathbf{K}) = 2\hbar\Omega - 2A - \frac{1}{2AN} \sum_{\mathbf{k}} \{L(\mathbf{K} + \mathbf{k}) + L(\mathbf{K} - \mathbf{k})\}^2.$$

Перейдем теперь к обсуждению особенностей спектра возбужденных состояний кристалла в области частоты составного тона внутримолекулярных колебаний. Допустим, например, что речь идет об области частот $\omega \approx \Omega_1 + \Omega_2$, где Ω_1 и Ω_2 — частоты двух разных невырожденных внутримолекулярных колебаний. В этом случае модельный гамильтониан кристалла для рассматриваемой области спектра можно представить в виде

$$\hat{H} = \sum_n \hbar\Omega_1 B_n^{+(1)} B_n^{(1)} + \sum'_{n,m} M_{nm}^{(1)} B_n^{+(1)} B_m^{(1)} + \sum_n \hbar\Omega_2 B_n^{+(2)} B_n^{(2)} + \sum'_{nm} M_{nm}^{(2)} B_n^{+(2)} B_m^{(2)} - 2A \sum_n B_n^{+(1)} B_n^{+(2)} B_n^{(1)} B_n^{(2)}. \quad (4.63)$$

Такой гамильтониан коммутирует с оператором $I_{nm} = B_n^{+(1)} B_m^{+(2)} \times B_n^{(2)} B_m^{(1)} + B_n^{+(2)} B_m^{+(1)} B_n^{(1)} B_m^{(2)}$, осуществляющим перестановку квантов $\hbar\Omega_1$ и $\hbar\Omega_2$, локализованных на молекулах n и m . Это означает, что волновые функции кристалла с двумя квантами разных сортов могут быть или четными или нечетными относительно перестановки координат n и m . Поскольку в рассматриваемом случае

$$|2\rangle = \sum'_{nm} \Psi(n, m) B_n^{+(1)} B_m^{+(2)} |0\rangle,$$

то, вообще говоря, возможны состояния «четные», для которых $\Psi(n, m) = \Psi(m, n)$, и «нечетные», для которых $\Psi(n, m) = -\Psi(m, n)$ (это обстоятельство было подчеркнуто в [163]). Так как для «нечетных» состояний $\Psi(n, n) = 0$, рассматриваемый нами гамильтониан (4.63) не приводит к появлению «нечетных» состояний бифононов. Это следует непосредственно из того, что результат действия оператора ангармонизма, содержащегося в гамильтониане (4.63), на «нечетные» волновые функции бифонона равен нулю. Если в гамильтониан (4.63) включить не только пропорциональный A внутримолекулярный ангармонизм, но и слагаемые, обусловленные межмолекулярным взаимодействием (например, слагаемое $\sum'_{n,m} K_{nm} I_{nm}$, где K_{nm} — матричный элемент оператора межмолекулярного n, m взаимодействия, отвечающий перестановке квантов),

то «нечетные» состояния бифононов также могут «отщепиться» от зоны двухчастичных состояний.

Если в выражении (4.63) положить, например, $M_{nm}^{(2)}=0$, т. е. пренебречь возможностью движения одного из квантов, приходим к случаю, который был рассмотрен Ван-Кранендонком [164]. Полагая, что квант $\hbar\Omega_2$ локализован на молекуле $n=0$ (в рассматриваемом состоянии собственное значение оператора $B_n^{+(2)}B_n^{(2)}$ равно δ_{n0}), для гамильтониана \hat{H} может быть использовано более простое выражение

$$\hat{H} = \sum_n \hbar\Omega_1 B_n^{+(1)} B_n^{(1)} + \sum_{n, m} M_{nm}^{(1)} B_n^{+(1)} B_m^{(1)} - 2A\delta_{n0} B_n^{+(1)} B_n^{(1)} + \hbar\Omega_2,$$

отвечающее движению кванта $\hbar\Omega_1$ в кристалле с «изотопической» примесью замещения в узле $n=0$ и обладающее смещенной частотой внутримолекулярного колебания $\Omega_2 = \Omega_1 - 2A/\hbar$. Таким образом, в модели Ван-Кранендонка расчет энергии бифонона сводится к известной задаче о расчете энергии локального колебания в области дефекта. В данном случае эта энергия определяется уравнением

$$1 = -\frac{2A}{N} \sum_k \frac{1}{E_2 - \hbar\Omega_1 - \hbar\Omega_2 - L(k)},$$

где $L(k)$ — величина, которая дается соотношением (4.37а) при $M_{nm} \equiv M_{nm}^{(1)}$. Естественно, что в приближении Ван-Кранендонка нечетные состояния бифононов не возникают. При учете же движения обоих квантов энергия четного бифонона $E_2(\mathbf{K})$ в рассматриваемой модели определяется уравнением

$$1 = -\frac{2A}{N} \sum_k \frac{1}{E_2(\mathbf{K}) - \hbar\Omega_1 - \hbar\Omega_2 - L_1(\mathbf{K} + \mathbf{k}) - L_2(\mathbf{K} - \mathbf{k})},$$

являющимся простым обобщением уравнения (4.52).

Отметим, что модель Ван-Кранендонка возникла при обсуждении ИК-спектра вращательно-колебательной полосы кристаллического параводорода [164]. Эта модель, однако, оказалась полезной и при обсуждении спектра низколежащих вибронных возбуждений в молекулярных кристаллах. Этим возбуждениям отвечает такое состояние кристалла, в котором имеется электронный экситон малого радиуса и один квант внутримолекулярного колебания. Так как ширина экситонной зоны в молекулярных кристаллах порядка сотни или сотен обратных сантиметров, а ширина зоны колебательного экситона порядка десяти обратных сантиметров, условия применимости модели Ван-Кранендонка всегда оказываются выполненными. В обзоре [165] сообщается о том, что в некоторых молекулярных кристаллах в области первого вибронного возбуждения, наряду с зоной двухчастичных состояний (электронный и колебательный экситон), в спектрах поглощения света вне

упомянутой зоны наблюдаются достаточно узкие пики, которые рассматриваются как доказательства образования связанных состояний электронного и колебательного экситона. В настоящее время появились также попытки анализа трехчастичных состояний (электронный экситон + два колебательных кванта) [166].

§ 5. Коллективные свойства системы долгоживущих колебательных экситонов

Обычно именно ангармонизм колебаний решетки, приводящий к распаду и слиянию фононов, определяет время жизни колебательных экситонов. В кристаллах, где такого рода экситоны наблюдались, ширины их уровней даже при очень низких температурах не бывают меньшими величин порядка $0,1 \text{ см}^{-1}$, что отвечает времени жизни $\approx 10^{-10} \text{ сек}$. Малое время жизни колебательных экситонов препятствует их люминесценции, ибо, как это следует, например, из расчетов [167], соответствующее время высвечивания $\tau \approx 1 - 10^{-2} \text{ сек}$ для двухатомных молекул, имеющих дипольный момент (CO, NO, HCl), и $\tau \approx 10^{-6} - 10^{-7} \text{ сек}$ для молекул, не имеющих дипольного момента (O_2 , N_2 , H_2). В более сложных молекулах времена высвечивания, по-видимому, столь же велики, а времена безызлучательного распада колебательного экситона должны быть, благодаря богатству спектра внутримолекулярных колебаний, еще более короткими. Поэтому, вообще говоря, наблюдение люминесценции колебательных экситонов в настоящее время вряд ли доступно. Что же касается создания достаточно высокой их концентрации, то здесь небесперспективными представляются лишь такие попытки, в которых используются молекулярные кристаллы, состоящие из двухатомных молекул. Это требование обусловлено тем, что, по-видимому, только в такого рода молекулярных кристаллах, обладающих, к тому же, большими частотами внутримолекулярных колебаний Ω и низкими дебаевскими температурами θ , могут быть реализованы максимально возможные времена безызлучательного распада колебательных экситонов. В указанных случаях ($\Omega \gg \theta$) безызлучательная гибель экситона связана с рождением большого числа фононов N_p и должна быть относительно менее вероятна. Например, в кристалле HCl $\Omega \approx 2800 \text{ см}^{-1}$, тогда как $\theta \approx 100^\circ \text{ K}$. В этих условиях приближенно величина $N_p \sim 3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1} / 10^2 \text{ см}^{-1} \approx 20 - 30$. Расчеты времени τ_0 безызлучательной гибели колебательных экситонов для которых $N_p \gg 1$, в настоящее время отсутствуют. Если бы это время оказалось порядка $\tau_0 \approx 10^{-4} - 10^{-5} \text{ сек}$, то были бы обеспечены условия для создания концентраций колебательных экситонов порядка $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ даже при $T \ll \hbar\Omega/k_B$.

При достаточно высоких концентрациях колебательных экситонов под влиянием внутримолекулярного ангармонизма, как это

было показано Я. Б. Зельдовичем и А. А. Овчинниковым [168], даже в холодной решетке возможно возникновение перенаселенности высоковозбужденных колебательных уровней. При неупругом столкновении двух экситонов возможно их слияние с образованием биэкситона (бифонона). Столкновение бифонона с колебательным экситоном приводит к образованию комплекса из трех квантов и т. д. Если константа ангармонизма достаточно велика по сравнению с энергией межмолекулярного взаимодействия, то все эти процессы идут с передачей энергии решетке и, таким образом, оказываются возможными при сколь угодно низких температурах. В расчетах распределения молекул по колебательным уровням, которые были проведены в [168], межмолекулярное взаимодействие предполагалось слабым и его влияние на спектр возбуждений не принималось во внимание. В этом приближении спектр возбужденных состояний кристалла — это спектр системы не взаимодействующих ангармонических осцилляторов. Если E_r — энергия такого осциллятора в состоянии r , $r=0, 1, \dots, r_0$, то, например, для потенциала Морзе (далее все в системе единиц, где $\Omega=1$, $\hbar=1$)

$$E_r = r - \chi r^2, \quad r \leq r_0 = 1/2 \chi, \quad \chi = 1/4e_0, \quad (4.64)$$

где e_0 — энергия диссоциации, r_0 — номер последнего колебательного уровня. Если N_r — число r -кратно возбужденных молекул, то

$$\sum_r N_r = N_0, \quad \sum_r r N_r = N_q,$$

где N_0 — полное число молекул в кристалле, а N_q — полное число квантов. Если вместо N_r и N_q ввести величины $n_r = N_r/N_0$ и $N = N_q/N_0$, то

$$\sum_r n_r = 1, \quad \sum_r r n_r = N. \quad (4.65)$$

Ясно, что в такой нормировке n_r и N являются концентрациями r -х возбуждений и соответственно числа квантов на одну молекулу.

Если задано общее число квантов, то их химический потенциал $\mu \neq 0$ и в состоянии термодинамического равновесия

$$n_r = C \exp \beta (\mu r - E_r), \quad \beta = 1/k_B T, \quad (4.66)$$

где T — температура решетки, а постоянные C и μ должны быть определены из двух условий нормировки (4.65). В гармоническом пределе, т. е. при $\chi=0$, $E_r=r$ и для n_r получается распределение

$$n_r = (1 - \gamma) \gamma^r, \quad \gamma = N/(1 + N), \quad (4.67)$$

не зависящее от температуры, что естественно, так как слияние и распад квантов при этом происходят без участия решетки.

Функция (4.67) с ростом r монотонно убывает, не приводя к перенаселенности высоковозбужденных колебательных состояний.

При учете же ангармонизма присоединение кванта к $r-1$ возбужденной молекуле приводит к уменьшению энергии, равному ΔE_r :

$$\Delta E_r = E_{r-1} + E_1 - (E_r + E_0) > 0 \quad (r > 1). \quad (4.68)$$

Поэтому при достаточно высокой подвижности колебательных экситонов (или же при достаточно высокой их концентрации) в холодной решетке будет идти практически необратимый процесс коагуляции одиночных квантов ($r=1$), приводя к образованию возбужденных колебательных состояний с $r > 1$. Для нахождения функции распределения n_r может быть использовано кинетическое уравнение коагуляции Смолуховского [169]. При этом только возбужденные состояния с $r=1$ можно считать способными мигрировать по решетке, ибо для возбужденных состояний с $r > 1$ при наличии сильного ангармонизма имеет место резкое сужение энергетических зон (см. [159, 170]). При сделанных допущениях кинетическое уравнение для n_r можно представить в следующем виде:

$$\frac{dn_r}{dt} = W_r n_{r-1} n_1 - W_{r+1} n_r n_1 + \frac{1}{\tau(r+1)} n_{r+1} - \frac{1}{\tau(r)} n_r + i_0 \delta_{r,1}, \quad (4.69)$$

где $\tau(r)$ — время безызлучательного перехода колебательного состояния r в состояние $r-1$, W_r — кинетический коэффициент, определяющий скорость слияния колебательного экситона с комплексом, состоящим из $r-1$ квантов. Величину W_r приближенно (см. гл. VI) можно представить соотношением

$$W_r = 4\pi D R_r, \quad (4.70)$$

где D — коэффициент диффузии колебательных экситонов, а R_r — радиус захвата, определяемый характером взаимодействия экситона ($r=1$) с $(r-1)$ -кратно возбужденным центром ($r > 1$). Для того, чтобы процесс слияния начинался с этапа $1+1=2$, необходимо наличие связанного состояния двух квантов (бифона). В противном случае $n_2=0$ и уравнение (4.69) оказывается пригодным лишь для $r \geq 4$. Образование же состояний с $r=3$ требует в этом случае не парных, а тройных столкновений колебательных экситонов, что резко уменьшает вероятность продвижения к большим r . Возвращаясь, однако, к случаю достаточно сильного ангармонизма, заметим, что даже в этом случае возникает «узкое горло» процесса, обусловленное резким убыванием с ростом r величины W_r . А. А. Овчинниковым [170] было показано, что вероятность слияния кванта ($r=1$) с рядом расположенным комплексом ($r-1$), приводящее к r -комплексу, экспоненциально убывает с ростом r . Это означает, что величину (4.70) также можно представить

в виде

$$W_r \simeq Ae^{-pr}, \quad (4.71)$$

где, согласно [170], $p=1-2$. В отличие от W_r , величина $\tau(r)$, особенно не при очень больших r , относительно слабо зависит от r . Если вообще пренебречь зависимостью τ от r , то при использовании (4.71) система уравнений (4.69) может быть решена точно, приводя для n_r при больших $r \geq 3$ к степенному закону убывания. Заселенность высоковозбужденных состояний при этом очень сильно зависит от значений фигурирующих в (4.69) констант, которые в значительной мере не известны. Поэтому мы не будем здесь приводить деталей расчета n_r , а лишь ограничимся несколькими замечаниями. При благоприятных значениях констант (большие времена жизни квантов, высокая подвижность колебательных экситонов и т. п.) система может оказаться в сильно инверсном (для данной температуры решетки) состоянии, что может быть использовано для экспериментального обнаружения процессов слияния квантов. Важно отметить, что инверсность может появиться для состояний с $r > 1$, т. е. на частотах, отличающихся от частоты накачки.

Следует, однако, иметь в виду, что появление даже состояний с $r=2$ может оказаться возможным только при условии, что величина $4\pi DR_1 n_1$ больше или порядка $1/\tau_1$, где τ_1 — время жизни колебательного экситона. Это условие, по-видимому, является наиболее жестким, ибо в случае, когда оно не является выполненным, колебательные экситоны в течение своей жизни не успеют встретиться друг с другом, и поэтому даже состояния с $r=2$ не смогут образоваться. [171]

§ 6. Электронные биэкситоны Френкеля

В настоящее время в молекулярных кристаллах относительно легко удается получать концентрации синглетных экситонов порядка $10^{17}-10^{18} \text{ см}^{-3}$. В этом случае время столкновения экситонов друг с другом $\tau_{ee} = (8\pi DR_0 N_e)^{-1}$ (D — коэффициент диффузии экситонов, $D \approx 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$, R_0 — «радиус» столкновения, $R_0 \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ см}$, N_e — концентрация экситонов) оказывается порядка 10^{-8} сек , т. е. порядка времени жизни экситона τ . То обстоятельство, что $\tau_{ee} \approx \tau$, делает весьма актуальным анализ всевозможных процессов, которые могут иметь место при столкновении экситонов, и, в частности, процесса образования биэкситона. В рассматриваемом случае молекулярных кристаллов речь идет о биэкситоне Френкеля. Ясно, что такого рода состояния при столкновении экситонов могут как-то проявиться лишь в кристаллах, где эти состояния фактически присутствуют в спектре возбужденных состояний. Вопрос о влиянии, которое могут оказать

электронные биэкситоны на ход процесса экситон-экситонной аннигиляции, затронут в гл. V. Здесь же для простой модели кубической решетки с одной молекулой в элементарной ячейке рассмотрим, следуя [171], условия образования биэкситона.

Используя (4.27) и (4.24), запишем гамильтониан задачи в следующем виде (индекс f при записи операторов P и P^+ опускаем):

$$\Delta \hat{H} = \hat{H}'_2 + \hat{H}'_4 = \sum_n \Delta P_n^+ P_n + \sum_{n,m}' M_{nm} P_n^+ P_m + \frac{1}{2} \sum_{n,m}' F_{n,m} P_n^+ P_m^+ P_n P_m, \quad (4.72)$$

где $\Delta \equiv \Delta \varepsilon_f + D_f$, а энергия взаимодействия экситонов, расположенных в узлах решетки n и m ,

$$F_{n,m} = \langle ff | \hat{V}_{nm} | ff \rangle + \langle 00 | V_{nm} | 00 \rangle - 2 \langle f0 | \hat{V}_{nm} | f0 \rangle. \quad (4.73)$$

В отличие от матричного элемента M_{nm} , который для дипольно-активных экситонов содержит диполь-дипольные члены дальнего действия, убывающие обратно пропорционально кубу расстояния $|\mathbf{n}-\mathbf{m}|$, функция $F_{n,m}$ в кристаллах типа кристалла нафталина, антрацена и др. содержит лишь более быстро убывающие с ростом $|\mathbf{n}-\mathbf{m}|$ слагаемые. В такого рода кристаллах с центром инверсии отличный от нуля вклад в $F_{n,m}$ вносят лишь высокие мультиполь-мультипольные взаимодействия (как, впрочем, и в величину D_f ; см. (4.22a)), так что в достаточно хорошем приближении экситон-экситонное взаимодействие может быть учтено только для ближайших соседей и охарактеризовано единственной константой F .

Нахождение состояний биэкситона в значительной мере аналогично нахождению состояний бифонона (§ 4). Именно, ищем волновую функцию кристалла с двумя экситонами в виде

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{R}) P_{\mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2}}^+ P_{\mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2}}^+ |0\rangle,$$

где $f(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ — волновая функция двух экситонов в координатном представлении, \mathbf{R} — центр тяжести экситона ($\mathbf{R} = (\mathbf{n} + \mathbf{m})/2$), а \mathbf{r} — радиус-вектор относительного движения ($\mathbf{r} = \mathbf{n} - \mathbf{m}$). Далее, так как гамильтониан $\Delta \hat{H}$ является трансляционно инвариантным, состояния биэкситона можно классифицировать по их суммарному квазиимпульсу \mathbf{K} . Если $\alpha_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ — волновая функция относительного движения двух экситонов, суммарный квазиимпульс которых равен \mathbf{K} , то в координатном представлении полная волновая функция двух экситонов с суммарным квазиимпульсом \mathbf{K} определяется соотношением

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \equiv f_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \alpha_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}}.$$

Подставим функцию $\Psi \equiv \Psi_{\mathbf{K}}$ в уравнение Шредингера

$$\Delta \hat{H} \Psi_{\mathbf{K}} = E(\mathbf{K}) \Psi_{\mathbf{K}}$$

и домножим это уравнение слева на $\frac{1}{\sqrt{2}} \langle 0 | P_t P_S | \rangle$. Используя тогда перестановочные соотношения для операторов Паули, находим, что $\alpha_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ удовлетворяет уравнению

$$\sum_{\mathbf{r}'} H_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}(\mathbf{K}) \alpha_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}') = E(\mathbf{K}) \alpha_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}), \quad (4.74)$$

где

$$H_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}(\mathbf{K}) = 2\Delta \delta_{\mathbf{r}\mathbf{r}'} + 2M_{\mathbf{r}\mathbf{r}'} \cos \frac{\mathbf{K}(\mathbf{r}' - \mathbf{r})}{2} + \\ + F_{\mathbf{r}} \delta_{\mathbf{r}\mathbf{r}'} - 2(\delta_{\mathbf{r}0} + \delta_{\mathbf{r}'0}) M_{\mathbf{r}\mathbf{r}'} \cos \frac{\mathbf{K}(\mathbf{r}' - \mathbf{r})}{2}.$$

В этом соотношении $F_{\mathbf{r}} \equiv F_{\mathbf{n}, \mathbf{m}}$, $\mathbf{n} - \mathbf{m} = \mathbf{r}$. Последнее слагаемое в выражении для $H_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}(\mathbf{K})$ является тем кинематическим отталкиванием, которое не позволяет двум экситонам находиться на одном узле. Его появление в выражении для $H_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}$ обусловлено использованием при выводе (4.74) правильных перестановочных соотношений для операторов Паули. Поскольку здесь рассматриваются состояния одинаковых экситонов, их волновая функция относительного движения $\alpha_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ симметрична:

$$\alpha_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \alpha_{\mathbf{K}}(-\mathbf{r}).$$

Используя это свойство и вводя функцию Грина двух свободных экситонов (без кинематического и динамического их взаимодействия)

$$G_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}(E) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{p}} \frac{\cos \mathbf{p}\mathbf{r} \cos \mathbf{p}\mathbf{r}'}{E - E(\mathbf{K}, \mathbf{p})},$$

где $E(\mathbf{K}, \mathbf{p})$ — энергия двух свободных экситонов с импульсами $\frac{\mathbf{K}}{2} \pm \mathbf{p}$, представим уравнение (4.74) в виде

$$\alpha_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}}^{1/2} G_{\mathbf{r}\mathbf{n}} \tilde{U}_{\mathbf{n}\mathbf{m}}(\mathbf{K}) \alpha_{\mathbf{K}}(\mathbf{m}),$$

где суммирование по \mathbf{n} и \mathbf{m} ведется только по полупространству и

$$\tilde{U}_{\mathbf{n}\mathbf{m}}(\mathbf{K}) = -4M_{\mathbf{m}} \cos \frac{\mathbf{K}\mathbf{m}}{2} - 4M_{\mathbf{n}} \cos \frac{\mathbf{K}\mathbf{n}}{2} + 2F_{\mathbf{n}} \delta_{\mathbf{n}\mathbf{m}},$$

$M_{\mathbf{m}} \equiv M_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'}$ с $\mathbf{n} - \mathbf{n}' = \mathbf{m}$ ($M_{\mathbf{m}} \neq 0$, если $m \neq 0$). Домножая уравнение для $\alpha_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ слева на $\tilde{U}_{\mathbf{n}\mathbf{r}}$ и суммируя по \mathbf{r} , получим уравнение для новой функции $\varphi(\mathbf{K}, \mathbf{n}) = \sum_{\mathbf{r}}^{(1/2)} \tilde{U}_{\mathbf{n}\mathbf{r}} \alpha_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})$:

$$\varphi(\mathbf{K}, \mathbf{n}) = \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'}^{(1/2)} \tilde{U}_{\mathbf{n}\mathbf{r}}(\mathbf{K}) G_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}(E, \mathbf{K}) \varphi(\mathbf{K}, \mathbf{r}').$$

Величины $\varphi(\mathbf{K}, \mathbf{n})$ при заданном \mathbf{K} можно рассматривать как компоненты вектора $\varphi(\mathbf{K})$, число отличных от нуля компонент которого, вообще говоря, безгранично. Если, однако, для $M_{\mathbf{n}}$ (как и для $F_{\mathbf{n}}$) принять во внимание только взаимодействие ближайших соседей, то $\tilde{U}_{\mathbf{nm}}$ оказывается матрицей четвертого порядка (для простой кубической решетки отличным от нуля значениям $\tilde{U}_{\mathbf{nm}}$ отвечают векторы \mathbf{n} или \mathbf{m} , принимающие только четыре значения). В этом приближении уравнение для $\tilde{\varphi}(\mathbf{K})$ представляет собой систему четырех однородных уравнений, условие нетривиальной разрешимости которой имеет вид

$$\text{Det} [\delta_{\mathbf{nm}} - (\tilde{U}G)_{\mathbf{nm}}] = 0.$$

Свойства симметрии уравнения для $\varphi(\mathbf{K}, \mathbf{n})$ зависят от направления \mathbf{K} . В связи с этим его решения удобно классифицировать по неприводимым представлениям группы волнового вектора \mathbf{K} . Наиболее простой вид матрица $(\tilde{U}G)_{\mathbf{nm}}$ имеет в том случае, когда вектор \mathbf{K} направлен вдоль оси $[111]$. В этом случае группа волнового вектора — подгруппа Λ . Факторизация указанного выше детерминанта осуществляется посредством перехода в пространстве векторов $\varphi(\mathbf{K})$ к новым ортам, образующим базис неприводимых представлений группы Λ [172]. При этом детерминант сводится к двум уравнениям. Одно из них определяет энергию невырожденного состояния, отвечающего неприводимому представлению Λ_1 (s -состояния) и имеет вид

$$4MG_{00}(E, \mathbf{K}) \cos \frac{Ka}{2\sqrt{3}} = 2FG_{01}(E, \mathbf{K}),$$

другое уравнение определяет энергию дважды вырожденного состояния (неприводимое представление Λ_3 или d -состояние)

$$G_{11}(E) - G_{12}(E) = 1/2F.$$

В обсуждаемом случае p -состояние не образуется, что является следствием отмеченной выше симметричности функции $\alpha(\mathbf{r})$. При $F < 0$ энергии найденных состояний биэкситона лежат ниже зоны диссоциированных двухчастичных состояний, причем энергия s -состояния ниже энергий d -состояний. Найденная в [171] энергия s -состояния биэкситона определяется соотношением

$$E_s(\mathbf{K}) = 2\Delta + F + 36 \frac{M^2}{F} \cos^2 \frac{Ka}{2\sqrt{3}}, \quad (4.75)$$

a — постоянная решетки. Условие существования уровня ниже дна зоны двухчастичных состояний оказывается весьма жестким. Требуется, чтобы выполнялось неравенство $|F/M| \geq 6$. Результаты расчета энергии биэкситонов s и d для разных значений отно-

шения $|F/2M|$ приведены на рис. 4.1. Здесь δ — ширина зоны, энергия биекситона E отсчитывается от уровня 2Δ (см. (4.72)).

Эти результаты получены для весьма упрощенной модели. Тем не менее они позволяют все же сделать важный вывод о том, что для образования сильно связанных состояний экситонов требуется, чтобы энергия их взаимодействия (притяжения) F была

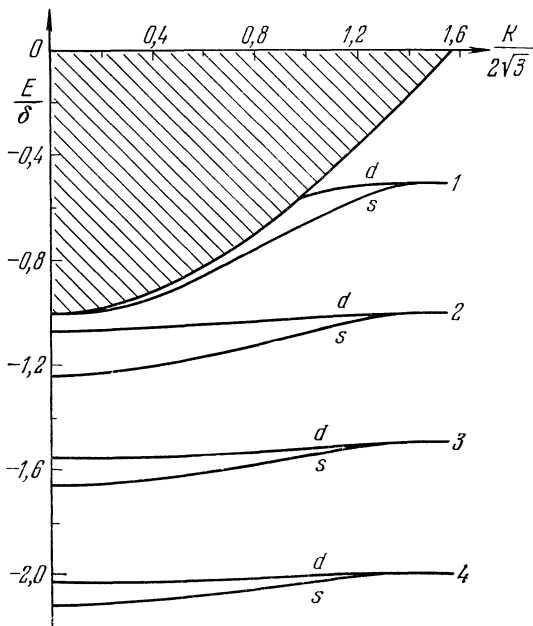


Рис. 4.1. Спектр биекситона малого радиуса в молекулярном кристалле. Затрихована область энергий, соответствующая состояниям двух свободных экситонов. Кривые 1, 2, 3, 4 отвечают значениям параметра $|F/2M|$, равным соответственно 3,1; 6; 9; 12. При $F > 0$ спектр биекситона расположен выше зоны диссоциированных состояний симметрично изображенному.

достаточно велика по сравнению с шириной экситонной зоны. В отличие от величины M , энергия взаимодействия экситонов F практически не зависит от их спинового состояния. Поэтому образование биекситонов должно быть особенно вероятным для триплетных экситонов, для которых величина M и соответственно ширина экситонной зоны много меньше, чем для экситонов синглетных. Интересно, что, как это видно из (4.75) (см. также рис. 4.1), ширина зоны биекситона с возрастанием энергии межэкситонного взаимодействия F падает, становясь меньше ширины зоны экситона. Это обстоятельство должно содействовать образованию состояний биекситонов, локализованных на дефектах решетки, и

вполне аналогично имеющему место для бифононов (см. [159], а также [160]).

Теоретические исследования биэкситонов в молекулярных кристаллах еще только начинаются и интерес к ним безусловно будет возрастать по мере совершенствования методов наблюдения. Следует при этом иметь в виду, что, наряду со спектрами поглощения и люминесценции при достаточно больших плотностях возбуждения, биэкситоны, вообще говоря, могут проявиться и при изучении спектральных зависимостей нелинейных восприимчивостей, приводя в них к появлению дополнительных резонансов (расчеты нелинейных восприимчивостей при учете связанных состояний квазичастиц см. в [173 и 174]). В работах [175] (биэкситоны большого радиуса) и [176] (биэкситоны Френкеля) было показано, что эффективным методом изучения биэкситонов может быть двухфотонное поглощение света, приводящее к их образованию.

§ 7. Теория резонансного взаимодействия молекул примеси. Механизм виртуальных электронов и виртуальных фононов

Одним из важнейших вопросов теории переноса энергии электронного возбуждения между молекулами примеси в кристаллах является, как это уже подчеркивалось (см. гл. I, II, III), вопрос о влиянии среды (матрицы) на величину резонансного межмолекулярного взаимодействия. В рамках метода действующего поля мы уже его обсуждали в § 5 гл. III. В этом параграфе (см. также [158]), с использованием теории экситонов, будет получено более общее выражение для величины эффективного резонансного межмолекулярного взаимодействия. Это выражение оказывается пригодным и при малых расстояниях между примесными молекулами, и в нем более точно, чем это было сделано в гл. III, учтено влияние матрицы на состояния молекул примеси.

Будем считать, что в точках кристалла \mathbf{p} и \mathbf{q} находятся две примесные молекулы внедрения (аналогично может быть рассмотрен случай примесных молекул замещения [177]). Только для примесных молекул, но не для молекул основного вещества, будем использовать двухуровневую схему (p^{01} — дипольный момент перехода).

Так как нас здесь интересует резонансное взаимодействие молекул примеси друг с другом, такое приближение для них вполне оправдано. Если, однако, энергия возбуждения в примеси не резонирует с возбуждениями матрицы, то для молекул матрицы использование двухуровневой схемы было бы уже слишком большим упрощением.

Гамильтониан системы молекулярный кристалл плюс две молекулы примеси, выраженный через бозе-операторы $B_{n_i}^+$ и B_{n_i} рожде-

ния и уничтожения i -го возбуждения в n -й молекуле кристалла (для примесей $n = \mathbf{p}, \mathbf{q}$), согласно изложенному в § 1, 2, можно записать в следующем виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1, \quad (4.76)$$

где \hat{H}_0 — гамильтониан идеального кристалла, определяемый соотношением (4.45); оператор \hat{H}_1 определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 = & \Delta_1 (B_{p1}^+ B_{p1} + B_{q1}^+ B_{q1}) + \\ & + \sum_{m,j} [M_{pm}^{1j} (B_{p1}^+ + B_{p1}) (B_{mj}^+ + B_{mj}) + M_{qm}^{1j} (B_{q1}^+ + B_{q1}) (B_{mj}^+ + B_{mj})] + \\ & + M_{pq}^{11} (B_{p1}^+ + B_{p1}) (B_{q1}^+ + B_{q1}). \end{aligned} \quad (4.77)$$

Так же, как и в § 2, для определения энергий элементарных возбуждений, отвечающих гамильтониану (4.76), перейдем к новым бозе-операторам B_v^+ и B_v , используя соотношение (4.45а). Теперь индекс n принимает не только значения $n = (\mathbf{n}, \alpha)$, но и $n = (\mathbf{p}, \mathbf{q})$, коэффициенты u, v , фигурирующие в (4.45а), определяются системой уравнений:

$$\begin{aligned} (E - \Delta_i) u(ni) &= -(E + \Delta_i) v(ni) = \\ &= \sum_{m,j} M_{nm}^{ij} \tilde{u}(mj) + M_{np}^{i1} \tilde{u}(p1) + M_{nq}^{i1} \tilde{u}(q1), \\ (E - \Delta_1) u(p1) &= -(E + \Delta_1) v(p1) = \\ &= \sum_{m,j} M_{pm}^{1j} \tilde{u}(mj) + M_{pq}^{11} \tilde{u}(q1), \quad (4.78) \\ (E - \Delta_1) u(q1) &= -(E + \Delta_1) v(q1) = \\ &= \sum_{m,j} M_{qm}^{1j} \tilde{u}(mj) + M_{pq}^{11} \tilde{u}(p1), \end{aligned}$$

где $\tilde{u} = u + v$. Из (4.78) следует, что $\tilde{u}(ni) = \frac{2\Delta_i}{E + \Delta_i} u(ni)$ и аналогично для $\tilde{u}(p1)$ и $\tilde{u}(q1)$, так что для двух молекул в пустоте (или при $M_{pm}^{1j} = M_{qm}^{1j} = 0$) для $\tilde{u}(p1)$ и $\tilde{u}(q1)$ получаем следующую систему:

$$\begin{aligned} (E^2 - \Delta_1^2) \tilde{u}(p1) - 2\Delta_1 M_{pq}^{11} \tilde{u}(q1) &= 0, \\ (E^2 - \Delta_1^2) \tilde{u}(q1) - 2\Delta_1 M_{pq}^{11} \tilde{u}(p1) &= 0. \end{aligned}$$

Из равенства нулю детерминанта этой системы уравнений находим, что при учете только прямого p, q -резонансного взаимодействия возникает вместо одного термина $E = \Delta_1$ два новых термина $E_{1,2}$, причем

$$E_{1,2}^2 - \Delta_1^2 = \pm 2\Delta_1 |M_{pq}^{11}|,$$

что при $|M_{pq}^{11}| \ll \Delta_1$ приводит к соотношению

$$E_{1,2} = \Delta_1 \pm |M_{pq}^{11}|.$$

Таким образом, для двух молекул в пустоте расщепление молекулярного терма равно величине $2 |M_{pq}^{11}|$.

Для того чтобы найти аналогичное расщепление примесного терма в кристалле, перейдем к более подробному рассмотрению системы уравнений (4.78). Как и в § 2 при рассмотрении экситонных состояний в идеальном кристалле, здесь также удобно перейти к величинам $a(ni) = \tilde{a}(ni) / \sqrt{\Delta_i}$. Для новых величин система уравнений (4.78) принимает вид

$$\begin{aligned} (E^2 - \Delta_i^2) a(ni) - \sum_{mj} \tilde{M}_{nm}^{ij} a(mj) &= \tilde{M}_{np}^{i1} a(p1) + \tilde{M}_{nq}^{i1} a(q1), \\ (E^2 - \Delta_1^2) a(p1) &= \sum_{mj} \tilde{M}_{pm}^{1j} a(mj) + \tilde{M}_{pq}^{11} a(q1), \\ (E^2 - \Delta_1^2) a(q1) &= \sum_{mj} \tilde{M}_{qm}^{1j} a(mj) + \tilde{M}_{qp}^{11} a(p1), \end{aligned} \quad (4.78a)$$

где $\tilde{M}_{nm}^{ij} = M_{nm}^{ij} \cdot 2 \sqrt{\Delta_i \Delta_j}$. Определяя с помощью функции Грина (4.46в) из первого уравнения (4.78а) величину $a(ni)$,

$$a(ni) = \sum_{mj} G_{ni, mj}(E) (\tilde{M}_{mp}^{j1} a(p1) + \tilde{M}_{mq}^{j1} a(q1)), \quad (4.78б)$$

и подставляя полученное для нее выражение во второе и третье уравнения системы (4.78а), получаем для $a(p1)$ и $a(q1)$ систему двух линейных однородных уравнений. Условие существования нетривиального решения этой системы уравнений, т. е. равенство нулю ее детерминанта, приводит к уравнению, определяющему энергии локальных состояний, возникающих в кристалле при наличии двух молекул примеси. Это уравнение имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} E^2 - \Delta_1^2 - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mu} \frac{|A_{\mu}^p(\mathbf{k})|^2}{E^2 - E_{\mu}^2(\mathbf{k})} &= \\ &= \pm \left[\tilde{M}_{pq}^{11} + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mu} \frac{A_{\mu}^p(\mathbf{k}) A_{\mu}^{*q}(\mathbf{k})}{E^2 - E_{\mu}^2(\mathbf{k})} \right], \end{aligned} \quad (4.79)$$

где N — полное число элементарных ячеек в кристалле; величина $A_{\mu}^p(\mathbf{k})$ определяется соотношением

$$A_{\mu}^p(\mathbf{k}) = \sum_{mj} \tilde{M}_{mp}^{j1} \sqrt{E_{\mu}(\mathbf{k})} a^{\mu}(mj). \quad (4.80)$$

Для $A_{\mu}^q(\mathbf{k})$ получаем аналогичное соотношение. Величины $a^{\mu}(mj)$, фигурирующие в (4.80) и (4.46в), определяются при изучении состояний экситонов в идеальном кристалле, и о них уже шла речь в § 2. При получении (4.79), ради простоты записи, предполагалось, что одинаковые молекулы p и q , хотя и находятся в различных ячейках кристалла, занимают тем не менее трансляционно

эквивалентные положения (только в этом случае $|A_{\mu}^p(\mathbf{k})| = |A_{\mu}^q(\mathbf{k})|$). Ясно, что рассмотрение и более общей ситуации не связано со сколько-нибудь принципиальными трудностями.

Соотношение (4.79) может быть использовано для определения энергий локальных состояний при произвольных расстояниях между молекулами примеси и произвольных положениях примесного уровня Δ_1 относительно экситонных зон матрицы. Нас здесь будет интересовать лишь такая ситуация, когда обусловленное p - q -взаимодействием резонансное расщепление примесного терма мало по сравнению с шириной энергетической щели между примесным термом и краем ближайшей экситонной зоны *). В этом случае правая часть уравнения (4.79) относительно мала по абсолютной величине, и ее можно учесть в качестве малой поправки, полагая $E_{1,2} = E_0 \pm M_{pq}^{\Delta\phi}$, где E_0 удовлетворяет уравнению

$$E_0^2 - \Delta_1^2 - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mu} \frac{|A_{\mu}^p(\mathbf{k})|^2}{E_0^2 - E_{\mu}^2(\mathbf{k})} = 0 \quad (4.81)$$

и

$$M_{pq}^{\Delta\phi} = \frac{M_{pq}^{11} + \frac{1}{2\Delta_1 N} \sum_{\mathbf{k}\mu} \frac{A_{\mu}^p(\mathbf{k}) A_{\mu}^{*q}(\mathbf{k})}{E_0^2 - E_{\mu}^2(\mathbf{k})}}{\frac{E_0}{\Delta_1} \left[1 + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mu} \frac{|A_{\mu}^p(\mathbf{k})|^2}{(E_0^2 - E_{\mu}^2(\mathbf{k}))^2} \right]}. \quad (4.82)$$

В соответствии со сказанным величина E_0 определяет энергию возбуждения примеси при бесконечном разбавлении. Величина же $M_{pq}^{\Delta\phi}$ существенно зависит от расстояния между молекулами p и q и определяется не только прямым их взаимодействием M_{pq}^{11} , но также содержит вклад в это взаимодействие, обусловленный наличием в матрице экситонных состояний.

Перейдем к более подробному рассмотрению выражения (4.82). Заметим прежде всего, что для одиночной молекулы примеси p , как это следует из системы уравнений (4.78б) при $a(q1) = 0$, коэффициенты $a(ni)$ для локального состояния пропорциональны величине $a(p1)$, т. е.

$$a(ni) = \frac{a(p1)}{N} \sum_{\mathbf{k}\mu} \frac{a_{\alpha}^{\mu}(\mathbf{k}i) \sqrt{E_{\mu}^2(\mathbf{k})} A_{\mu}^{*p}(\mathbf{k})}{E_0^2 - E_{\mu}^2(\mathbf{k})} e^{i\mathbf{k}n}. \quad (4.83)$$

Если теперь воспользоваться условием нормировки для коэффициентов a , отвечающих локальному состоянию, т. е. условием

*) Сказанное имеет место всегда, если расстояние между молекулами примеси достаточно велико.

(см. также (4.45б))

$$E_0 (|a(p1)|^2 + \sum_{ni} |a(ni)|^2) = 1,$$

то, используя (4.83), находим, что

$$|a(p1)|^2 = \frac{1}{E_0} \left[1 + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mu} \frac{|A_{\mu}^p(\mathbf{k})|^2}{(E_0^2 - E_{\mu}^2(\mathbf{k}))^2} \right]^{-1}. \quad (4.84)$$

Таким образом, выражение (4.82) можно записать в более компактном виде

$$M_{pq}^{\Phi} = \Delta_1 |a(p1)|^2 \left[M_{pq}^{11} + \frac{1}{2N\Delta_1} \sum_{\mathbf{k}\mu} \frac{A_{\mu}^p(\mathbf{k}) A_{\mu}^{*q}(\mathbf{k})}{E_0^2 - E_{\mu}^2(\mathbf{k})} \right]. \quad (4.82a)$$

Из соотношений (4.81) и (4.84) следует, что в тех случаях, когда примесный терм достаточно удален от края ближайшей экситонной зоны энергия $E_0 \rightarrow \Delta_1$, $|a(p1)|^2 \rightarrow 1/\Delta_1$, так что фигурирующий в (4.82a) множитель $\Delta_1 |a(p1)|^2 \rightarrow 1$. Мы еще вернемся к обсуждению некоторых явлений, связанных с близостью уровня примеси к краю экситонной зоны матрицы. Здесь же еще раз подчеркнем, что указанные в квадратных скобках соотношения (4.82a) слагаемые принципиально различны по своей природе. Первое из них — M_{pq}^{11} , как уже указывалось, отвечает энергии резонансного взаимодействия между молекулами примеси p и q , которое существовало бы и в пустоте. Второе же слагаемое является тем вкладом в энергию резонансного взаимодействия между молекулами примеси, которое обусловлено обменом виртуальными экситонами матрицы. Это слагаемое может быть также получено с использованием оператора (4.77) во втором порядке теории возмущений, в которой слабым считается энергия взаимодействия молекул примеси с молекулами матрицы; при этом в промежуточных состояниях должны быть учтены всевозможные (с любыми μ и \mathbf{k}) виртуальные экситоны. Однако соотношение (4.82a) является более общим, чем результат упомянутой выше теории возмущений, поскольку в (4.82a) учтен также эффект делокализации примесных возбуждений. Его мера связана с отличием от единицы величины $\Delta_1 |a(p1)|^2$, и эффект этот может быть существенным лишь по мере приближения примесного терма к дну (или потолку) экситонной зоны, если только этому дну (или потолку) отвечает значение $\mathbf{k} \approx 0$.

Ниже будет показано, что именно вклад виртуальных экситонов приводит в выражении для энергии обсуждаемого здесь резонансного взаимодействия к появлению тензора диэлектрической проницаемости матрицы, а также к появлению тех поправок на действующее поле, которые уже обсуждались ранее в § 5 гл. III. Также будет показано, что в матрицах, где экситоны когерентны, их учет

приводит, наряду с вышеупомянутым, к появлению в энергии резонансного взаимодействия дополнительных слагаемых, которые обращаются в нуль при стремлении ширины экситонных зон к нулю (или их эффективных масс — к бесконечности). При больших расстояниях между молекулами примеси *) эти слагаемые убывают экспоненциально и их появление может быть понято также в рамках макроскопической электродинамики, но при учете пространственной дисперсии.

На больших расстояниях между молекулами примеси основной вклад в энергию резонансного взаимодействия для дипольных переходов в молекулах примеси вносит диполь-дипольное взаимодействие между молекулами. В этом случае величина $A_{\mu}^p(\mathbf{k})$ с точностью до множителя, который будет выписан, равна энергии взаимодействия диполя перехода в примесной молекуле p с соответствующими диполями, локализованными в узлах идеальной решетки и распределенными по закону

$$\mathbf{p}_n^{\alpha} \equiv \left(\sum_j \frac{a_{\alpha}^{\mu}(\mathbf{k}, j) \sqrt{\Delta_j}}{\sqrt{N}} \mathbf{p}_{\alpha}^{0j} \right) e^{i\mathbf{k}n}. \quad (4.85)$$

Действительно, в соответствии с (4.80),

$$A_{\mu}^p(\mathbf{k}) = \frac{2\sqrt{\Delta_1 E_{\mu}(\mathbf{k})}}{\sqrt{N}} \sum_{m, \beta, j} M_{mp}^{j1} a_{\alpha}^{\mu}(\mathbf{k}, j) e^{i\mathbf{k}(m-p)} \sqrt{\Delta_j} e^{i\mathbf{k}p}, \quad (4.80a)$$

так что

$$A_{\mu}^p(\mathbf{k}) = 2e^{i\mathbf{k}p} \sqrt{\Delta_1 E_{\mu}(\mathbf{k})} (-\mathbf{p}^{01} \mathcal{E}),$$

где \mathcal{E} — напряженность электрического поля, создаваемого распределенными по закону (4.85) диполями, в точке (\mathbf{p}, α) . Согласно Эвальду (см. [119]) (эту процедуру мы уже использовали в гл. III, § 1), это поле может быть представлено в виде

$$\mathcal{E}_x = \mathcal{E}_{Mx} + \sum_{y\beta} Q_{xy}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) P_{y\beta}^{0\mu}(\mathbf{k}),$$

где макроскопическая часть поля

$$\mathcal{E}_M = -\frac{4\pi}{v} \frac{(\mathbf{P}^{0\mu} \mathbf{k}) \mathbf{k}}{k^2}$$

*) Если расстояние между молекулами примеси мало (порядка постоянной решетки), то следующее из макроскопической электродинамики выражение для энергии резонансного взаимодействия, как уже подчеркивалось и ранее, непригодно. В этой ситуации определение из (4.82a) дополнительных к упомянутому макроскопическому выражению слагаемых является бессодержательным.

и вектор $\mathbf{P}^{0\mu}(\mathbf{k})$ определяется соотношением (4.48), которое при переходе к величинам a принимает вид

$$\mathbf{P}^{0\mu} = \sum_{j\alpha_1} \mathbf{p}_{\alpha_1}^{0j} \sqrt{\Delta_j} a_{\alpha_1}^{\mu}(\mathbf{k}, j) \equiv \sum_{\alpha_1} \mathbf{p}_{\alpha_1}^{0\mu}.$$

Фигурирующая в выражении для \mathcal{E} матрица внутреннего поля $Q_{xy}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ зависит от положения молекулы примеси p ($p \equiv \mathbf{p}, \alpha$), что и отражено при ее записи.

Таким образом, находим, что

$$A_{\mu}^p(\mathbf{k}) = 2\sqrt{E_{\mu}(\mathbf{k})\Delta_1} \left[\frac{4\pi}{v} \frac{(\mathbf{p}^0\mathbf{k})(\mathbf{P}^{0\mu}\mathbf{k})}{k^2} - \sum_{xy\beta} P_x^{01} Q_{xy}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) P_{y\beta}^{0\mu}(\mathbf{k}) \right] e^{i\mathbf{k}\mathbf{p}}, \quad (4.86)$$

причем для величины $A_{\mu}^q(\mathbf{k})$ имеет место аналогичное выражение, получающееся из (4.86) заменой p на q . Подставляя эти выражения в (4.82а), используя соотношение (4.56), а также принимая во внимание, что энергия M_{pq}^{11} диполь-дипольного взаимодействия одинаковых диполей \mathbf{p}^{01} , расположенных в точках \mathbf{p} и \mathbf{q} , может быть представлена в виде

$$M_{pq}^{11} = \frac{4\pi}{vN} \sum_{\mathbf{k}} \frac{(\mathbf{k}\mathbf{p}^{01})^2}{k^2} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{p}-\mathbf{q})},$$

находим, что величина (4.82а) при неучете зависимости энергий экситонов $E_{\mu}(\mathbf{k})$ и матричных элементов $\mathbf{P}^{0\mu}(\mathbf{k})$ от \mathbf{k} (указанные величины берутся при $\mathbf{k}=0$) может быть представлена в виде

$$M_{pq}^{\alpha\phi} = \Delta_1 |a(p1)|^2 \frac{4\pi}{vN} \sum_{\mathbf{k}ij} \frac{(k_{\alpha} R_{\alpha\beta}(E_0, 0) p_{\beta}^{01})^2}{\varepsilon_{ij} k_i k_j} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{p}-\mathbf{q})}, \quad (4.87)$$

где тензор

$$R_{\alpha\beta}(E_0, 0) = \delta_{\alpha\beta} - (\delta_{\alpha\sigma} - \varepsilon_{\sigma\alpha}(E_0, 0)) \gamma_{\sigma\beta} \quad (4.87a)$$

и

$$\gamma_{x,y} = \frac{v}{4\pi} Q_{x,y}^{11}(0). \quad (4.87b)$$

Из соотношения (4.87) следует, что величина эффективного дипольного момента перехода, определяющего в среде энергию диполь-дипольного резонансного взаимодействия, выражается соотношением

$$(\mathbf{p}_{\alpha\phi}^{01})_{\alpha} = |a(p1)| \sqrt{\Delta_1} R_{\alpha\beta}(E_0, 0) p_{\beta}^{01},$$

где тензор $R_{\alpha\beta}(E_0, 0)$ оказывается выраженным (см. 4.87а) через макроскопическую характеристику среды — тензор диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\alpha\beta}(E_0, 0)$ и тензор внутреннего поля Q , тогда как множитель $\sqrt{\Delta_1} |a(p1)|$ имеет чисто микроскопическую природу и

определяется характером взаимодействия примесной молекулы с окружением (4.84).

В кубических кристаллах $\epsilon_{\alpha\beta}(E_0, 0) = \epsilon(E) \delta_{\alpha\beta}$. Если, кроме того, примесные молекулы в таком кристалле расположены в точках с максимальной симметрией местной группы, то $\gamma_{\alpha\beta} = 1/3 \delta_{\alpha\beta}$ (см. [119], приложение VI). В этом случае из (4.87) следует

$$M_{pq}^{\text{эф}} = \Delta_1 |a(p1)|^2 \frac{1}{\epsilon(E_0)} \left[\frac{\epsilon(E_0) + 2\gamma^2}{3} \right]^2 M_{pq}^{11}. \quad (4.88)$$

Это соотношение отличается от полученного в гл. III, § 6 только появлением множителя $\Delta_1 |a(p1)|^2$, который, как уже подчеркивалось выше, обращается в единицу для переходов в молекулах примеси, лежащих в области прозрачности матрицы. Если же уровень возбуждения примеси E_0 приближается к краю какой-нибудь экситонной зоны, то величина $\Delta_1 |a(p1)|^2$ может стать меньше единицы.

Рассмотрим, например, такую ситуацию, когда энергия E_0 расположена ниже дна какой-либо $\bar{\mu}$ -й экситонной зоны, причем величина $E_{\bar{\mu}}(0) - E_0$ мала по сравнению с шириной этой зоны. В этом случае при вычислении величины $|a(p1)|^2$ в (4.84) достаточно учесть лишь сумму

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{|A_{\bar{\mu}}^p(\mathbf{k})|^2}{(E_0^2 - E_{\bar{\mu}}^2(\mathbf{k}))^2}.$$

В этой сумме, в силу вышесказанного, основной вклад вносят малые \mathbf{k} , в связи с чем для $E_{\bar{\mu}}(\mathbf{k})$ можно воспользоваться приближением эффективной массы. Если пренебречь возможной неаналитичностью функции $E_{\bar{\mu}}$ от \mathbf{k} , а также считать эффективную массу экситона изотропной, элементарный расчет показывает, что выписанная выше сумма пропорциональна $(E_{\bar{\mu}}(0) - E_0)^{-1/2}$. Это означает, что при $E_0 \rightarrow E_{\bar{\mu}}(0)$ величина $|a(p1)|^2$ стремится к нулю*) по за-

кону $\Delta_1 |a(p1)|^2 \approx \sqrt{\frac{E_{\bar{\mu}}(0) - E_0}{M}}$, где M — ширина экситонной зоны.

Однако подстановка этого выражения, справедливого только при $(E_{\bar{\mu}}(0) - E_0)/M \ll 1$ в соотношение (4.87) или (4.88) было бы некорректным, ибо появление в этих соотношениях тензора диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\alpha\beta}(E_0, 0)$, в котором не учтена пространственная дисперсия, как раз и явилось следствием замены в соотношениях (4.56) величин $E_{\mu}(\mathbf{k})$ и $\mathbf{P}^{0\mu}(\mathbf{k})$ на $E_{\mu}(0)$ и $\mathbf{P}^{0\mu}(0)$ соответственно.

Каким же образом в действительности выглядит эффективное резонансное взаимодействие в том случае, когда $E_0 \rightarrow E_{\bar{\mu}}(0)$? Для

*) То есть локализованное около примеси возбуждение в основном сидит не на молекулах примеси p , а на прилежащих молекулах матрицы.

того чтобы ответить на этот вопрос, опять обратимся к исходной формуле (4.82а). Из этой формулы следует, что при $E_0 \rightarrow E_{\bar{\mu}}(0)$ зависимость от \mathbf{k} может быть существенной только при нахождении вклада в $M^{\text{эф}}$, обусловленного наличием именно $\bar{\mu}$ -й экситонной зоны. Вклад же от остальных более удаленных зон может быть найден аналогично тому, как это делалось при выводе соотношения (4.82а). Это означает, что в обсуждаемом случае величина $M^{\text{эф}}$ может быть представлена в виде суммы

$$M^{\text{эф}} = M_1^{\text{эф}} + M_2^{\text{эф}}, \quad (4.89)$$

где $M_1^{\text{эф}}$ определяется соотношением вида (4.87), в котором вместо тензора $\epsilon_{\alpha\beta}(E_0, 0)$ стоит некоторый другой тензор $\epsilon'_{\alpha\beta}(E_0, 0)$, отличающийся от $\epsilon_{\alpha\beta}$ отсутствием вклада $\bar{\mu}$ -й зоны и

$$M_2^{\text{эф}} = |a(p1)|^2 \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{A_{\bar{\mu}}^p(\mathbf{k}) A_{\bar{\mu}}^{*q}(\mathbf{k})}{E_0^2 - E_{\bar{\mu}}^2(\mathbf{k})}. \quad (4.90)$$

Величина $M_1^{\text{эф}}$ при $E_0 \rightarrow E_{\bar{\mu}}(0)$ оказывается, таким образом, действительно убывающей по закону $M_1^{\text{эф}} \sim \sqrt{E_{\bar{\mu}}(0) - E_0}$, тогда как величина $M_2^{\text{эф}}$ в тех же условиях более сложным образом зависит от положения уровня примеси E_0 .

Из вышесказанного также следует, что величина $M_1^{\text{эф}}$ убывает с расстоянием $|\mathbf{p} - \mathbf{q}|$ обратно кубу этого расстояния (так же, как (4.87) и величина M_{pq}^{11}). Величина $M_2^{\text{эф}}$ наряду с членами, которые убывают как $|\mathbf{p} - \mathbf{q}|^{-3}$, содержит также слагаемые*), которые с ростом расстояния между молекулами примеси убывают экспоненциально.

Наличие в $M^{\text{эф}}$ экспоненциально убывающих с расстоянием $|\mathbf{p} - \mathbf{q}|$ членов непосредственно следует из рассмотрения выражения (4.90). Их появление легко понять также в рамках макроскопического рассмотрения, если учесть, что вообще в среде с пространственной дисперсией (в данном случае эта дисперсия обусловлена вкладом экситонных состояний) напряженность электрического поля, создаваемого дипольным моментом $\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 \exp(i\omega t)$, расположенным в начале координат $\mathbf{r} = 0$, определяется соотношением

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{2\pi^2} \int \frac{\mathbf{k}(\mathbf{k}\mathbf{p}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) k_i k_j} d\mathbf{k},$$

где $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ — тензор диэлектрической проницаемости среды. Если пренебречь пространственной дисперсией, т. е. устремить ширины

*) В литературе именно их вклад в $M_2^{\text{эф}}$ иногда неправильно (следуя [178а, б]) называют вкладом виртуальных экситонов. В действительности, как уже подчеркивалось, виртуальные экситоны вносят важный вклад и в $M_1^{\text{эф}}$. В то же время $M_2^{\text{эф}}$ обращается в нуль, если только экситоны матрицы некогерентны (см. ниже).

экситонных зон к нулю и положить $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}(\omega, 0)$, то в области частот, где главные значения тензора ε_{ij} положительны (т. е. в области прозрачности кристалла),

$$E_i(\mathbf{r}, t) = P_k (\text{Det } \varepsilon_{\alpha\beta}^{-1})^{1/2} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_{ij}^{-1} x_j x_i}}, \quad (4.91)$$

так что для изотропной среды с $\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega, 0) = \varepsilon(\omega) \delta_{\alpha\beta}$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{p r^2 - 3(\mathbf{p}\mathbf{r})\mathbf{r}}{\varepsilon(\omega)r^3} \quad (4.91a)$$

и, следовательно, например, энергия взаимодействия двух диполей \mathbf{p}_1 и \mathbf{p}_2 на расстоянии r определяется соотношением

$$M_{pq}^{12} = \frac{\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 r^2 - 3(\mathbf{p}_1 \mathbf{r})(\mathbf{p}_2 \mathbf{r})}{\varepsilon(\omega)r^5}.$$

В том же случае изотропной среды при учете слабой пространственной дисперсии выражение $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) k_i k_j \approx k^2 [\varepsilon(\omega) + \delta k^2]$, где δ — зависящая только от ω величина. В этом приближении вместо (4.91) получаем

$$E_l(\mathbf{r}) = P_m \frac{\partial^2}{\partial x_l \partial x_m} \frac{1}{i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{ikr}}{\varepsilon(\omega) + \delta k^2} \frac{dk}{k^2} = P_m \frac{\partial^2}{\partial x_l \partial x_m} \frac{1}{r\varepsilon(\omega)} (1 - e^{ik_0 r}),$$

где $k_0 = k'_0 + ik''_0$ — корень уравнения $\varepsilon(\omega) + \delta k^2 = 0$, лежащий в верхней полуплоскости комплексных значений. Если частота ω близка к частоте продольного экситона $\omega_{||}$ ($\varepsilon(\omega_{||}) = 0$) и лежит вне области спектра продольных волн, то $k'_0 = 0$, величина $k''_0 = (\varepsilon(\omega)/\delta)^{1/2} > 0$ и мала, ибо в области $\omega \approx \omega_{||}$ диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\omega) = (\omega - \omega_{||}) \left(\frac{d\varepsilon}{d\omega} \right)_{\omega_{||}}$, так что $k''_0 = \left(\frac{d\varepsilon}{d\omega} \right)_{\omega_{||}}^{1/2} \sqrt{\frac{\omega - \omega_{||}}{\delta}}$,

$\left(\frac{d\varepsilon}{d\omega} \right)_{\omega_{||}} > 0$. Таким образом, в выражении для напряженности электрического поля при учете пространственной дисперсии действительно появляются экспоненциально убывающие слагаемые порядка $e^{-rk''_0}$, причем скорость их убывания зависит от положения частоты $\omega = E_0/\hbar$ и тем медленнее, чем ближе частота ω к частоте продольной волны (в анизотропных кристаллах упомянутый эффект определяется близостью частоты ω к частоте кулоновского экситона). Проведенные в [178в] оценки показывают, что обычно величина $(k''_0)^{-1}$ порядка нескольких постоянных решетки, что как раз и подтверждает вышесказанное о несущественной роли экспоненциально убывающих слагаемых при малой концентрации примеси.

Как уже подчеркивалось, экспоненциально убывающие слагаемые могут быть также получены из соотношения (4.90). Если учесть (4.80а), то с точностью до несущественных здесь множителей

выражение (4.90) можно записать в виде

$$M_2^{\text{эф}} \sim \int \frac{\varphi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{p}-\mathbf{q})}}{E_0^2 - E_{\mathbf{k}}^2} d\mathbf{k},$$

где $\varphi(\mathbf{k})$ — функция, не зависящая от расстояния между примесями. При больших $|\mathbf{p} - \mathbf{q}|$ основной вклад в выписанный интеграл вносят малые \mathbf{k} , учет которых в (4.82а), как это было показано, как раз и приводит к (4.88). Появление же экспоненциально убывающих слагаемых обусловлено вкладом полюса подынтегрального выражения при $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$, удовлетворяющего условию $E_0^2 - E_{\mathbf{k}_0}^2 = 0$. Так как, по предположению, энергия E_0 не лежит внутри экситонной зоны, вектор \mathbf{k}_0 является комплексным $\mathbf{k}_0 = \mathbf{k}'_0 + i\mathbf{k}''_0$, так что вычет при $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ убывает как $\exp\{-\mathbf{k}''_0(\mathbf{p} - \mathbf{q})\}$ (мы здесь отвлекаемся от второстепенных эффектов, связанных с анизотропией и дополнительным степенным убыванием обсуждаемых слагаемых).

Аналогичные предыдущим вычисления энергии резонансного взаимодействия молекул примеси друг с другом могут быть выполнены и в тех случаях, когда в примесных молекулах соответствующие переходы дипольно-запрещены. При этом необходимо учесть обменное взаимодействие и высшие мультиполи. В частности, случай квадруполь-квадрупольного взаимодействия был рассмотрен в работе Н. Е. Каменоградского и Ю. В. Конобеева [289]. Ими было показано, что на больших расстояниях между молекулами примеси эффективное взаимодействие (4.82а) в изотропной среде (сравни с (4.88)), имеет вид

$$M_{pq}^{\text{эф}} = \Delta_1 |a(p1)|^2 \frac{1}{\varepsilon(E_0)} \left(\frac{2\varepsilon(E_0) + 3}{5} \right)^2 M_{pq}^{11} \text{ (квадр.-квадр.)},$$

где M_{pq}^{11} (квадр.-квадр.) — энергия резонансного квадруполь-квадрупольного взаимодействия в пустоте. Таким образом, поправка на действующее поле для квадруполья $(2\varepsilon + 3)/5$ отлична от соответствующей поправки для диполя $(\varepsilon + 2)/3$, так что в энергию, например, квадруполь-дипольного взаимодействия войдет произведение $\left(\frac{2\varepsilon + 3}{5}\right)\left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)$ и т. п. Упомянутые выше результаты а также их обобщения на анизотропные среды могут быть получены и в рамках метода действующего поля (гл. III). Отметим, однако, что для короткодействующих резонансных взаимодействий таких, как квадруполь-квадрупольные и им аналогичные, вычисления поправок на действующее поле могут оказаться бесполезными практически, ибо на больших расстояниях между молекулами примеси упомянутые взаимодействия малы, тогда как на малых расстояниях уже необходимо использовать общие соотношения вида (4.82а).

Так как в кристаллах, наряду с экситонами или плазмонами, имеются также элементарные возбуждения иной природы, такие, например, как фотоны, фононы и в магнитоупорядоченных средах — магноны, то уже из качественных соображений ясно, что обмен между примесями упомянутыми выше виртуальными возбуждениями также должен приводить к дополнительному резонансному взаимодействию. Поперечные фотоны *) приводят к появлению запаздывающего взаимодействия, актуального лишь при расстояниях между молекулами примеси порядка длины волны резонирующих с примесями фотонов, а также к реабсорбции, о которой пойдет речь в § 11 и которая будет рассмотрена в гл. VI.

Фононы и магноны, в отличие от фотонов, приводят к дополнительному резонансному взаимодействию, имеющему характер близкодействия, и их учет важен лишь в тех ситуациях, когда энергия электронного возбуждения в примеси E_0 порядка энергии фонона или магнона. Такие ситуации возможны, например, для пар парамагнитных ионов (см. [393], а также цитированную там литературу). В большинстве же известных нам случаев переноса энергии между молекулами примеси при больших E_0 вклад обмена виртуальными фононами относительно мал. В связи с этим мы лишь покажем, каким образом может быть получено общее выражение для вероятности переноса, а также обсудим некоторые результаты его анализа (см. также [393, 393a]).

Если ядра смещены из своих равновесных положений, то оператор (4.21) может быть разложен по степеням смещения ядер \mathbf{u}_n . Так как матричные элементы оператора V_{nm} зависят только от разностей смещений узлов n и m (ради простоты, мы здесь не принимаем во внимание вращательные степени свободы молекул), то в первом приближении

$$\hat{H}_1 = \hat{H}_1^{(0)} + \hat{H}_1^{(1)},$$

где $\hat{H}_1^{(0)}$ равен оператору (4.21) в идеальной решетке, тогда как

$$\hat{H}_1^{(1)} = \sum_{nm} A_{nm}^{0f} (P_n + P_n^+) (\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_m).$$

Смысл величин A_{nm}^{0f} ясен из предыдущего, и их выражение здесь не выписывается. Переходя от смещений \mathbf{u}_n к операторам рождения

*) Напомним, что в пустоте обмен виртуальными продольными и скалярными фотонами формирует обычное кулоновское взаимодействие между зарядами. Наличие же поляризующей среды и соответственно учет обмена виртуальными экситонами вводит в эффективное резонансное взаимодействие между примесями диэлектрическую проницаемость, поправки на действующее поле и ряд других факторов.

и уничтожения фононов, находим, что

$$\hat{H}_1^{(1)} = \sum_{n, \mathbf{qr}} K_n(\mathbf{qr})(P_n + P_n^+)(b_{\mathbf{qr}} + b_{\mathbf{qr}}^+) e^{i\mathbf{q}\mathbf{n}},$$

где $n \equiv \mathbf{n}$, α ; $m \equiv \mathbf{m}$, β ;

$$K_n(\mathbf{qr}) = \sum_m A_{nm}^{of} \left(\frac{\hbar}{2M\omega_{\mathbf{qr}}} \right)^{1/2} [e_\alpha(\mathbf{qr}) - e_\beta(\mathbf{qr}) e^{i\mathbf{q}(\mathbf{m}-\mathbf{n})}].$$

В выражении для K_n векторы $e_\alpha(\mathbf{qr})$ — орты смещений, отвечающие фонону \mathbf{qr} , M — масса кристалла.

Допустим теперь, что в кристалле имеются две одинаковые примеси замещения в узлах n и m . Рассматривая оператор $H_1^{(1)}$ как причину переноса возбуждения от молекулы примеси n к молекуле примеси m , во втором порядке теории возмущений находим дополнительное резонансное взаимодействие $V_{nm}^\phi (P_n^+ P_m + P_n P_m^+)$, где

$$V_{nm}^\phi = \sum_{\mathbf{qr}} \frac{2\hbar\omega_{\mathbf{qr}} |K_n(\mathbf{qr})|^2}{E_0^2 - \hbar^2\omega_{\mathbf{qr}}^2} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{n}-\mathbf{m})}.$$

Если $E_0 \gg \hbar\omega_{\mathbf{qr}}$, то для ближайших соседей

$$V_{nm}^\phi \sim \left(\frac{\langle 0f | \hat{V}_{nm} | 00 \rangle}{E_0} \right)^2 \hbar\omega_{\mathbf{qr}}^{\max}.$$

При больших $|\mathbf{n} - \mathbf{m}|$ величина V_{nm}^ϕ убывает экспоненциально, ибо в обсуждаемых условиях (большие E_0) равенство $E_0 = \hbar\omega_{\mathbf{qr}}$ может быть выполнено только при \mathbf{q} комплексных. Согласно [393], величина V_{nm}^ϕ убывает как $\exp\{(-2|\mathbf{n} - \mathbf{m}|/a) \ln(2E_0/\hbar\omega_D)\}$, где ω_D — частота порядка дебаевской, a — постоянная решетки. Там же было показано, что, например в рубине в переносе энергии по ионам Cr^{3+} (R_1 -линия) обмен виртуальными фононами важен только для ионов, разделенных одной постоянной решетки. При больших же расстояниях главным оказывается квадруполь-квадрупольное взаимодействие.

Заканчивая на этом обсуждение механизмов резонансной передачи энергии, обусловленных вкладом виртуальных экситонов и фононов, сделаем еще два замечания общего характера, касающихся расчетов этого взаимодействия. Первое из них связано с асимптотикой этого взаимодействия при больших расстояниях между молекулами примеси.

Так как во всех случаях при этом речь идет о нахождении асимптотического выражения для коэффициента фурье-разложения периодической и аналитической при вещественных \mathbf{q} функции (см., например, приведенное выше выражение для V_{nm}^ϕ), для получения правильной асимптотики при замене энергии экситона $E_\mu(\mathbf{k})$ или фонона $\hbar\omega_{\mathbf{qr}}$ каким-либо приближенным выражением необходимо следить за тем, чтобы при этом не появлялись какие-либо

дополнительные разрывы производных $E_{\mu}(k)$ или ω_{qr} , ибо эти разрывы приводят не к экспоненциальному, а к степенному убыванию энергии резонансного взаимодействия. В частности, например, для экситонов не может быть использовано приближение эффективной массы (это обстоятельство было замечено еще в [1786]), а для фононов к ошибке приводит использование дебаевского приближения [393, 393а]).

Второе замечание касается учета процессов рассеяния фононов и экситонов, которые приводят к конечной длине пробега квазичастиц. Общее рассмотрение вопроса в настоящее время отсутствует. Ясно, однако, что для экситонов эти процессы не могут быть особенно существенными, если только их наличие не превращает экситоны когерентные в экситоны некогерентные. В противном же случае влияние упомянутых процессов ликвидирует в (4.90) связанные с конечной шириной экситонной зоны экспоненциально убывающие слагаемые. Если же экситон-фононное взаимодействие или же рассеяние экситонов на примесях слабо [393б], то приведенные выше соотношения не изменяются, если только в этих соотношениях стационарные экситонные состояния нулевого приближения считать найденными при учете упомянутых выше процессов рассеяния. Аналогичная ситуация, по-видимому, имеет место и для фононных механизмов резонансного взаимодействия [393].

§ 8. Дипольный момент перехода, определяющий интенсивность поглощения света примесью

В предыдущем параграфе было показано, каким образом могут быть найдены значения энергии возбуждения и волновые функции молекул примеси, введенных в кристаллическую матрицу. В этих расчетах было учтено все кулоновское взаимодействие между зарядами. В то же время совершенно не учитывалось запаздывающее взаимодействие. Такой подход, как уже отмечалось, отвечает использованию так называемой кулоновской калибровки потенциалов, в рамках которой векторный потенциал электромагнитного поля $\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r})$ удовлетворяет условию $\text{div } \mathbf{A} = 0$, а оператор взаимодействия зарядов с электромагнитным полем (с полем поперечных фотонов) в линейном приближении по полю имеет вид

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\frac{1}{c} \sum_n \frac{e}{m} \mathbf{A}(n) \hat{\mathbf{I}}_n,$$

где $\hat{\mathbf{I}}_n$ — оператор импульса электронов молекулы n . Векторный потенциал в кристалле при распространении в нем поляритона

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}(k\rho) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}},$$

где $\mathbf{A}(\mathbf{k}\rho)$ — амплитуда векторного потенциала поляритона с энергией $E_\rho(\mathbf{k})$. Матричный элемент оператора \hat{H}_{int} , отвечающий переходу в примесном центре из основного в возбужденное состояние с энергией E_0 (определяемой соотношением (4.81)), при одновременном поглощении фонона с волновым вектором \mathbf{k} может быть представлен в виде

$$T(\mathbf{k}\rho) \equiv \langle 0 | \hat{H}_{\text{int}} | E_0 \rangle = -\frac{iE_0}{c} \mathbf{A}(\mathbf{k}\rho) \left\langle 0 \left| \sum_n e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_n} \hat{\mathbf{p}}_n \right| E_0 \right\rangle,$$

где $\hat{\mathbf{p}}_n$ — оператор дипольного момента молекулы n .

В представлении вторичного квантования

$$\hat{\mathbf{p}}_n = \sum_{ni} \mathbf{p}_n^{0i} (B_{ni} + B_{ni}^+).$$

Поэтому, используя переход к новым бозе-операторам B_ν , B_ν^+ (см. (4.45а)), в условиях, когда в кристалле имеется одна примесная молекула p ($p \equiv (\mathbf{p}, \alpha)$) (см. § 7), а коэффициенты $a(ni)$, следовательно, определяются соотношением (4.83), находим, что интересующий нас матричный элемент фурье-компоненты дипольного момента кристалла $\mathbf{p}^{0\nu}(\mathbf{k}) \equiv \left\langle 0 \left| \sum_s \mathbf{p}_s e^{i\mathbf{k}\mathbf{s}} \right| E_0 \right\rangle$ определяется соотношением

$$\mathbf{p}^{0\nu}(\mathbf{k}) = \sum_{sj} \mathbf{p}_s^{0j} \sqrt{\Delta_j} a(sj) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_s},$$

причем суммирование по s производится по всем молекулам, включая примесную. Принимая это во внимание, а также используя соотношения (4.83), (4.86) и (4.87б), выражение для $\mathbf{p}^{0\nu}$ можно также записать в виде

$$\mathbf{p}^{0\nu}(\mathbf{k}) = a(p1) \sqrt{\Delta_1} \left[\mathbf{p}^{01} + \frac{8\pi}{v} \sum_\mu \frac{E_\mu(\mathbf{k}) (\mathbf{p}^{01\mathbf{k}}) \mathbf{P}^\mu(\mathbf{k}) \mathbf{P}^\mu(\mathbf{k})}{k - (E_0^2 - E_\mu^2(\mathbf{k}))} - \frac{8\pi}{v} \gamma_{ij} \sum_\mu \frac{\mathbf{P}^\mu(\mathbf{k}) \mathbf{P}_i^{01} \mathbf{P}_j^\mu(\mathbf{k}) E_\mu(\mathbf{k})}{E_0^2 - E_\mu^2(\mathbf{k})} \right].$$

Если теперь учесть соотношение (4.56), окончательно получаем, что искомым матричный элемент дипольного момента $\mathbf{p}^{0\nu}$ при малых \mathbf{k} определяется соотношением

$$p_\alpha^{0\nu}(0) = a(p1) \sqrt{\Delta_1} E_{\alpha\beta}(E_0) p_{1\beta}^{01},$$

где тензор

$$E_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} - (\delta_{\alpha\gamma} - \varepsilon_{\alpha\gamma}(E_0)) \gamma_{\gamma\beta}(p) + \frac{(\delta_{\alpha\gamma} - \varepsilon_{\alpha\gamma}(E_0)) k_\gamma}{\varepsilon_{r\delta}(E_0) k_r k_\delta} [k_\beta - k_\gamma (\delta_{\gamma\mu} - \varepsilon_{\gamma\mu}(E_0)) \gamma_{\mu\beta}(p)]. \quad (4.92)$$

Так как векторный потенциал поперечен, сила осциллятора перехода $0 \rightarrow \nu$ в примеси $F^{0\nu}$ определяется квадратом скалярного произведения $\mathbf{e}\mathbf{p}^{0\nu}$, где $\mathbf{e} \perp \mathbf{k}$. Следовательно,

$$F^{0\nu} \sim \Delta_1 |a(p1)|^2 (e_\alpha E_{\alpha\beta}(E_0) P_\beta^{01})^2 E_0. \quad (4.93)$$

Для «глубоких ловушек» произведение $\Delta_1 |a(p1)|^2$ близко к единице (об этом уже речь шла в предыдущем параграфе). Что же касается тензора $E_{\alpha\beta}$, определяющего эффективное значение дипольного момента перехода в примеси, то он отличается от фигурирующего в формуле (4.87) тензора $R_{\alpha\beta}$ наличием третьего слагаемого, неаналитически зависящего от \mathbf{k} при $\mathbf{k} \rightarrow 0$ (напомним, что \mathbf{k} — волновой вектор падающего света). Правда, в кубических кристаллах, где тензор $\varepsilon_{\alpha\beta}(E_0)$ диагонален, это слагаемое не вносит никакого вклада в (4.93) в силу $\mathbf{e}\mathbf{k}=0$. Однако в анизотропных средах вклад от этого слагаемого уже тождественно не исчезает, оказываясь пропорциональным «анизотропной» части тензора ε_{ij} . Отметим также, что третье слагаемое в (4.92), в отличие от второго, содержит не первые, а более высокие степени сил осцилляторов переходов в матрице и, как это следует из (4.92), оказывается особенно существенным в случае, когда энергия E_0 приближается в какой-либо экситонной зоне (при этом величина $\varepsilon_{ij}(E_0) k_i k_j$ становится малой; в этих же условиях становится существенным и учет пространственной дисперсии).

То обстоятельство, что фигурирующий в (4.93) тензор $E_{\alpha\beta}$ отличается в анизотропных средах от тензора $R_{\alpha\beta}$, означает, что в этом случае различаются эффективные значения матричных элементов дипольных моментов, проявляющиеся в резонансном примесь — примесь взаимодействии и в силах осциллятора (в изотропных средах эти значения совпадают: $\mathbf{p}_{\alpha\beta}^{01} = \mathbf{p}^{01} \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)$). Это означает, если вспомнить вывод формулы Ферстера (гл. I), что в анизотропных средах соотношение (1.38), вообще говоря, может и нарушаться. Экспериментально этот вывод теории не изучался.

§ 9. Спектры поглощения и люминесценции примесного центра

Найденное в предыдущем параграфе выражение для дипольного момента перехода в примеси может быть использовано для нахождения силы осциллятора, определяющей отвечающую этому переходу интегральную интенсивность поглощения света примесью. Если же принять во внимание в примеси и электрон-фононное взаимодействие, то при сохранении интегральной интенсивности (мы здесь не принимаем во внимание обусловленный фононами эффект смешивания электронных конфигураций в примеси)

в спектре появляется структура. В настоящее время особенности этой структуры хорошо изучены (см. [179, 183, 415]). Так как полученные при этом результаты нам потребуются при обсуждении целого ряда вопросов и, в частности, для нахождения интегралов перекрытия спектров испускания и поглощения соответственно молекул донора и акцептора, ниже мы их лишь сформулируем, не вдаваясь в детали выводов. Однако более подробно в этом параграфе будет рассмотрен механизм уширения примесных линий поглощения люминесценции, о котором речь шла в гл. II и который обусловлен процессами безызлучательной резонансной передачи энергии возбуждения от примеси к матрице, а также эффекты гибридизации состояний с дискретным и непрерывным спектром.

В гл. 2 при рассмотрении механизма уширения *) был использован макроскопический подход. Этот подход оказывается в обсуждаемом здесь случае непригодным для количественной оценки уширения, хотя и не оставляет никаких сомнений в его реальности.

Если не принимать во внимание резонансное взаимодействие между молекулой примеси и ее окружением, то для рассмотрения формы спектров примеси может быть использован следующий модельный гамильтониан:

$$\hat{H} = \varepsilon_0 + BB^+ \left[\Delta + \sum_x \hbar\omega_x (U_x^* b_x + U_x b_x^+ + \dots) \right] + \sum_x \hbar\omega_x b_x^+ b_x. \quad (4.94)$$

В этом выражении B^+ и B — операторы рождения и уничтожения возбуждения в примесной молекуле (ее уровень, ради простоты, предполагаем невырожденным), b_x^+ и b_x — операторы рождения и уничтожения фонона x с энергией $\hbar\omega_x$, ε_0 — энергия основного состояния системы, Δ — энергия возбуждения примеси (переход $0 \rightarrow 1$) при неучете электрон-фононного взаимодействия, U_x — коэффициенты, B в выражении для \hat{H} в явном виде выписаны только линейные по b_x , b_x^+ члены электрон-фононного взаимодействия. В дальнейшем только такие члены и будут приниматься во внимание.

Оператор дипольного момента примеси

$$\hat{p} = p^{01} (B^+ + B), \quad (4.95)$$

где p^{01} — матричный элемент, отвечающий переходу $0 \rightarrow 1$. Рассматривая в качестве зависящего от времени возмущения оператор

*) В гл. II вычислялось изменение времени жизни возбужденного состояния примеси, вызванное возможностью резонансного переноса ее энергии окружению. Дополнительное уширение, о котором идет речь в этом параграфе, связано с фигурирующими в (2.31) временами τ и τ_0 соотношением $\Gamma \approx 2\pi\hbar \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right)$.

$\hat{H}' = -\mathcal{E}(t) \hat{p}$, где $\mathcal{E}(t)$ — напряженность электрического поля в световой волне, обычным образом (т. е. определяя вероятность поглощения в первом порядке нестационарной теории возмущений по \hat{H}' и выполняя суммирование по конечным и усреднение по начальным состояниям) находим, что коэффициент поглощения света примесью $\kappa(E)$ ($E = \hbar\omega$, ω — частота света) определяется соотношением

$$\kappa(E) = C |\mathbf{p}^{01}|^2 EG^+(E), \quad (4.96)$$

где C — константа и

$$G^+(E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iEt/\hbar} \langle B(t) B^+(0) \rangle dt, \quad (4.97)$$

а скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по Гиббсу. Аналогично может быть найдено спектральное распределение света люминесценции. Расчет показывает, что полная вероятность излучения фотона с энергией E определяется соотношением

$$A(E) dE = C' E^3 |\mathbf{p}^{01}|^2 G^-(E) dE,$$

где C' — константа и

$$G^-(E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iEt/\hbar} \langle B^+(t) B(0) \rangle dt.$$

Можно показать, что

$$G^-(-E) = G^+(E) e^{\beta(\mu-E)},$$

где μ — химический потенциал возбуждений, так что из приведенных соотношений для $\kappa(E)$ и $A(E)$ следует известное универсальное соотношение между спектрами поглощения и излучения света (о нем см. в § 11 этой главы).

Если не принимать во внимание электрон-фононное взаимодействие, то $B(t) = \exp(-i\Delta t/\hbar) B(0)$, $\langle B(t) B^+(0) \rangle = \exp(-i\Delta t/\hbar)$, так что $G^+(E) = \delta(E - \Delta)$ и спектр примеси сводится лишь к одной линии при $E = \Delta$. При учете электрон-фононного взаимодействия функция $\langle B(t) B^+(0) \rangle$ более сложным образом зависит от t . Именно, если в (4.94) учтены только линейные по b_x и b_x^+ слагаемые, то

$$G^+(E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(E - \tilde{\Delta})t/\hbar + g(t)] dt, \quad (4.98)$$

причем $\tilde{\Delta} = \Delta + A$, где $A = \sum_x |U_x|^2 \hbar\omega_x$,

$$g(t) = \sum_x |U_x|^2 \{ (N_x + 1) e^{-i\omega_x t} + N_x e^{i\omega_x t} - (2N_x + 1) \} \quad (4.98a)$$

и $N_x = [\exp \hbar \omega_x / k_B T - 1]^{-1}$ — среднее число фононов сорта x при температуре T .

В области частот, где $E \approx \tilde{\Delta}$, основной вклад в (4.98) вносят большие t . В этом случае (т. е. при больших t) в (4.98а) слагаемые, пропорциональные суммам от $\exp(\pm i \omega_x t)$, стремятся к нулю (если отсутствуют локальные колебания; см. [179, 183]), так что при вычислении функции $G^+(E)$ их можно опустить. Тогда для $G^+(E)$ имеет место соотношение

$$G^+(E) = e^{-2M} \delta(E - \tilde{\Delta}), \quad (4.99)$$

где e^{-2M} — фактор Дебая—Валлера,

$$2M = \sum_x |U_x|^2 (2N_x + 1), \quad (4.100)$$

определяющий вероятность того, что в процессе поглощения света состояние матрицы не изменилось. По указанной причине линию поглощения на частоте $\tilde{\Delta}$ обычно называют бесфононной. С ростом температуры величина $2M$ возрастает (при температурах, больших дебаевской, M растет по линейному закону: $M = \sum_x \frac{|U_x|}{\hbar \omega_x} k_B T$), так что интенсивность бесфононной линии па-

дает. Если же имеет место случай сильной электрон-фононной связи (велики коэффициенты $|U_x|^2$), то бесфононная линия отсутствует в спектрах примеси даже при сколь угодно низких температурах (при этом $e^{-2M} \ll 1$).

Наряду с бесфононной линией в спектрах примеси всегда присутствуют полосы (так называемые фононные крылья), отвечающие электронным переходам, которые сопровождаются рождением или уничтожением того или иного числа фононов решетки.

При слабой электрон-фононной связи форма соответствующего фононного крыла может быть получена из (4.98) путем разложения подынтегрального выражения в ряд по степеням $g(t)$. При этом интенсивность поглощения, сопровождающегося, например, рождением или уничтожением одного фонона x ($E = \tilde{\Delta} \pm \hbar \omega_x$), определяется, если учесть (4.98а), функцией

$$G_1^+(E) = \frac{1}{\hbar} |U_x|^2 \rho \left(\left| \frac{E - \tilde{\Delta}}{\hbar} \right| \right) \begin{cases} N_x + 1, & \text{если } E > \tilde{\Delta}, \\ N_x, & \text{если } E < \tilde{\Delta}, \end{cases}$$

где $\rho(\omega)$ — плотность фононов с частотой ω , черта над величиной $|U_x|^2$ означает ее усреднение по всем фононам с частотой $\omega_x = \frac{1}{\hbar} |E - \tilde{\Delta}|$. Из этого соотношения следует, что измерение примесного поглощения в области фононного крыла может быть использовано для нахождения так называемой приведенной плотности частот фононов, равной $|U_x|^2 \rho(\omega)$. В органических

кристаллах такого рода измерения проведены Р. И. Персоновым и его сотрудниками [181]. Им же были выполнены исследования различных механизмов уширения бесфононных линий.

Из соотношения (4.99) следует, что в рассмотренной выше модели центра ширина бесфононной линии равна нулю. Конечная ширина бесфононных линий, наблюдаемая экспериментально ($\Gamma < 1 \text{ см}^{-1}$), обусловлена как конечным временем жизни примесного возбуждения (радиационная ширина, безызлучательные процессы в примеси и т. д.), так и вкладом тех процессов, к которым приводят квадратичные по b_x^+ , b_x слагаемые электрон-фононного взаимодействия. При учете упомянутых выше ширин (см. [179]) форма бесфононной линии оказывается лоренцевой:

$$x_0(E) = C |\mathbf{p}^{01}|^2 \tilde{\Delta} e^{-2M} \frac{\frac{1}{\pi} \Gamma}{(E - \tilde{\Delta})^2 + \Gamma^2},$$

где Γ — суммарная ширина бесфононной линии *).

Энергия бесфононного перехода $\tilde{\Delta}$ может у разных примесных молекул из-за различия значений внутрикристаллического поля, вообще говоря, отличаться. При этом появляется так называемое неоднородное уширение спектральных линий. При наличии неоднородного уширения экспериментально наблюдаемая форма бесфононной линии не является лоренцевой и зависит от случайного распределения уровней возбуждения в молекулах примеси. Если это распределение гауссово, то экспериментально наблюдаемая форма линии является сверткой гауссиана с лоренцианом. Это обстоятельство использовалось Р. И. Персоновым и его сотрудниками [180] для определения однородной и неоднородной ширин бесфононных линий и экспериментального изучения зависимости однородной ширины от температуры.

В тех кристаллах, где неоднородное уширение достаточно велико, наложение фононных крыльев, отвечающих вкладу разных центров, приводит как в люминесценции, так и в поглощении к появлению широких и бесструктурных спектров. Если в этих условиях воспользоваться достаточно монохроматическим возбуждающим светом (например, светом лазера), частота которого лежит в области частот бесфононных линий перехода в примеси, то, как показано в [182], неоднородное уширение снимается, а в спектре люминесценции возникает линейчатый спектр (эффект Персонова). При наличии значительного неоднородного уширения возникает также ряд интересных особенностей переноса энергии по молекулам примеси. О них речь пойдет в § 9 гл. V.

*) Теории ширины бесфононной линии посвящена также работа [416].

Сейчас же продолжим обсуждение формы спектров примесного поглощения.

В случае, когда электрон-фононная связь является сильной, основной вклад в интеграл (4.98) (для E в области максимума поглощения) вносят малые t . При этом функция $G(E)$ может быть найдена с помощью разложения $g(t)$ в ряд по степеням t ($t \ll \Omega_D$, Ω_D — дебаевская частота):

$$g(t) = iAt/\hbar - 4Bt^2/\hbar^2 + \dots, \quad (4.101)$$

где величина A уже была определена ранее (см. (4.98) и ниже) и

$$B = 2 \sum_x |U_x|^2 (2N_x + 1) \hbar^2 \omega_x^2. \quad (4.102)$$

Если в соотношении (4.101) ограничиться только выписанными членами разложения (это обосновано, если величина $B \gg \hbar^2 \omega_D^2$) и подставить это соотношение в (4.98), вычисление интеграла приводит к следующему результату:

$$G(E) = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\pi}{B}} e^{-\frac{(E-\tilde{\Delta}-A)^2}{B}}. \quad (4.103)$$

Возвращаясь к соотношению (4.96), приходим к выводу, что в случае сильной электрон-фононной связи форма полосы поглощения гауссова с максимумом при $E_{\max} = \tilde{\Delta} + A$ и полушириной $\Delta\omega = \frac{2}{\hbar} \sqrt{B \ln 2}$. При температурах, больших дебаевской, величина B с ростом температуры, как это следует из (4.102), возрастает по линейному закону. При этом полуширина полосы поглощения $\Delta\omega \sim \sqrt{T}$.

Сопоставление теории поглощения света примесями с экспериментом выполнено в целом ряде обзоров и монографий (например, [179, 183, 415]). Поэтому, ограничиваясь сделанными выше замечаниями, обсудим, следуя [89], вопрос о том, каким образом неучтенное выше резонансное взаимодействие примеси с окружением может повлиять на форму ее оптических спектров.

Ясно, что обсуждаемый здесь эффект уширения может оказаться заметным только в том случае, когда электрон-фононное взаимодействие в самой примеси является слабым. Полагая сначала это взаимодействие вообще отсутствующим, определим уширение линии примеси, обусловленное только ее резонансным взаимодействием с матрицей*). Допустим, что речь идет о примеси внедрения. В этом случае, как это было показано в § 7 гл. IV, энергия перехода E_0 при учете взаимодействия примеси

*) Для молекул, внедренных в металлическую матрицу, этот механизм уширения рассмотрен в [419, 420].

с окружением определяется уравнением (4.81). Однако это уравнение было получено без учета экситон-фононного взаимодействия. Если учесть это взаимодействие, то уравнение для энергии E_0 может быть записано в следующем виде:

$$E^2 - \tilde{\Delta}^2 - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mu} \frac{|A_{\mu}^p(\mathbf{k})|^2}{E - E_{\mu}^2(\mathbf{k}) + 2E_{\mu}(\mathbf{k})M_{\mu}(\mathbf{k})} = 0, \quad (4.104)$$

где $M_{\mu}(\mathbf{k})$ — массовый оператор, определяющий изменение энергии экситона под влиянием экситон-фононного взаимодействия. Существенно, что массовый оператор является комплексным. Поэтому и корень уравнения (4.104), определяющий энергию возбуждения примеси, также становится комплексным $E_0 \rightarrow E_0 + i\Gamma$, причем, как это следует из (4.104) при $\Gamma \ll E_0$:

$$\Gamma = \frac{1}{2E_0} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mu} \frac{2E_{\mu}(\mathbf{k}) |A_{\mu}^p(\mathbf{k})|^2 \operatorname{Im} M_{\mu}(\mathbf{k})}{[E_0^2 - E_{\mu}^2(\mathbf{k}) + 2E_{\mu}(\mathbf{k}) \operatorname{Re} M_{\mu}(\mathbf{k})]}. \quad (4.105)$$

С целью упростить оценки будем считать, что в (4.105) основной вклад вносит одна какая-либо зона μ , однако расстояние примесного уровня до этой зоны значительно превышает ее ширину. Кроме того, будем считать, что обусловленный экситон-фононным взаимодействием сдвиг экситонного терма мал по сравнению с величиной $|E_0 - E_{\mu}|$. При сделанных допущениях соотношение (4.105) упрощается, если также принять во внимание, что (см. § 7)

$$|A_{\mu}^p(\mathbf{k})|^2 = 4E_{\mu} \tilde{\Delta} \left| \sum_{\mathbf{n}} M_{\mathbf{p}, \mathbf{n}}^{1\mu} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} \right|^2, \\ M_{\mathbf{p}, \mathbf{n}\alpha}^{1\mu} = \sum_j M_{\mathbf{p}, \mathbf{n}\alpha}^{1j} a_{\alpha}^{\mu}(j, \mathbf{k}),$$

и принимает вид

$$\Gamma = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\left| \sum_{\mathbf{n}} M_{\mathbf{p}, \mathbf{n}}^{1\mu} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} \right|^2}{(E_0 - E_{\mu})^2} \operatorname{Im} M_{\mu}(E_0, \mathbf{k}). \quad (4.106)$$

Попробуем установить связь этого выражения с мнимой частью диэлектрической проницаемости. При неучёте анизотропии в рассматриваемой области частот мнимая часть диэлектрической проницаемости кристалла (см., например, [116], гл. IV) определяется соотношением

$$\varepsilon''(E, \mathbf{k}) = \frac{4\pi}{a^3} \frac{|\mathbf{P}^{0\mu}|^2}{(E - E_{\mu})^2} \operatorname{Im} M_{\mu}(E, \mathbf{k}), \quad (4.107)$$

где a^3 — объем элементарной ячейки. Это соотношение имеет смысл лишь для больших длин волн, т. е. при $k \ll 1/a$, тогда

как в (4.106) основной вклад вносят большие $k \sim 1/a$. Поэтому, строго говоря, в средах с пространственной дисперсией соотношение (4.106) не может быть выражено через макроскопическую характеристику среды, какой является ее диэлектрическая проницаемость. Если, однако, допустить, что $\text{Im } M_{\mu}^{\nu}(E, \mathbf{k})$ в рассматриваемой области спектра не зависит от \mathbf{k} , т. е. что для любых \mathbf{k} $\text{Im } M_{\mu}^{\nu}(E, \mathbf{k}) \approx \text{Im } M_{\mu}^{\nu}(E, 0)$, то

$$\Gamma = \frac{\text{Im } M_{\mu}^{\nu}(E, 0)}{(E_0 - E_{\mu})^2} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \left| \sum_{\mathbf{n}} M_{\text{pn}}^{1\mu} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} \right|^2$$

и

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \left| \sum_{\mathbf{n}} M_{\text{pn}}^{1\mu} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} \right|^2 = \sum_{\mathbf{n}} |M_{\text{pn}}^{1\mu}|^2. \quad (4.107a)$$

Принимая во внимание (4.107), получаем связь

$$\Gamma = \frac{a^3}{4\pi} \frac{\sum_{\mathbf{n}} |M_{\text{pn}}^{1\mu}|^2}{|\mathbf{P}^{0\mu}|} \varepsilon''(E_0, 0).$$

Так как величина $M_{\text{pn}}^{1\mu}$ убывает как куб расстояния между молекулой примеси и ячейкой \mathbf{n} , основной вклад в (4.107a) вносят ближайшие к примеси соседи. Поэтому

$$\sum_{\mathbf{n}} |M_{\text{pn}}^{1\mu}|^2 \approx |\mathbf{p}^{01}|^2 |\mathbf{P}^{0\mu}|^2 \frac{z}{a^3},$$

где z — число соседей у примеси. Таким образом,

$$\Gamma \approx \frac{z}{4\pi a^3} |\mathbf{p}^{01}|^2 \varepsilon''(E_0, 0)$$

и по порядку величины совпадает с результатом макроскопического расчета. Оценки значений величины Γ в рамках макроскопического подхода были выполнены в гл. II. В связи с этим здесь обратим лишь внимание на возможность сильной температурной зависимости величины Γ . Именно, в тех случаях, когда уровень примеси лежит в области спектра матрицы, где выполняется правило Урбаха *), т. е. где показатель поглощения среды

$$\chi(\omega) = \chi_0 \exp \frac{\sigma(\hbar\omega - E_{\mu})}{k_{\text{B}} T}$$

(σ и χ_0 — постоянные, T — температуры среды, k_{B} — постоянная Больцмана), и так как $\varepsilon'' = 2n\chi$ (n — показатель преломле-

*) Теории этого правила посвящены работы [407a, 428]. Там же можно найти ссылки и на более ранние публикации. Обзор экспериментов см. в [407б].

ния), для величины Γ также получаем экспоненциальную зависимость от температуры:

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp \frac{\sigma(E_0 - E_\mu)}{k_B T}.$$

Разумеется, зависимость указанного вида может быть замечена для бесфононной линии лишь в случае, когда рассматриваемый механизм уширения является основным.

Хотя выше предполагалось, что уровень возбуждения примеси расположен вне экситонных зон матрицы, обсуждаемый эффект уширения оказался фактически возможным лишь благодаря тому, что в матрице под влиянием экситон-фононного взаимодействия в плотности экситонных состояний появляется «хвост». Так как плотность состояний $\rho(E)$ пропорциональна мнимой части функции Грина экситона, а последняя в свою очередь пропорциональна мнимой части массового оператора $\text{Im } M_\mu(E, k)$, действительно приходим к выводу, что (см., например, (4.106)) величина $\Gamma \sim \rho(E_0)$. В то же время наличие в кристалле близких или совпадающих по энергии состояний требует, вообще говоря, также учета их конфигурационного взаимодействия. В случае $|E_0 - E_\mu| \gg M_\mu$ этот эффект мал, так что матрица выступает в качестве диссипативной подсистемы, взаимодействие с которой приводит главным образом к уширению линий примесного поглощения. Однако для высоковозбужденных состояний примеси, энергии которых оказываются внутри какой-либо экситонной зоны матрицы либо попадают в область спектра, отвечающую возбуждению в матрице, например, диссоциированной электрон-дырочной пары, конфигурационное взаимодействие состояний оказывается важным. Как было показано Фано [184], это взаимодействие для подсистемы с дискретным (в нашем случае это примесь; этот случай рассмотрен в [185a]) и непрерывным (матрица) спектрами влияет на форму полос поглощения, приводя к так называемым антирезонансам, а также существенно изменяя, в некоторых случаях, характер диссипации примесных возбуждений. Полученные в [184] результаты оказываются полезными также при обсуждении экситонных спектров поглощения в чистых кристаллах (см. [185b]; там речь идет об экситонном поглощении, которое «накладывается» на поглощение, обусловленное зона-зонами переходами), а также при рассмотрении механизмов экситон-экситонных столкновений (гл. VI).

Используя обозначения Фано, будем считать, что φ и ψ_E — приближенные волновые функции системы с гамильтонианом \hat{H} , отвечающие соответственно ее дискретному состоянию и состояниям с непрерывным спектром (волновая функция φ , например, может соответствовать состоянию кристалла с возбужденной при-

месью без учета ее взаимодействия с матрицей и т. д.). На волновых функциях φ и φ_E матрица \hat{H} не является диагональной, так что

$$\begin{aligned} (\varphi | \varphi) &= 1, & (\varphi | \hat{H} | \varphi) &\equiv E_\varphi, \\ (\psi_{E'} | \hat{H} | \varphi) &\equiv V_{E'}, & (\psi_{E'} | \hat{H} | \psi_{E'}) &= E' \delta(E' - E''). \end{aligned}$$

Для диагонализации матрицы \hat{H} следует учесть конфигурационное взаимодействие, т. е. от функций φ и ψ_E перейти к их линейной комбинации

$$\Psi_E = a(E) \varphi + \int dE' b_{E'}(E) \psi_{E'},$$

где коэффициенты $a(E)$ и $b_{E'}(E)$ определяются, очевидно, из системы уравнений

$$E_\varphi a + \int dE' V_{E'}^* b_{E'} = E a \quad (4.108a)$$

и

$$V_{E'} a + E' b_{E'} = E b_{E'}. \quad (4.108б)$$

Решение уравнения (4.108б) имеет вид

$$b_{E'} = \left[\frac{\infty}{E - E'} + z(E) \delta(E - E') \right] V_{E'} a. \quad (4.108в)$$

Подставляя это соотношение в (4.108a), находим, что

$$z(E) = \frac{E - E_\varphi - F(E)}{|V_E|^2},$$

где $F(E) = \int dE' \frac{|V_{E'}|^2}{E - E'}$. Выражение для $a(E)$ определяется из условия нормировки для непрерывного спектра

$$(\Psi_E | \Psi_E) = \delta(\bar{E} - E).$$

Можно показать [184], что

$$a(E) = \frac{|V_E|^2}{(E - \bar{E}_\varphi)^2 + \pi^2 |V_E|^4}, \quad (4.108г)$$

где $\bar{E}_\varphi = E_\varphi + F(E)$. Из этого соотношения следует, что под влиянием конфигурационного взаимодействия состояние дискретного спектра φ частично «растворяется» в непрерывном спектре с шириной размытия $\Gamma = 2\pi |V_E|^2$. Иными словами, благодаря конфигурационному взаимодействию у дискретного состояния φ появляется конечное время жизни $\tau \approx \hbar / 2\pi |V_E|^2$, которое, конечно, совершенно не связано с наличием каких-либо процессов диссипации энергии.

Знание функций $a(E)$ и $b_{E'}(E)$ (см. (4.108в)) позволяет рассмотреть влияние гибридизации состояний φ и $\psi_{E'}$ на спектры примес-

ного поглощения. Вычисление матричных элементов оператора электрического дипольного момента перехода из основного состояния

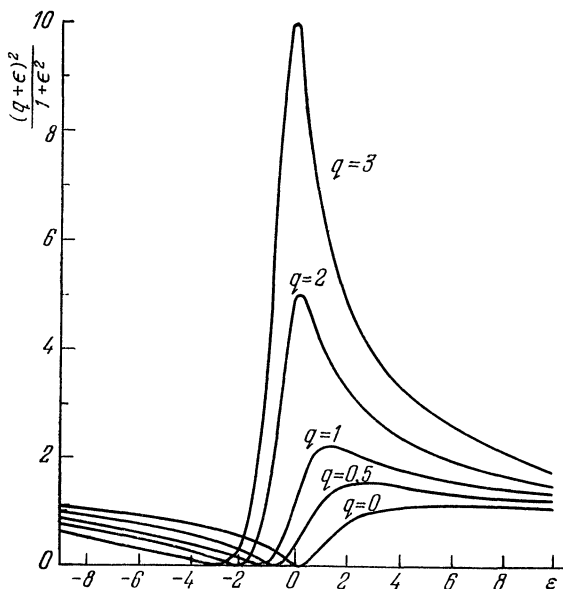


Рис. 4.2. Зависимость интенсивности поглощения от энергии фотона в области антирезонанса для разных значений параметра.

кристалла в состоянии Ψ_E приводит к следующему результату (вывод см. в [184]):

$$f(\varepsilon, q) \equiv \frac{|\langle \Psi_E | \hat{p} | 0 \rangle|^2}{|\langle \psi_E | \hat{p} | 0 \rangle|^2} = \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2} = f(-\varepsilon, -q), \quad (4.109)$$

где

$$\varepsilon = [E - E_\varphi - F(E)]^{1/2} \Gamma, \quad q = \frac{(\Phi | \hat{p} | 0)}{\pi V_E^* (\psi_E | \hat{p} | 0)}, \quad (4.109a)$$

$$\Phi(E) = \varphi + \int \frac{V_{E'} \psi_{E'}}{E - E'} dE'.$$

Соотношение (4.109) определяет отношение квадратов матричных элементов дипольного момента (т. е. практически отношение соответствующих сил осциллятора), найденных при учете дискретного состояния (в нашем случае при наличии примеси) и без него. Фигурирующий в этом соотношении параметр q в области резонанса (при $|\varepsilon| \sim 1$) приближенно может считаться независимым от E . Следовательно, учет конфигурационного взаимодействия дискретного состояния с состояниями континуума

приводит при $\epsilon = -q$ к провалу интенсивности поглощения, обращающая величину $f(\epsilon, q)$ в нуль (антирезонанс; см. рис. 4.2). Если $q > 0$, то это обращение имеет место при $E < \bar{E}_\varphi$. Если же $q < 0$, то при $E > \bar{E}_\varphi$.

Величина q^2 определяется отношением интенсивностей оптического перехода в модифицированное состояние дискретного спектра Φ и в невозмущенное состояние непрерывного спектра ψ_{ν} . Знак величины q может быть определен из вида спектра. При оценке величины q и Γ следует иметь в виду, что неучтенные выше процессы диссипации (например, экситон-фононное взаимодействие), если они не слишком интенсивны, сохраняют характерный вид кривых поглощения с антирезонансом, однако ликвидируют обращение в нуль интенсивности поглощения. Пример анализа такого рода ситуации содержится в [185a] (см. также [184]). Там же обсуждаются некоторые обобщения формулы (4.109).

§ 10. Вероятность переноса энергии электронного возбуждения от донора к акцептору и роль корреляций смещений атомов, их окружающих. Горячий перенос

Колебания молекул в гл. I (при выводе соотношения для вероятности переноса энергии возбуждения от донора к акцептору) принимались во внимание и это нашло свое выражение в том, что для данного электронного молекулярного терма производилось усреднение по возможным колебательным состояниям примесного центра (донора или акцептора). При этом предполагалось, что вероятности распределения по этим состояниям для разных центров являются независимыми, и поэтому использовалось мультипликативное приближение. Однако уже из чисто качественных соображений ясно, что такое приближение может быть оправдано лишь для достаточно удаленных друг от друга молекул примеси. В противном случае смещения ядер в примесных молекулах могут быть сильно скоррелированными подобно тому, как это имеет место, вообще говоря, для смещений ядер в одном и том же примесном центре, и должны поэтому описываться одним законом распределения вероятностей заполнения по колебательным состояниям, а не двумя независимыми законами.

В этом параграфе, следуя [186] и [187], обсудим затронутый выше вопрос более детально, для чего используем следующий модельный гамильтониан:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \epsilon_0 + \Delta_p B_p^+ B_p + \Delta_q B_q^+ B_q + M_{pq}^{o\phi} (B_p^+ B_q + B_p B_q^+) + \\ & + \sum_x \hbar \omega_x b_x^+ b_x + B_p^+ B_p \sum_x \hbar \omega_x (U_x^*(p) b_x + U_x(p) b_x^+) + \\ & + B_q^+ B_q \sum_x \hbar \omega_x (U_x^*(q) b_x + U_x(q) b_x^+). \end{aligned} \quad (4.110)$$

В этом гамильтониане *) учтено взаимодействие примесных молекул p и q как друг с другом, так и с колебаниями решетки (b_x^+ , b_x^- — операторы рождения и уничтожения фонона x). Влияние матрицы на резонансное взаимодействие молекул p и q учтено посредством использования величины M^{*q} (см., например, § 7 этой главы). В (4.110) при записи взаимодействия с фононами используется линейное по смещениям приближение, однако линейные по b_x^- и b_x^+ слагаемые, пропорциональные оператору $(B_p^+ B_q + B_q^+ B_p)$ ($b_x + b_x^+$), тем не менее опущены, что может быть оправдано только при достаточно слабом резонансном взаимодействии (большие расстояния между молекулами примеси или малые силы осцилляторов). Фигурирующие в (4.110) величины $U_x(p)$ или $U_x(q)$ имеют простой физический смысл. Легко убедиться, что они равны половине выраженного в амплитудах нулевых колебаний смещения равновесного положения осциллятора нормальных колебаний x , возникающего при возбуждении p или q молекулы.

В гамильтониане (4.110) удобно перейти к новому представлению с помощью унитарного преобразования (см. также § 2 гл. IV)

$$\tilde{H} = e^{\hat{S}} \hat{H} e^{-\hat{S}},$$

где

$$\begin{aligned} \hat{S} &= B_p^+ B_p \hat{S}_p + B_q^+ B_q \hat{S}_q, \\ \hat{S}_p &= \sum_x [b_x^+ U_x(p) - b_x U_x^*(p)] \end{aligned}$$

и аналогично для \hat{S}_q . В этом случае преобразованный гамильтониан может быть записан в виде

$$\tilde{H} = \hat{H}_0 + \hat{M}_{pq} - B_p^+ B_p B_q^+ B_q \sum_x \hbar \omega_x \operatorname{Re}(U_x^*(p) U_x(q)), \quad (4.111)$$

где

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \left(\Delta_p - \sum_x \hbar \omega_x |U_x(p)|^2 \right) \tilde{B}_p^+ \tilde{B}_p + \sum_x \hbar \omega_x b_x^+ b_x + \\ &+ \left(\Delta_q - \sum_x \hbar \omega_x |U_x(q)|^2 \right) \tilde{B}_q^+ B_q, \end{aligned} \quad (4.111a)$$

$$\hat{M}_{pq} = M_{pq}^* \tilde{B}_p^+ \tilde{B}_q + \text{э. с.},$$

$$\tilde{B}_p^+ = \exp(\hat{S}_p) B_p^+, \quad \tilde{B}_p = B_p \exp(-\hat{S}_p). \quad (4.111b)$$

Если в (4.111) отбросить оператор \hat{M}_{pq} , то, как это следует из вида оператора \hat{H}_0 , в новом представлении, например, оператор

*) Если энергии возбуждений в молекулах p и q не равны ($\Delta_p \neq \Delta_q$), то процесс переноса называют нерезонансным.

\tilde{B}_p^+ приводит к рождению стационарного возбужденного состояния на молекуле p не с энергией Δ_p (т. е. не с энергией «голого» возбуждения), а с энергией $\Delta_p - E_p$, где $E_p = \sum_x \hbar\omega_x |u_x(p)|^2$ — энергия деформации решетки, возникающая при переходе молекулы p в возбужденное состояние. Следовательно, в новом представлении оператор \tilde{B}_p^+ порождает не только электронное возбуждение, но и вызываемую этим возбуждением локальную деформацию решетки и, таким образом, является аналогом оператора рождения экситона в случае сильной экситон-фононной связи (см. § 2 гл. IV). Третье слагаемое в (4.111) описывает взаимодействие друг с другом возбуждений примесных молекул p и q , если таковые существуют одновременно, возникающее благодаря полю фононов, с которым, в соответствии с (4.110), эти возбуждения взаимодействуют. Однако при вычислении вероятности переноса возбуждения от молекулы p к невозбужденной молекуле q это взаимодействие не проявляется. Рассматривая фигурирующий в (4.111) оператор \hat{M}_{pq} в качестве возмущения, находим, что в первом порядке нестационарной теории возмущений искомая вероятность $W_{p \rightarrow q}$ равна

$$W_{p \rightarrow q} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{l, l'} \rho(E_l) \langle l | \hat{M}_{pq} | l' \rangle \langle l' | \hat{M}_{pq} | l \rangle \delta(E_l - E_{l'}), \quad (4.112)$$

где $\rho(E_l)$ — диагональная матрица плотности, $|l\rangle$ — вектор состояния, отвечающий гамильтониану \hat{H}_0 .

Выражение (4.112) удобно записать в виде

$$W_{p \rightarrow q} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \hat{M}_{pq}(t) \hat{M}_{qp}(0) \rangle,$$

где знак $\langle \rangle$ отвечает усреднению с матрицей плотности $\rho(\hat{H}_0)$ и где

$$\hat{M}_{pq}(t) = \exp(i\hat{H}_0 t/\hbar) \hat{M}_{pq} \exp(-i\hat{H}_0 t/\hbar).$$

Принимая во внимание (4.111б), находим, что

$$W_{p \rightarrow q} = \frac{|M_{pq}^{\text{эф}}|^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\Delta t/\hbar} \langle e^{\delta_p(t)} e^{-\delta_q(t)} e^{\delta_q(0)} e^{-\delta_p(0)} \rangle, \quad (4.113)$$

где величина Δ , равная изменению энергии системы при переходе возбуждения от молекулы p к молекуле q , определяется соотношением

$$\Delta = \Delta_p - \Delta_q - \sum_x \hbar\omega_x \{ |U_x(q)|^2 - |U_x(p)|^2 \}. \quad (4.113a)$$

Интегралы вида (4.113) встречаются в теории подвижности поляронов малого радиуса [156]. В связи с этим мы не будем останавливаться на подробностях процедуры их вычисления, а приведем лишь окончательный результат. Как показано в [186, 187], выражение для $W_{p \rightarrow q}$ можно также представить в виде

$$W_{p \rightarrow q} = \frac{|M_{pq}^{\Delta\phi}|^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\Delta t/\hbar + g_1(t)} dt, \quad (4.114)$$

где

$$g_1(t) = \sum_x |U_x(p) - U_x(q)|^2 [(N_x + 1)e^{-i\omega_x t} + N_x e^{i\omega_x t} - 2N_x - 1]. \quad (4.114a)$$

Здесь $N_x = [\exp(\hbar\omega_x/kT) - 1]^{-1}$ — равновесное значение числа фононов сорта x .

Выражения вида (4.114) фигурируют также в теории поглощения и люминесценции света локальным центром (см. предыдущий параграф). Именно, нормированные к единице спектры поглощения $G^+(E)$ и люминесценции $G^-(E)$ для молекулы q при отсутствии молекулы p определяются выражением

$$G_q^{\pm}(E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left[\frac{i(E - \bar{\Delta}_q)t}{\hbar} + g_q(\pm t)\right], \quad (4.115)$$

где

$$g_q(t) = \sum_x |U_x(q)|^2 [(N_x + 1)e^{-i\omega_x t} + N_x e^{i\omega_x t} - (2N_x + 1)].$$

Аналогичные выражения имеют место и для молекулы p .

Поэтому фигурирующий в формуле Ферстера интеграл перекрытия спектров испускания и поглощения молекул донора и акцептора определяется выражением

$$\begin{aligned} \int dEG_q^+(E) G_p^-(E) &= \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\frac{i(\bar{\Delta}_p - \bar{\Delta}_q)t}{\hbar} + g_p(t) + g_q(t)\right] dt. \end{aligned} \quad (4.116)$$

Сопоставляя соотношение (4.114) и соотношение (4.116), приходим к выводу, что величина $W_{p \rightarrow q}$ (4.114) может быть выражена через интеграл перекрытия

$$W_{p \rightarrow q} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{pq}^{\Delta\phi}|^2 \int dEG_q^+(E) G_p^-(E)$$

лишь в том случае, если в выражении для $g_1(t)$, фигурирующем в формуле (4.114), пренебречь пропорциональным произведению

$U_x(p) U_x^*(q)$ слагаемым. Для того чтобы выяснить роль этого, зависящего от расстояния между молекулами p и q , слагаемого, вернемся к выражению (4.114) и произведем его вычисление*) для так называемого случая сильной связи, когда в интеграл (4.114) основной вклад вносят малые $t \ll \omega_D^{-1}$ (ω_D — дебаевская частота). Величина $g_1(t)$ может быть при этом заменена ее разложением по t с точностью до квадратичных членов включительно, что обосновано (см. [179]), если определяемая ниже величина $B \gg \hbar^2 \omega_D^2$. В указанном приближении

$$W_{p \rightarrow q} = \frac{2}{\hbar} |M_{pq}^{\text{эф}}|^2 \sqrt{\frac{\pi}{B}} \exp\left[-\frac{(\Delta_p - \Delta_q - A)^2}{B}\right], \quad (4.117)$$

где

$$B = 2 \sum_x \hbar^2 \omega_x^2 |U_x(p) - U_x(q)|^2 (2N_x + 1),$$

$$A = \sum_x \hbar \omega_x (|U_x(p) - U_x(q)|^2 - |U_x(q)|^2 + |U_x(p)|^2).$$

В рамках обсуждаемой модели соотношение (4.117) определяет влияние колебаний ядер на вероятность переноса энергии между молекулами p и q . Роль корреляций смещений в этом соотношении определяется вкладом в (4.117) величин

$$\delta B = 4 \sum_x \hbar^2 \omega_x^2 U_x(p) U_x^*(q) (2N_x + 1),$$

$$\delta A = 2 \sum_x \hbar \omega_x U_x(p) U_x^*(q).$$

Так как $U_x(p) = |U_x(p)| e^{i\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}}$, с ростом $|\mathbf{p} - \mathbf{q}|$ величины δA и δB убывают как фурье-компоненты указанных выше функций от \mathbf{x} . Характер убывания в этом случае, как подчеркивалось, зависит от аналитических свойств функций и, вообще говоря, является степенным. Детальное исследование зависимостей δA и δB от $|\mathbf{p} - \mathbf{q}|$ может быть выполнено только для какой-либо конкретной модели примесных молекул. Однако уже из чисто качественных соображений ясно, что характерная длина, фигурирующая в этих зависимостях, должна быть порядка постоянной решетки a , так что, по-видимому, обсуждавшийся эффект корреляций смещений несуществен для расстояний $|\mathbf{p} - \mathbf{q}| \gg a$, что выполняется во многих случаях при изучении переноса энергии электронного возбуждения от донора к акцептору (согласно [186] величины δA и δB при больших $R \gg a$ убывают как $1/R^2$).

В заключение отметим здесь еще одно допущение, которое обычно используется в теории резонансного переноса энергии между молекулами примеси. Чтобы уяснить его смысл, доста-

*) Результат расчета $W_{p \rightarrow q}$, отвечающий случаю слабой электрон-фононной связи, приведен в § 6 гл. V (см. соотношения (5.57), (5.58)).

точно вспомнить, что при выводе формулы Ферстера система ядер в начальном состоянии (донор — в возбужденном электронном состоянии, акцептор — в основном) предполагалась находящейся в термодинамическом равновесии с решеткой. В то же время возможны, вообще говоря, такие ситуации, когда некоторая доля актов передачи энергии акцептору идет до окончания колебательной релаксации в доноре, т. е., как иногда говорят, в «горячем» состоянии донора.

Характерное время колебательной релаксации обычно очень мало ($\tau_{rel} \sim 10^{-12} - 10^{-13}$ сек), вследствие чего подавляющую часть времени (т. е. время порядка времени затухания люминесценции $\tau \sim 10^{-9}$ сек или еще большее) донор находится в равновесном колебательном состоянии. Если, однако, электронно-колебательная энергия донора в этом состоянии мала по сравнению с энергией возбуждения акцептора, то практически перенос энергии после окончания колебательной релаксации прекращается. Именно в этих условиях может оказаться существенным перенос, идущий до окончания колебательной релаксации — «горячий» перенос*). Его теории посвящены работы Декстера [395а], а также В. В. Хижнякова и И. Ю. Техвера [395б].

Мы не будем здесь излагать теорию «горячего» переноса, а ограничимся в основном лишь обсуждением метода рассмотрения и некоторых результатов.

Для построения теории, позволяющей оценить роль передачи энергии в «горячем» состоянии, необходимо исследовать эволюцию системы донор — акцептор, начиная с момента времени, когда в системе распространяется фотон возбуждающего света, а донор-акцепторная пара находится в основном состоянии. Возможность такого исследования дает, как известно, метод матрицы плотности (см., например, [396]), позволяющий проследить также и эволюцию спектра вторичного свечения во времени. Если, однако, не интересоваться эволюцией спектра, то полная вероятность того, что под действием возбуждения фотоном частоты ω будет испущен фотон с частотой ω' , может быть найдена на основе известной формулы теории возмущений во втором порядке по взаимодействию света с веществом.

В работах [395] было показано, что полная вероятность процесса передачи акцептору энергии от донора, наряду с фигурирующим в теории Ферстера интегралом перекрытия равновесного спектра люминесценции донора и спектра поглощения акцептора,

*) Отметим, что, вообще говоря, возбужденное электронное состояние может характеризоваться целым набором квантовых чисел (выбранное состояние, спин и т. д.) и, следовательно, также и набором времен релаксации. Среди них время колебательной релаксации является самым коротким, и именно с этим процессом разумно связывать представления о «горячем» переносе и «горячей» люминесценции (см. ниже и [396]).

содержит также интеграл перекрытия спектра поглощения акцептора с суммарным спектром [неравновесного вторичного свечения донора. Сюда входят, наряду с резонансным релеевским и комбинационным рассеянием, также и идущее при малых временах t , $\tau > t \geq \tau_{rel}$, свечение донора, обусловленное переходами из возбужденных колебательных состояний верхнего электронного состояния, т. е. так называемая «горячая» люминесценция. В [396, 397] обсуждаются возможности разделения «горячей» люминесценции и резонансного рассеяния. Аналогичные вопросы возникают также и при разделении «горячего» переноса и прямых процессов поглощения света акцептором в присутствии донора.

Экспериментальные наблюдения «горячего» переноса нам не известны.

§ 11. Поляритоны, длинноволновый край экситонных полос поглощения и поляритонный механизм экситонной люминесценции

При рассмотрении спектра экситонов в § 1—3 использовался гамильтониан электронов и ядер кристалла, в котором, как подчеркивалось, не принималось во внимание так называемое запаздывающее взаимодействие между зарядами. Такой подход отвечает описанию взаимодействия между зарядами только с помощью кулоновских сил. Поскольку в действительности силы между зарядами не действуют мгновенно, а распространяются с конечной скоростью света, результаты теории, которая учитывает только кулоновское мгновенное взаимодействие (т. е. взаимодействие, найденное в предположении, что скорость света $c = \infty$), являются приближенными. С точки зрения квантовой электродинамики [403] кулоновское взаимодействие между зарядами обусловлено обменом виртуальными скалярными и продольными фотонами. Что же касается запаздывающего взаимодействия, то, согласно квантовой электродинамике, это взаимодействие возникает лишь при учете взаимодействия зарядов с поперечным электромагнитным полем и обусловлено учетом обмена между зарядами виртуальными поперечными фотонами.

В некоторых случаях запаздывающее взаимодействие существенно сказывается на форме спектра длинноволновых элементарных бозе-возбуждений (экситонов, фононов, магнонов). Элементарные возбуждения в соответствующей области спектра, найденные при учете запаздывания, принято называть поляритонами.

Для того чтобы пояснить «механизм» появления поляритонов, пренебрежем на время взаимодействием зарядов с полем поперечных фотонов. В этом приближении элементарными возбуждениями в кристалле являются кулоновские экситоны (т. е. экситоны, найденные при учете лишь кулоновского взаимодействия;

здесь мы не делаем различия между экситонами и оптическими фотонами) и поперечные фотоны.

При малых значениях волнового вектора энергия экситона

$$E_s(\mathbf{q}) = E_0 + \alpha_i q_i + \beta_{ik} q_i q_k + \dots, \quad (4.118)$$

где E_0 — предельное (т. е. при $\mathbf{q} \rightarrow 0$) значение энергии экситона, которое, как и величины α_i и β_{ik} , может зависеть от направления вектора \mathbf{q} .

Так как спектр поперечных фотонов имеет вид

$$E_{\text{фот}}(\mathbf{q}) = \hbar c |\mathbf{q}|,$$

то в пространстве волновых векторов ветви энергий экситонов и поперечных фотонов всегда пересекаются при $q \approx q_0 = E_0/\hbar c$ (для электронных экситонов $q_0 \approx 10^5 \text{ см}^{-1}$, для фононов $q_0 \approx 10^3 \text{ см}^{-1}$). В точке пересечения значения энергии и импульса экситона и фотона равны. Поэтому учет даже слабого взаимодействия между ними (т. е. учет запаздывающего взаимодействия) приводит к важным последствиям. Их анализу, однако, предположим одно замечание, касающееся роли взаимодействия электронов и поперечных фотонов для изолированного атома в пустоте. В этом случае, как известно (см., например, [403]), упомянутое взаимодействие приводит для линии испускания света к появлению радиационной ширины и к конечному времени жизни возбужденного состояния атома, так что электромагнитное поле поперечных фотонов выступает главным образом как диссипативная подсистема. Обусловленные же запаздывающим взаимодействием перенормировки спектра электронов (дающие вклад в так называемые релятивистские поправки к энергии) для валентных электронов, как правило, ничтожно малы и принимаются во внимание лишь в особых случаях.

Для экситонов и поперечных фотонов ситуация, вообще говоря, оказывается совершенно иной. Из-за того, что в идеальном безграничном кристалле в процессе экситон-фотонных превращений должен соблюдаться закон сохранения квазиимпульса, запаздывающее взаимодействие приводит лишь к перенормировке спектров элементарных возбуждений (рис. 4.3). Затухание элементарных возбуждений, т. е. затухание поляритонов, возникает только при учете экситон-фононного взаимодействия, при учете рассеяния экситонов на дефектах решетки или ее примесях при учете экситон-экситонных столкновений, а также при переходе к элементарным возбуждениям в ограниченных средах, где в той или иной мере восстанавливается и радиационная ширина *).

*) Тот же эффект имеет место в одномерных и двумерных средах (см. [117, 429—431]).

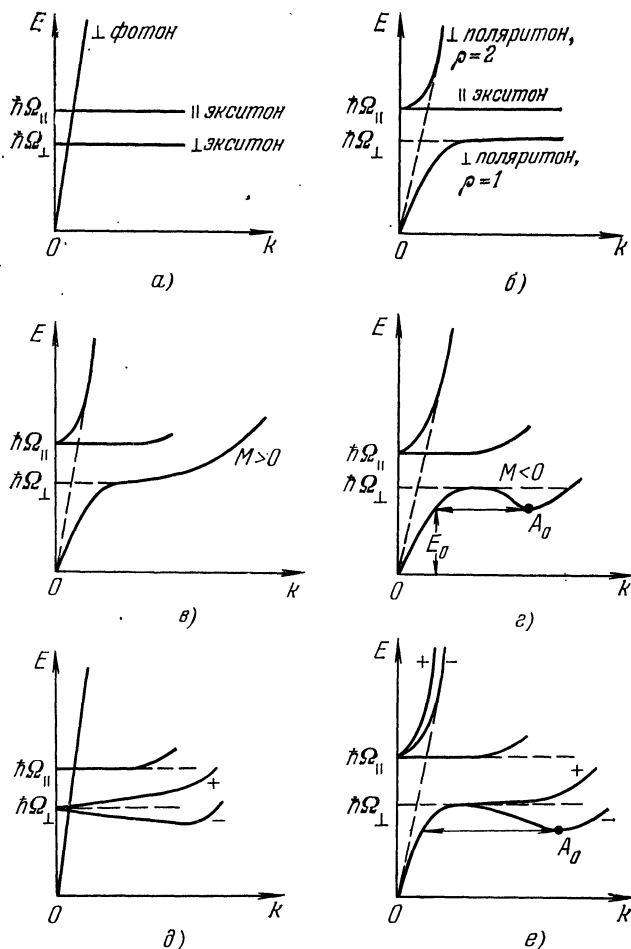


Рис. 4.3. Дисперсия энергии элементарных возбуждений в кристаллах кубической симметрии. а) Зависимость энергий элементарных возбуждений без учета запаздывания и пространственной дисперсии; б) то же, но с учетом запаздывания; в) зависимость энергий элементарных возбуждений при учете запаздывания и пространственной дисперсии, эффективная масса экситона $M > 0$; г) то же, но при $M < 0$, A_0 — точка минимума энергии в зоне ($E = E_0$). Фигуры а), б), в), г) соответствуют оптически неактивным кристаллам кубической симметрии. Значки \parallel и \perp означают продольную и поперечную поляризацию экситонов. Учет запаздывания не влияет на дисперсию продольных экситонов. д) Зависимость энергий элементарных возбуждений в оптически активном кристалле кубической симметрии без учета запаздывания, но с учетом пространственной дисперсии; е) то же, но с учетом запаздывания (\pm — правая или левая поляризации).

Спектр поляритонов, т. е. зависимость $\omega = \omega(\mathbf{q})$ в рамках классической теории дисперсии света для инфракрасной области спектра была впервые найдена в 1950 г. в работах К. Б. Толпыго [188] и Хуан Куны [189]. В упомянутых работах было показано, что обычный электростатический метод расчета частот колебаний решетки ионных кристаллов непригоден в тех случаях, когда речь идет о непродольных дипольных колебаниях с фазовой скоростью $v_p = E(\mathbf{q})/\hbar q$, большей скорости света в среде. В дальнейшем выяснилось, что этот вывод является справедливым также и для области спектра экситонов.

Последовательно квантовая теория поляритонов, пригодная как для области оптических фононов, так и экситонов произвольной природы, была развита в работах *) [190, 191] (изотропные среды) и [192] (кристаллы произвольной симметрии). Подробное изложение этой теории можно найти, например, в [117] (см. также [387]). Здесь подчеркнем лишь те ее результаты, которые оказываются важными при обсуждении особенностей длинноволнового края экситонных полос поглощения поляритонного механизма экситонной люминесценции и лучистого переноса энергии.

При использовании кулоновской калибровки векторного потенциала электромагнитного поля полный гамильтониан кристалла, включая и энергию электромагнитного поля, может быть представлен в виде

$$H = \hat{H}_{\text{coul}} + \hat{H}_{\perp} + \hat{H}_{\text{int}}, \quad (4.119)$$

где \hat{H}_{coul} — гамильтониан кристалла при неучете запаздывания, \hat{H}_{\perp} — гамильтониан поля поперечных фотонов, \hat{H}_{int} — оператор взаимодействия зарядов с поперечными фотонами. В экситонной области спектра оператор \hat{H}_{coul} может быть выражен в терминах бозе-операторов рождения и уничтожения кулоновских экситонов $B_{\mu}^{+}(\mathbf{k})$ и $B_{\mu}(\mathbf{k})$, где \mathbf{k} — волновой вектор экситона, μ — индекс экситонной зоны (здесь, ради простоты, мы не принимаем во внимание колебания решетки). Если пренебречь экситон-экситонным взаимодействием, то оператор \hat{H}_{coul} можно считать квадратичным относительно операторов B и B^{+} .

Оператор \hat{H}_{\perp} также квадратичен относительно операторов рождения и уничтожения поперечных фотонов $a_{\mathbf{k}j}^{+}$, $a_{\mathbf{k}j}$, где \mathbf{k} — волновой вектор фотона, а $j = 1, 2$ — индекс, отвечающий одной из двух поляризаций фотона. Если в операторе \hat{H}_{int} также сохранить только квадратичные относительно операторов B^{+} , B , a^{+} , a слагаемые, то с помощью линейного (u, v) -преобразования от операторов B^{+} , B ,

*) В работе [190] кулоновское взаимодействие было учтено не вполне точно (в приближении случайных фаз).

a^+ , a к новым бозе-операторам $\xi_p^+(\mathbf{k})$ и $\xi_p(\mathbf{k})$:

$$\begin{aligned} \xi_p(\mathbf{k}) &= \sum_{\mu} [u_{\mathbf{k}\mu}^*(\rho) B_{\mu}(\mathbf{k}) - v_{-\mathbf{k}\mu}(\rho) B_{\mu}^+(\mathbf{k})] + \\ &\quad + \sum_j [u_{\mathbf{k}j}^*(\rho) a_{\mathbf{k}j} - v_{-\mathbf{k}j}(\rho) a_{-\mathbf{k}j}^+], \\ B_{\mu}(\mathbf{k}) &= \sum_{\rho=1,2} [\xi_{\rho}(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}\mu}(\rho) + \xi_{\rho}^+(-\mathbf{k}) v_{-\mathbf{k}\mu}^*(\rho)], \\ a_{\mathbf{k}j} &= \sum_{\rho=1,2} [\xi_{\rho}(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}j}(\rho) + \xi_{\rho}^+(-\mathbf{k}) v_{-\mathbf{k}j}^*(\rho)], \end{aligned} \quad (4.120a)$$

где u , v — коэффициенты преобразования (их определение см. в [191, 192]), оператор \hat{H} (4.119) может быть приведен к диагональному виду

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}\rho} \mathcal{E}_{\rho}(\mathbf{k}) \xi_{\rho}^+(\mathbf{k}) \xi_{\rho}(\mathbf{k}), \quad (4.120б)$$

где $\mathcal{E}_{\rho}(\mathbf{k})$ — энергии новых элементарных возбуждений — поляритонов. Основные черты спектра поляритонов в негиротропных и гиротропных кристаллах кубической симметрии представлены на рис. 4.3.

Упомянутые выше приближения, использованные для нахождения спектра поляритонов, полностью эквивалентны тем, которые лежат в основе линейной кристаллооптики, использующей феноменологические уравнения Максвелла. В рамках этой теории свойства кристалла характеризуются тензором диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$, зависящего от частоты света ω и его волнового вектора. Как известно, тензор $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ определяет в плоской электромагнитной волне связь между вектором электрической индукции \mathbf{D} и напряженностью электрического поля \mathbf{E} :

$$D_i(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) E_j(\omega, \mathbf{k}). \quad (4.121)$$

В то же время, как это следует из уравнений Максвелла для плоских волн вида $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\omega, \mathbf{k}) \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)]$ при отсутствии внешних зарядов имеет место соотношение

$$D = \frac{c^2}{\omega^2} [k^2 \mathbf{E} - \mathbf{k}(\mathbf{k}\mathbf{E})]. \quad (4.122)$$

Подстановка соотношения (4.121) в (4.122) приводит к трем алгебраическим уравнениям относительно компонент $E_i(\omega, \mathbf{k})$, $i=1, 2, 3$. Из условия существования нетривиального решения у этой системы уравнений получаем

$$\text{Det} \left| \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) - k^2 \delta_{ij} + k_i k_j \right| = 0, \quad (4.123)$$

т. е. уравнение, определяющее закон дисперсии поляритонов $\omega_l = \omega_l(\mathbf{k})$, $l=1, 2, 3, \dots$, нормальных электромагнитных волн

в среде. Если, например, считать среду изотропной и положить

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon(\omega) \delta_{ij},$$

то уравнение (4.123) распадается и приводит к соотношению

$$\varepsilon(\omega) = k^2 c^2 / \omega^2 \quad (4.124a)$$

для поперечных волн и к соотношению

$$\varepsilon(\omega) = 0 \quad (4.124б)$$

для продольных волн.

Как уже говорилось ранее, при квантовом описании электромагнитного поля нормальным волнам отвечают элементарные возбуждения — поляритоны с энергией $\hbar \omega_l(\mathbf{k})$. В частности, если для изотропной негиротропной среды для области резонанса $\omega \approx \Omega_1$ положить

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \Omega_1^2}{\Omega_1^2 - \omega^2}, \quad (4.125)$$

где ε_0 и ε_∞ — низкочастотное и высокочастотное значение диэлектрической проницаемости, то уравнение (4.124a) для поперечных поляритонов как раз и приводит к двум ветвям спектра ($\rho=1, 2$), изображенным на рис. 4.3, б. На этом же рисунке обозначена ветвь спектра, отвечающая продольным волнам (продольным экситонам). В уравнение (4.124б) скорость света не входит. Это означает, что запаздывающее взаимодействие не влияет на элементарные возбуждения, отвечающие волнам продольного электромагнитного поля (т. е. на продольные экситоны и продольные оптические фононы). К этому же выводу приходим из сравнения рис. 4.3, а и рис. 4.3, б. Из тех же рисунков следует, что для квантов поперечного поля ситуация оказывается иной, причем особенно велико влияние запаздывания в области малых волновых векторов $q \leq q_0 = \Omega_1 \sqrt{\varepsilon_0} / c$. Как это видно из (4.120a), поперечные поляритоны являются «смесью» (или суперпозицией) поперечных экситонов (оптических фононов) и поперечных фотонов, причем (см. [117, 191, 192]) соотношение их вкладов в энергию поляритона зависит от значения этой энергии.

В области больших $q \gg q_0$ верхняя и нижняя ветви поляритонов переходят соответственно в ветвь поперечных фотонов $\omega = cq / \sqrt{\varepsilon_\infty}$ и ветвь поперечных кулоновских экситонов $\omega = \Omega_1$ (или поперечных фотонов, если речь идет об инфракрасной области спектра). В области малых $q \leq q_0$ свойства поперечных поляритонов уже существенно отличаются от свойств как поперечных фотонов, так и поперечных экситонов.

Для количественной характеристики структуры поляритона может быть использована величина $|u_{\mathbf{k}\rho}(\rho)|^2$, которую будем в дальнейшем обозначать $S(\omega)$ ($\omega = \omega_\rho$), равная экситонной компоненте в полярит-

тоне *) (см. (4.120а)). В частности, в кубическом кристалле для поперечного поляритона с $\omega = \omega_p(\mathbf{k})$, $\rho = 1, 2$,

$$S(\omega) = |u_k(\rho)|^2 = \frac{\beta^2 \omega_\rho}{\Omega_\perp |(\omega_\rho^2 - \Omega_\perp^2) + \beta^2|}, \quad (4.126)$$

$$\beta^2 = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \Omega_\perp^4}{\varepsilon_\infty},$$

так что для нижней ветви ($\rho = 1$) $S(\omega) \rightarrow 1$ при $\omega \rightarrow \Omega_\perp$. Если же $\omega^2 \ll \Omega_\perp^2$, то

$$S(\omega) \approx \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0} \frac{\omega}{\Omega_\perp} \ll 1.$$

Для верхней ветви ($\rho = 2$) при $\omega \rightarrow \Omega_\parallel$ величина $S(\omega) \rightarrow \sqrt{\varepsilon_\infty/\varepsilon_0}$. Если же $\omega \gg \Omega_\parallel$, то

$$S(\omega) \approx \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_\infty} \left(\frac{\Omega_\perp}{\omega}\right)^3 \ll 1.$$

Соотношение (4.126) остается оправданным и при учете зависимости частоты экситона Ω_\perp от его волнового вектора, т. е. при использовании функции $\Omega_\perp(\mathbf{k})$. Расчеты экситонной компоненты поляритона в анизотропных кристаллах могут быть выполнены, следуя [192] (см. также [404]).

Так как величина β^2 пропорциональна силе осциллятора перехода на частоте Ω_\perp (см. (4.125)), из соотношения (4.126) следует, что размер области частот поляритона $\omega \lesssim \Omega_\perp$, где экситонная компонента все еще велика, существенно зависит от силы осциллятора перехода, определяется соотношением

$$\Delta\omega \equiv |\omega - \Omega_\perp| \lesssim \frac{\Omega_\perp}{2} \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_\infty}\right)^{1/2} \quad (4.127)$$

и в ряде случаев (как для экситонов, так и для оптических фононов) может достигать нескольких сотен обратных сантиметров.

То обстоятельство, что и при $\omega < \Omega_\perp$ экситонная компонента может быть еще достаточно большой, приводит, как это было показано в [193] (см. также [194—196, 116, 117]), к длинноволновому краю экситонных полос поглощения, интенсивность которого нелинейным образом зависит от силы осциллятора перехода.

Падающая извне на плоскую границу кристалла монохроматическая световая волна возбуждает в кристалле той же частоты поляритоны, нормальная компонента квазимпульса которых k_n определяется условием

$$\hbar\omega = \varepsilon_\rho(\mathbf{k}_t, k_n),$$

*) Функцию $S(\omega)$, следуя [404], называют обычно силовой функцией (strength function). Эта функция естественным образом возникает в теории рассеяния поляритонов на фононах, дефектах решетки и т. п.

где ω — частота падающего света, $k_i = Q_i$, Q_i — тангенциальная компонента волнового вектора падающей на кристалл радиации. Так как энергия в кристалле переносится поляритонами, наблюдаемое ослабление света при прохождении через кристалл обусловлено взаимодействием поляритонов, например, с колебаниями решетки, приводящим к комбинационному рассеянию поляритонов на фононах.

Поясним природу этого поглощения, продолжая обсуждение оптических свойств кубического кристалла в окрестности изолированного резонанса. При учете затухания света вместо (4.125) и, например, для $\omega < \Omega_{\perp}$ следует использовать более общее соотношение

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \Omega_{\perp}^2}{\Omega_{\perp}^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma_1(\omega)},$$

где $\gamma_1(\omega)$ — частота столкновений фотона в среде (в данном случае поляритона нижней ветви, $\rho=1$) с фононами, приводящих к изменению его частоты и волнового вектора. Если экситон-фононное взаимодействие (4.44а) считать слабым, то в первом порядке теории возмущений по этому взаимодействию (см. также [117], гл. IV)

$$\begin{aligned} \gamma_1(\omega) = & \frac{\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}, r} |F(\mathbf{k} - \mathbf{q}; \mathbf{k}; \mathbf{qr})|^2 \{S_1(\omega) S_1(\omega - \omega_{qr}) \times \\ & \times (N_{qr} + 1) \delta(\hbar\omega - \mathcal{E}_1(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - \hbar\omega_{qr}) + \\ & + S_1(\omega) S_1(\omega + \omega_{-qr}) N_{qr} \delta(\hbar\omega - \mathcal{E}_1(\mathbf{k} - \mathbf{q}) + \hbar\omega_{-qr})\}, \quad (4.128) \end{aligned}$$

где N_{qr} — средние планковские числа заполнения фононов. В соотношение (4.128) для величины $\gamma_1(\omega)$ вносят вклад всевозможные процессы испускания фонона с энергией $\hbar\omega_{qr}$, в результате которых рассматриваемый поляритон с энергией $\mathcal{E}_1(\mathbf{k}) = \hbar\omega$ превращается в поляритон с энергией $\mathcal{E}_1(\mathbf{k} - \mathbf{q})$ (учет межзонных переходов см. в [196]). Ясно, что фактически в обсуждаемой области спектра речь идет о влиянии процессов резонансного комбинационного рассеяния ($\omega \lesssim \Omega_{\perp}$) поляритона на скорость его затухания в кристалле.

Заметим, что при неучете (или малости) поляритонных эффектов величину β^2 в (4.126) следует устремить к нулю. При этом $|u_{\mathbf{k}}(\rho)|^2$ также обращается в нуль, если только $\omega < \Omega_{\perp}(0)$. Это означает, что при неучете поляритонных эффектов в области, где $\omega < \Omega_{\perp}(0)$, затухание $\gamma(\omega) \rightarrow 0$. Если же $\omega \geq \Omega_{\perp}(0)$, то $\gamma(\omega) \neq 0$. В этом случае малых сил осциллятора (малых β^2) частота столкновений (ради простоты, здесь полагаем температуру кристалла T равной нулю)

$$\gamma_1(\omega) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}, r} |F(\mathbf{k} - \mathbf{q}; \mathbf{k}; \mathbf{qr})|^2 \delta(\hbar\omega - E_{\perp}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - \hbar\omega_{qr}), \quad (4.128a)$$

так что $\omega = \Omega_{\perp}(0)$ оказывается длинноволновым краем экситонной полосы поглощения.

Показатель поглощения $\kappa(\omega)$ выражается через $\gamma_1(\omega)$ следующим образом:

$$\kappa(\omega) = c\gamma_1(\omega)/\omega v_{гр}(\omega), \quad (4.129)$$

где $v_{гр}(\omega)$ — групповая скорость света (т. е. групповая скорость поляритона) на частоте ω (см., например, [417], гл. IV), так что использование соотношений (4.128) позволяет, в отличие от (4.128а), проводить расчеты формы длинноволнового края экситонных полос поглощения ($\omega \leq \Omega_{\perp}(0)$) при учете запаздывания (см. [193—195]; аналогично могут быть учтены и многофононные процессы, приводящие при $\omega \ll \Omega_{\perp}$ к формированию поглощения, которое следует правилу Урбаха [417]).

Перейдем теперь к обсуждению возможной роли рассмотренных выше эффектов в процессах формирования спектров экситонной люминесценции кристаллов. Обычно под экситонной люминесценцией понимают свечение кристалла, возникающее в результате гибели экситонов, находящихся до того в состоянии термодинамического равновесия с решеткой. Последнее достижимо, ибо время жизни экситона τ , колеблющееся для различных кристаллов в очень широких пределах (от $\tau \approx 1$ сек для триплетных экситонов до $\tau \approx 10^{-9}$ сек для экситонов синглетных), всегда на много порядков больше характерных времен взаимодействия экситонов с фононами ($t_0 \approx 1/\omega_D \approx 10^{-12}$ сек).

Если реализуется случай сильной экситон-фононной связи и экситоны являются некогерентными, то их спектры поглощения и люминесценции подобны спектрам примесных молекул (см. § 9). Если же экситоны когерентны, то для них обусловленная учетом запаздывающего взаимодействия перенормировка спектра может оказаться в некоторых случаях существенной. Сначала, однако, не будем принимать во внимание эту перенормировку.

При неучете эффектов «смешивания» экситонов и фотонов экситоны с концентрацией N_0 (обычно $N_0 \ll a^{-3}$, a — постоянная решетки) распределены в зоне по закону Больцмановской статистики

$$W(E) dE = e^{\frac{\mu-E}{kT}} \rho(E) dE, \quad (4.130)$$

где $\rho(E)$ — плотность состояний в зоне, а μ — химический потенциал экситонов, определяемый из условия нормировки

$$N_0 = \int W(E) dE.$$

Если $A(E, \omega)$ — вероятность гибели экситона с энергией E , сопровождающаяся испусканием кванта люминесценции $\hbar\omega$, то

спектр экситонной люминесценции $L(\omega)$ может быть записан следующим образом:

$$L(\omega) = \int A(E, \omega) W(E) dE. \quad (4.131)$$

Функция $A(E, \omega)$ при низких температурах мала, если $\omega > E$ (т. е. в антистоксовой области), и может далеко простирается в область стоксову ($\hbar\omega < E$), где процессы гибели экситона сопровождаются рождением одного или нескольких квантов колебаний решетки. Что же касается бесфононных процессов радиационной гибели экситона $\hbar\omega = E$, то в идеальном и безграничном кристалле эти процессы возможны (при неучете эффектов «смешивания» экситонов и фотонов) только для длинноволновых экситонов, которым отвечают точки пересечения с ветвью спектра поперечного фотона (см. рис. 4.3, а) и где в процессе превращения экситон \rightarrow фотон одновременно выполняется не только закон сохранения энергии $\hbar\omega = E$, но и закон сохранения импульса.

Если дно экситонной зоны расположено в области волновых векторов $k \approx k_0 \gg \Omega_{\perp}/c$, то при низких температурах будет заселена лишь область зоны с $k \approx k_0$, так что бесфононная экситонная люминесценция будет затруднена. Если же дно экситонной зоны расположено в области малых k , то, в соответствии с обсуждаемой моделью, бесфононные линии должны присутствовать в спектре экситонной люминесценции и иметь ширину порядка $k_B T$ [197]. Эксперимент, однако, свидетельствует о том, что это заключение во многих случаях не подтверждается (ширина оказывается много больше $k_B T$ [198]) и тем заметней, чем больше сила осциллятора экситонного перехода. Для того чтобы объяснить возможность такого рода эффекта, достаточно вспомнить, что запаздывающее взаимодействие приводит в области малых k к существенной перенормировке спектра экситона и к образованию поляритонов. Поляритоны при больших k ($k \gg \Omega_{\perp}/c$) имеют в основном «экситонную» энергию (т. е. энергию движения электронов). Поэтому эти поляритоны сильно взаимодействуют с колебаниями решетки и ее дефектами, ибо именно электроны, а не поперечное электромагнитное поле непосредственно взаимодействуют с решеткой и именно для них наиболее вероятны процессы безызлучательного рассеяния энергии электронного («экситонного») возбуждения в теплоу. Наоборот, у поляритонов с малыми k ($k < \Omega_{\perp}/c$) экситонная часть энергии мала, а энергия поля поперечных фотонов преобладает. Эти поляритоны слабо рассеиваются на колебаниях решетки, способны «добраться» до поверхности кристалла и дать свет люминесценции.

Поэтому внутрizonные переходы, т. е. переходы, при которых поляритон с большим квазиимпульсом k превращается в полярит-

тон с малым k , могут привести к превращению энергии электронного возбуждения в наблюдаемый свет. Обратный же переход отвечает, очевидно, процессу реабсорбции света, о которой речь будет идти в гл. VI.

Изложенная выше качественная картина так называемого поляритонного механизма люминесценции была использована в [200, 201]. В дальнейшем теоретические аспекты поляритонного механизма люминесценции обсуждались также в работах [202—207]. В частности, в [205] при обсуждении спектров люминесценции экситонов при их высокой концентрации принимались во внимание также и экситон-экситонные столкновения.

В работе Тойезавы [200] прямым расчетом было показано, что, несмотря на наличие (например, нижней) единой поляритонной ветви, время «переползания» поляритона из области больших k в область малых k ($k \leq \Omega_{\perp}/c$) всегда оказывается порядка «старого» радиационного времени жизни, т. е. большим по сравнению со временем свободного пробега и, следовательно, со временем термализации коротковолнового ($k \gg \Omega_{\perp}/c$) поляритона.

Область спектра поляритона нижней ветви, где смыкаются дисперсионные кривые кулоновского экситона и поперечного фотона, получила в литературе образное название «бутылочного горла» (bottle neck)

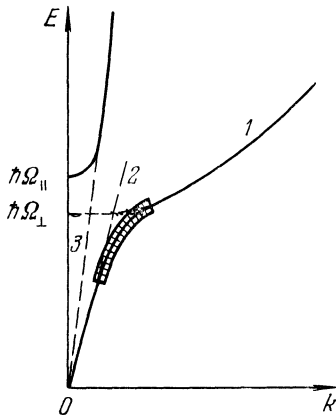


Рис. 4.4. Область «бутылочного горла»: $1 - E = \hbar\Omega_{\perp}(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2M}$, $2 - E = \hbar ck/\sqrt{\epsilon_0}$, $3 - E = \hbar ck/\sqrt{\epsilon_{\infty}}$. Пунктиром обозначен ход поляритонных ветвей при малых и больших частотах, M — эффективная масса экситона.

(рис. 4.4). «Бутылочное горло» является и фактически узким, ибо обычно среднее (тепловое) значение волнового вектора экситона $k_T = \frac{1}{\hbar} \sqrt{3Mk_B T}$ (M — трансляционная масса экситона, T — температура) составляет величину, много большую размера «горла», $k_0 \approx \Omega_{\perp} \sqrt{\epsilon_{\infty}}/c \approx 10^5 \text{ см}^{-1}$ (например, при $T=4^\circ \text{K}$ и массе M порядка массы свободного электрона m_0 величина $k_T \approx 10^6 \text{ см}^{-1}$; в молекулярных кристаллах трансляционные массы $M \gg m_0$ (в кристалле антрацена $M \approx 5 \div 7 m_0$) и значение k_T еще более возрастает). Таким образом, «бутылочному горлу» отвечает относительно малая плотность состояний. Однако большое время, которое требуется для прохождения области «горла», обусловлено и тем, что при $k < k_0$ спадает «экситонная»

компонента поляритона и вместе с этим и его способность рассеиваться на фононах или дефектах решетки.

Поэтому поляритоны из области ниже «горла» быстро уходят из кристалла, так что их концентрация оказывается меньшей (а не большей, что было бы при термодинамическом равновесии), чем в самой области «горла». Однако при низких температурах, наряду со сказанным, оказывается малой также и концентрация поляритонов в области волновых векторов выше «горла». В этой области спектра поляритоны сильно рассеиваются на фононах, быстро «сбрасывают» часть своей энергии и попадают в область «горла». В области «бутылочного горла», в силу упомянутых особенностей поляритонных состояний, при низких температурах возникает максимум функции распределения поляритонов. В достаточно толстых кристаллах ширина этого максимума может быть порядка $\Delta\omega$ (см. (4.127)). В спектрах же люминесценции, т. е. в спектрах вышедшего из кристалла света, упомянутый выше максимум будет приводить к появлению, если говорить на прежнем (экситонном) языке, весьма уширенной ($\delta \sim \Delta\omega \gg k_B T$) бесфононной линии экситонной люминесценции, смещенной в область меньших энергий от дна экситонной зоны на величину ΔE также порядка $\hbar\Delta\omega$.

Изложенные качественные соображения о возможной роли «бутылочного горла» в люминесценции получили прямое подтверждение в экспериментальной работе [198]. В ней наряду с наблюдением аномального уширения и сдвига «бесфононной» линии экситонной люминесценции кристалла CdS (A — экситоны, $\hbar\omega \approx 2,552$ эв) при $T = 1,6$ °K было измерено в той же области спектра также и время затухания люминесценции τ в зависимости от частоты света люминесценции. Оказалось, что максимум времени затухания ($\tau \approx 2,3 \cdot 10^{-9}$ сек) лежит в области «бутылочного горла» и что ширина этого максимума равна примерно ширине линии испускания.

В работе [201] в рамках поляритонного механизма люминесценции была рассмотрена роль дефектов решетки кристалла (или же введенных в кристалл примесей; см. также [208]). Известно, что наличие упомянутых дефектов приводит, вообще говоря, к появлению локальных уровней электронного возбуждения. Эти уровни при малых концентрациях дефектов могут сравнительно слабо быть представленными в спектре поглощения. Однако в люминесценции их роль может быть существенной благодаря возможности передачи энергии экситонов (или поляритонов) электронам дефекта с последующим ее высвечиванием. Такой механизм сенсibilизированной люминесценции обсуждается в последующих главах этой книги. Кроме того, как это было показано в [201], дефекты могут приводить к экситонной люминесценции, которой не предшествует локализация энергии на дефекте. Осо-

бенно удобно проводить обсуждение указанного процесса на языке поляритонов, ибо в этом случае единственным возмущением является возмущающее действие дефекта. Взаимодействие же между экситонами и поперечными фотонами при любой силе связи учтено уже в нулевом приближении, и рассматриваемый механизм отвечает внутризонному переходу при постоянной энергии из области больших k в область малых k . Именно наличие дефектов, нарушающее трансляционную инвариантность кристалла, делает такой переход возможным.

Если минимум экситонной зоны находится при $k=k_0$, причем $k_0 \gg \Omega_{\perp}/c$ (точка A_0 на рис. 4.3, z), то при низких температурах, когда в зоне заселена только ее малая часть с $k \approx k_0$, наличие дефектов может привести в спектре люминесценции к появлению интенсивной и узкой (с шириной $\delta \approx k_B T$) линии $\hbar\omega = E_0 = E(k_0) < \hbar\Omega_{\perp}(0)$. Естественно, что эта линия должна присутствовать и в спектре длинноволнового поглощения. Однако она должна быть более размытой, а ее интенсивность много слабее интенсивности поглощения на частоте $\Omega_{\perp}(0)$. Если эффективная масса экситона M отрицательна, то в негиротропных кристаллах (см. рис. 4.3, z) дно зоны энергии экситонов всегда находится не в центре зоны Бриллюэна. В гиротропных же кристаллах (см. рис. 4.3, e) указанное расположение дна зоны имеет место всегда для правого или левополяризованного поляритона, что может приводить, как это отмечено в [201], к круговой поляризации длинноволновых линий экситонной люминесценции.

Общий анализ спектров экситонной (поляритонной) люминесценции может быть выполнен при использовании принципа детального равновесия при рассеянии, которое претерпевают поляритоны при взаимодействии с фононами и дефектами решетки. Будем сначала считать кристалл достаточно толстым по сравнению с длиной пробега поляритона в интересующей нас области длинноволнового края экситонного поглощения. В этом случае граничными эффектами в первом приближении можно пренебречь и считать среду вообще безграничной.

Если $h_{12}(\omega_1 \mathbf{k}_1, \omega_2 \mathbf{k}_2) d\omega_2 dO_2$ — вероятность того, что квант $\hbar\omega_1$ (на единице пути) испытает рассеяние, сопровождающееся возникновением кванта в интервале частот $d\omega_2$ и распространяющегося в телесном угле dO_2 , то, согласно [209], имеет место соотношение

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{\hbar\omega_1}{k_B T}\right) \cdot \varepsilon(\omega_1) \omega_1^2 \nu_{\Gamma}^{-1}(\omega_1 \mathbf{k}_1) h_{12}(\omega_1 \mathbf{k}_1, \omega_2 \mathbf{k}_2) = \\ = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_2}{k_B T}\right) \cdot \varepsilon(\omega_2) \omega_2^2 \nu_{\Gamma}^{-1}(\omega_2 \mathbf{k}_2) h_{21}(\omega_2 \mathbf{k}_2, \omega_1 \mathbf{k}_1), \end{aligned} \quad (4.132)$$

где $\nu(\omega, \mathbf{k}) = \frac{d\omega}{dk}$. Коэффициент экстинкции поляритона $(\omega_1 \mathbf{k}_1)$ определяется соотношением

$$\mu(\omega_1 \mathbf{k}_1) \equiv \frac{2\omega_1}{c} \kappa(\omega_1, \mathbf{k}_1) = \int h_{12}(\omega_1 \mathbf{k}_1, \omega_2 \mathbf{k}_2) d\omega_2 dO_2.$$

В то же время число поляритонов (ω, \mathbf{k}) , излучаемых за 1 сек в 1 см³ в единичных интервалах $d\omega_1$ и dO_1 , можно записать следующим образом:

$$L(\omega_1 \mathbf{k}_1) = \nu_{\text{гр}}(\omega_1 \mathbf{k}_1) \int h_{21}(\omega_2 \mathbf{k}_2; \omega_1 \mathbf{k}_1) N(\omega_2 \mathbf{k}_2) \frac{k_2^2 dk_2 dO_2}{(2\pi)^3},$$

где $N(\omega, \mathbf{k})$ — число поляритонов в одном состоянии. Принимая во внимание соотношение (4.132), получаем

$$L(\omega_1 \mathbf{k}_1) =$$

$$= \frac{\varepsilon(\omega_1) \omega_1^2}{8\pi^3 c^2} \int \exp\left[\frac{\hbar(\omega_2 - \omega_1)}{k_B T}\right] h_{12}(\omega_1 \mathbf{k}_1; \omega_2 \mathbf{k}_2) N(\omega_2 \mathbf{k}_2) d\omega_2 dO_2. \quad (4.133)$$

Если на время пренебречь поляритонными эффектами (т. е. пренебречь «заполнением» экситонов в область «горла») и считать экситоны в зоне находящимися в состоянии термодинамического равновесия с фононами, функция $N(\omega, \mathbf{k}) \neq 0$ только при $\hbar\omega \geq E(0)$, где $E(0)$ — дно экситонной зоны. В этом случае $N(\omega, \mathbf{k}) = \exp[(\mu - \hbar\omega)/k_B T]$, где μ — химический потенциал экситонов, определяемый условием нормировки

$$N_0 = \int N(\omega, \mathbf{k}) \frac{k^2 dk dO}{(2\pi)^3},$$

N_0 — концентрация экситонов. Принимая во внимание сказанное, находим (см. также [117])

$$L(\omega, \mathbf{k}) = \frac{\varepsilon(\omega) \omega^3}{4\pi^3 c^3} \kappa(\omega, \mathbf{k}) \exp\left(\frac{\mu - \hbar\omega}{k_B T}\right) \quad (4.134)$$

— универсальное соотношение, связывающее спектр экситонной люминесценции с показателем поглощения света экситонами $\kappa(\omega, \mathbf{k})$. Если, однако, поляритонные эффекты существенны, что имеет место при больших $\Delta\omega$ (см. (4.127)), соотношение (4.134) можно лишь приближенно считать имеющим место для частот ω , лежащих внутри «бутылочного горла», где «экситонная» компонента все еще достаточно велика ($S(\omega) \ll 1$), и если для $N(\omega, \mathbf{k})$ все еще оправдано использованное при получении (4.134) распределение. Ниже «горла» связь (4.134) уже не верна (см. [117]).

Если $T(\omega)$ — коэффициент прохождения поляритона через поверхность кристалла при нормальном падении, то приходим к выводу, что наблюдаемый по нормали к поверхности спектр люминесценции толстого кристалла равен произведению $\Phi(\omega) = = L(\omega) T(\omega)$, где $T(\omega) = 4n(\omega)/[n(\omega) + 1]^2$.

Для того чтобы вычислить форму спектра люминесценции (4.134), необходимо знание $\kappa(\omega)$ для области «горла» и выше. В связи с этим рассмотрим лишь некоторые частные ситуации, ибо общее рассмотрение функции $\gamma(\omega)$ весьма громоздко.

а) Интервал частот $\Delta\omega$, определяемый соотношением (4.127), велик по сравнению со значениями частот тех длинноволновых колебаний решетки ω_{qr} , которые вносят основной вклад в величину затухания $\gamma(\omega)$. В этом случае приближенно, как это видно из (4.128),

$$\gamma(\omega) \approx S^2(\omega) \Gamma_a,$$

где $\Gamma_a = \text{const.}$

б) Особенности входящих в (4.128) величин таковы, что после суммирования по q, r величину $\gamma(\omega)$ можно приближенно представить в виде

$$\gamma(\omega) = S(\omega) \Gamma_6,$$

где $\Gamma_6 = \text{const.}$

в) Основной вклад в $\gamma(\omega)$ вносит какая-то одна ветвь оптических колебаний кристалла с частотой $\omega_0(\mathbf{q})$. Если пренебречь дисперсией частоты фонона, то

$$\gamma(\omega) \approx S(\omega) S(\omega - \omega_0) \Gamma_b,$$

где $\Gamma_b = \text{const.}$

Особенно просто положение максимумов ω_{\max} в спектре длинноволновой люминесценции может быть найдено в области экситонных зон, которым отвечают малые силы осциллятора. В этом случае и при $k_B T > \Delta\omega$ (см. (4.127)) в рассматриваемой области спектра $S(\omega) \approx \beta^2 / (\omega^2 - \Omega_{\pm}^2)^2$. Используя это соотношение, а также пренебрегая дисперсией показателя преломления, что в данном случае оправдано, находим, что в случае а) $\omega_{\max} = \Omega_{\perp}(0) - 4k_B T$, в случае б) $\omega_{\max} \approx \Omega_{\perp}(0) - 2k_B T$. В случае в) в спектре люминесценции могут быть два максимума. В частности, при $\omega_0 \gg k_B T > \Delta\omega$ $\omega_{\max}^{(1)} = \Omega_{\perp}(0) - 2k_B T$, $\omega_{\max}^{(2)} = \Omega_{\perp}(0) - \omega_0 - 2k_B T$ и эта ситуация близка к той, которая обсуждалась в [203, 204] в связи с интерпретацией спектра люминесценции кристалла CdS (в этом кристалле частоте ω_0 отвечает продольное оптическое колебание решетки). В молекулярных кристаллах, где большую роль играет рассеяние экситонов на акустических колебаниях, могут иметь место ситуации, отвечающие случаям а) и б).

Коснемся теперь также люминесценции кристаллов малых размеров, имеющих, например, форму пластинок толщины $2L$ ($-L < z < L$).

В этом случае использование термодинамически равновесного распределения для экситонов в «бутылочном горле» и ниже оказывается неприемлемым. Поляритоны в большей части этой области спектра слишком быстро покидают тонкий кристалл, и тер-

динамически равновесное распределение не успевает установиться.

Для нахождения в этом случае функции распределения поляритонов $f(\mathbf{k}, z)$ (\mathbf{k} — волновой вектор поляритона, определяющий также и его энергию $E = \hbar\omega(\mathbf{k})$; ось z перпендикулярна пластинке кристалла) может быть использовано кинетическое уравнение

$$-v_z(\mathbf{k}) \frac{\partial f(\mathbf{k}, z)}{\partial z} + P_+(\mathbf{k}) - \frac{1}{T_2(\mathbf{k})} f(\mathbf{k}, z) - \frac{1}{T_1(\mathbf{k})} f(\mathbf{k}, z) = 0, \quad (4.135)$$

где

$$v_z(\mathbf{k}) = \left| \frac{d\omega(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}} \right| \cos \theta$$

— скорость поляритона вдоль оси z (θ — угол между \mathbf{k} и направлением оси z), $1/T_1(\mathbf{k})$ — вероятность захвата поляритона примесями, $1/T_2(\mathbf{k})$ — вероятность ухода поляритона из состояния \mathbf{k} в другие состояния из-за рассеяния на фонах или дефектах решетки, $P_+(\mathbf{k})$ — скорость прихода поляритонов в точку z в состояние с импульсом \mathbf{k} .

Будем, следуя [205], считать, что внешним источником в области выше «горла» поддерживается бальцмановское распределение экситонов. Если мощность источника не зависит от z (если, например, накачка двухфотонная), то концентрацию выше «горла» также можно считать не зависящей от z , а уравнение (4.135) использовать только для поляритонов в области «бутылочного горла» и ниже.

Заметим, однако, что использование уравнения (4.135) обосновано, если длина волны поляритонов λ в рассматриваемой области спектра мала по сравнению с толщиной пластинки $2L$. Только в этих условиях выполняются условия применимости геометрической оптики и можно говорить о координатах поляритона.

Уход поляритонов из кристалла может быть учтен в граничных условиях. Обозначим $f^+(k, \theta, z)$ функцию распределения поляритонов, летящих к верхней границе ($\theta < \pi/2$), и $f^-(k, \theta, z)$ — для поляритонов, летящих к нижней границе ($\theta > \pi/2$). Так как на границе поляритон или выходит или зеркально отражается, то

$$\begin{aligned} f^+(k, \theta, L)[1 - T(k, \theta)] &= f^-(k, \pi - \theta, L), \\ f^-(k, \theta, -L)[1 - T(k, \pi - \theta)] &= f^+(k, \pi - \theta, -L), \end{aligned}$$

где $T(k, \theta)$ — коэффициент прохождения поляритоном поверхности ($1 - T = R$ — коэффициент отражения)*. В [205] система уравнений для $f(k, \theta, z)$ решена в случае, когда основной причиной рассеяния поляритонов являются экситон-экситонные столкновения. Аналогично могут быть рассмотрены и другие случаи.

*) Из соображений симметрии ясно, что $f^+(k, \theta, z) = f^-(k, \pi - \theta, -z)$, так что достаточно определить одну из функций f^+ или f^- .

Иногда для нахождения спектра длинноволновой люминесценции достаточно знание средней по толщине концентрации поляритонов с энергией E , т. е. величины $f(E)$. Эта концентрация может быть найдена [206] из уравнения баланса:

$$I(E) + \int_0^{\infty} W(E', E) f(E') dE' = f(E) [Q(E) + P(E) + R(E)], \quad (4.136)$$

где $W(E', E)$ — вероятность $E' \rightarrow E$ рассеяния, $Q(E) = \int_0^{\infty} W(E, E') \times g(E') dE'$ — полная вероятность ухода из состояния с энергией E , $g(E')$ — плотность состояний, $R(E)$ — скорость захвата поляритонов примесями, $P(E)$ — вероятность их превращения на границе в фотон вакуума, $I(E)$ — интенсивность накачки (при монохроматическом возбуждении $I(E) \sim \delta(E - E_0)$).

Если фигурирующие в уравнении (4.136) величины можно считать в каком-либо приближении известными, то решение этого уравнения позволяет найти спектр поляритонной люминесценции

$$\Phi(E) = \frac{4n(E)c}{(n(E)+1)^2} f(E),$$

где $n(E)$ — показатель преломления на частоте $\omega = E/\hbar$, c — скорость поляритона.

Уравнение (4.136) может быть использовано и для тонких пленок. В этом случае у поляритонов восстанавливается радиационное время распада, ибо система в значительной мере становится двумерной (см. [117]). Интересные возможности открываются при учете поверхностных поляритонов. Их распад может быть вызван шероховатостями поверхности, фононами и т. д. [386].

Экспериментальные исследования люминесценции из поляритонных состояний проведены в [198, 207, 210—214]. Все они относятся к полупроводниковым кристаллам. В молекулярных кристаллах [438] поляритонные эффекты в люминесценции должны быть выражены сильнее из-за относительно больших сил осцилляторов экситонных переходов. Их теоретическому анализу посвящена работа [207]. В ней делается попытка интерпретации экспериментов М. С. Бродина и С. В. Марисовой. О спектрах люминесценции кристаллов антрацена см. [438].

§ 12. Стохастическая модель экситон-фононного взаимодействия в молекулярных кристаллах

В последние годы при исследовании ряда вопросов динамики триплетных экситонов малого радиуса довольно часто используется полуфеноменологическая модель, предложенная в 1967 г. Хакеном и Штроблем [215].

В соответствии с этой моделью постулируется, что гамильтониан кристалла, описывающий экситоны + фононы, может быть представлен в виде

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{H} + h(t), \quad (4.137)$$

где \hat{H} — не зависящий от времени гамильтониан экситонов в идеальном кристалле

$$\hat{H} = \sum_{n, m} \beta_{nm} B_n^+ B_m, \quad (4.138)$$

тогда как зависящая от времени часть гамильтониана

$$h(t) = \sum_{n, m} h_{nm}(t) B_n^+ B_m. \quad (4.139)$$

Предполагается при этом, что величины $h_{nm}(t)$ для каждого момента времени t являются случайными, причем средние от матричных элементов $h_{nm}(t)$, т. е. величины $\langle h_{nm}(t) \rangle$, равны нулю, однако

$$\langle h_{nm}(t + \tau) h_{n'm'}(t) \rangle = [\delta_{nn'} \delta_{mm'} + \delta_{nm'} \delta_{mn'} (1 - \delta_{nm})] \cdot 2\gamma_{|n-m|} \delta(\tau), \quad (4.140)$$

где величина γ_{m-n} является функцией расстояния $|n-m|$, определяя при $n=m$ интенсивность, как говорят, локального (γ_0), а при $n \neq m$ — нелокального рассеяния экситона. Кроме того, предполагается, что средние от большого числа матричных элементов $h_{nm}(t)$ могут быть выражены через средние (4.140), т. е. что так называемые кумулянтные средние [216] от произведений более чем двух матричных элементов h_{nm} равны нулю (эквивалентная формулировка: величины $h_{nm}(t)$ подчиняются гауссову распределению и осуществляют марковский случайный процесс; см. [215]).

В этих допущениях уравнение для матрицы плотности экситонной подсистемы $\hat{\rho}$, усредненной по всевозможным флуктуациям $h(t)$, как показано в [215], имеет вид

$$\begin{aligned} h \frac{\partial}{\partial t} \rho_{nm} = & -i [\hat{H} \hat{\rho}]_{nm} - 2 \left(\sum_l \gamma_l \right) \rho_{nm} + \\ & + 2\delta_{nm} \sum_l \gamma_{n-l} \rho_{ll} + 2(1 - \delta_{nm}) \gamma_{n-m} \rho_{mn}, \end{aligned} \quad (4.141)$$

где

$$[\hat{H} \hat{\rho}]_{nm} = \sum_{m'} (\beta_{nm'} \rho_{m'm} - \rho_{nm'} \beta_{m'm}).$$

Это уравнение является основным («master equation») в рамках обсуждаемой модели*). В настоящее время с ее помощью

*) До усреднения по флуктуациям оператора $h(t)$ матрица плотности системы может быть представлена в виде бесконечного ряда по степеням $h(t)$. Уравнение (4.141) получается после усреднения каждого члена ряда и его суммирования.

рассмотрен широкий круг различных физических вопросов и, в частности, диффузия экситонов, электронный парамагнитный (движение спина) и ядерный магнитный (релаксация протона) резонансы на триплетных экситонах, форма полос поглощения и люминесценции экситонов и некоторые другие.

Основным достоинством модели Хакена и Штробля, сделавшим ее популярной, является возможность получения с ее помощью для ряда физических величин сравнительно простых выражений, не делая при этом заранее никаких предположений о характере движения экситона (когерентном, некогерентном и т. п.).

Прежде чем переходить к обсуждению полученных при этом результатов, сделаем несколько замечаний, касающихся области применимости модели и некоторых ее особенностей.

Отметим прежде всего, что модель является полуфеноменологической, ибо фигурирующие в ней параметры γ_{m-n} не вычисляются, так сказать, из первых принципов, а считаются заданными. Кроме того, никаким образом не обосновываются упомянутые выше и постулируемые в модели свойства случайных величин $h_{n-m}(t)$. В связи с этим область применимости модели, строго говоря, не выяснена. В некоторых работах, например [217], отмечается, что модель обоснована для экситонов, ширина зоны которых $\Delta \ll k_B T$. Следует это условие из рассмотрения уравнения (4.141) и связано с тем, что в спектре флуктуаций (4.140) с одинаковой интенсивностью присутствуют все частоты.

Нетрудно также убедиться, что в стационарном случае, т. е. в случае, когда матрица плотности не зависит от времени, решение уравнения (4.141) имеет вид $\rho_{nm} = N^{-1} \delta_{nm}$, где N — число узлов (речь идет о состоянии кристалла с одним экситоном). Если для экситонов обоснована зонная картина, т. е. если экситоны когерентны, то однородное распределение по узлам может иметь место лишь в том случае, когда все состояния в зоне одинаково заселены, т. е. когда опять-таки энергия $k_B T$ больше ширины экситонной зоны. Для некогерентных экситонов неравенство $k_B T > \Delta$ также, конечно, выполняется. Поэтому использование уравнения (4.141) оказывается внутренне непротиворечивым в тех случаях, когда есть какие-либо основания считать ширину экситонной зоны достаточно малой. Это условие легко выполняется для триплетных экситонов, и именно поэтому для изучения их свойств стохастическая модель Хакена и Штробля чаще всего и используется (см. также [218—221, 440]).

Заметим, однако, что, наряду с требованием внутренней непротиворечивости, модель в предельных случаях сильной и слабой экситон-фононной связи должна приводить к тем же результатам, которые для этих предельных ситуаций получены на основе последовательного изучения экситон-фононного взаимодействия. Если бы такой переход имел место, то статистическую модель

Хакена и Штробля можно было бы более или менее обоснованно использовать для описания свойств экситонов (при малых Δ) в широком интервале температур, в котором осуществляется переход от экситонов когерентных к экситонам некогерентным. К сожалению, однако, правильный предельный переход, например, для формы полос поглощения и испускания, имеет место только в пределе слабой экситон-фононной связи. Действительно, для обсуждаемой модели нормированные спектры поглощения и испускания определяются спектральными плотностями (см. [217])

$$G^+(\omega, \mathbf{k}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle B_{\mathbf{k}}(t) B_{\mathbf{k}}^+(0) \rangle, \quad (4.142)$$

$$G^-(\omega, \mathbf{k}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle B_{\mathbf{k}}^+(t) B_{\mathbf{k}}(0) \rangle, \quad (4.142a)$$

где $B_{\mathbf{k}} = N^{-1/2} \sum_n e^{i\mathbf{k}n} B_n$. В этих соотношениях знак $\langle \rangle$ означает усреднение по всевозможным значениям матричных элементов $h_{nm}(t)$ в кристалле без экситонов — в формуле (4.142) и в кристалле с одним экситоном — в формуле (4.142a). В работе [217] с использованием свойств случайных величин $h_{nm}(t)$ показано, что

$$\langle B_{\mathbf{k}}(t) B_{\mathbf{k}}^+(0) \rangle = \exp \left[-\frac{i\Omega(\mathbf{k})t}{\hbar} - \frac{\Gamma}{t} \right], \quad (4.143)$$

где $\Omega(\mathbf{k})$ — частота экситона с волновым вектором \mathbf{k} в идеальном кристалле (т. е. при $h_{nm}(t) = 0$) и $\Gamma = \sum_n \gamma_{|m-n|}$. Следовательно,

$$G^+(\omega, \mathbf{k}) = \frac{\Gamma}{\pi [(\omega - \Omega(\mathbf{k}))^2 + \Gamma^2]}, \quad (4.144)$$

причем, оказывается, что $G^-(\omega, \mathbf{k}) = G^+(\omega, \mathbf{k})$.

Таким образом, обсуждаемая модель приводит для формы полос поглощения и испускания к лоренциану независимо от интенсивности флуктуаций гамильтониана \hat{H}_{tot} . Так как при сильной экситон-фононной связи форма полос поглощения и испускания гауссова, результаты стохастической модели в этом предельном случае оказываются неверными. Поэтому применимость модели, по-видимому, ограничивается областью существования когерентных или же слабо некогерентных экситонов, т. е. областью не очень высоких температур. Если теперь вспомнить условие $k_B T > \Delta$, упоминавшееся ранее, приходим к выводу, что, вообще говоря, использование стохастической модели ограничено температурными пределами как снизу ($T > \Delta/k_B$), так и сверху ($T < T_0$ ($T > T_0$ — область существования некогерентных экситонов; см. § 2 этой главы). Поэтому область примени-

мости стохастической модели существует и ее размер достаточно велик лишь при $T_0 > \Delta$. Для синглетных экситонов, например в антрацене и нафталине, $T_0 \leq \Delta$ (гл. V). Поэтому для них обсуждаемая модель не имеет области применимости*). Однако в тех же кристаллах для триплетных экситонов ширина экситонной зоны Δ порядка десятка обратных сантиметров. Когерентные же эффекты и, в частности, давидовское расщепление экспериментально наблюдаются вплоть до температур $T \approx 370$ °К. Так, в антрацене, согласно измерениям [217], в области температур $118^\circ < T < 371$ °К давидовское расщепление $\Delta = 18-19$ см⁻¹, тогда как ширина Γ (см. (4.144)) для b и c давидовских компонент в указанном интервале температур возрастает от 14 см⁻¹ до 65 см⁻¹ и, таким образом, становится порядка и даже больше ширины экситонной зоны. Так как величина Γ в (4.144) имеет смысл неопределенности энергии экситона, обусловленной его рассеянием на фононах, при $\Gamma > \Delta$ понятие экситонной зоны теряет смысл, а движение экситона приобретает прыжковый характер. Поэтому, в соответствии со сказанным ранее, в обсуждаемом случае антрацена области применимости стохастической модели отвечает, по-видимому, интервал температур 20 °К $< T < 150$ °К.

В следующей главе, в связи с кинетикой экситонов, мы продолжим обсуждение результатов стохастической модели и покажем, в частности, каким образом спектроскопические данные для экситонов могут быть в рамках стохастической модели использованы для оценок коэффициента диффузии триплетных экситонов.

*) В рамках рассматриваемой модели не принимается во внимание влияние экситонов на фононную подсистему. Поэтому в ней отсутствует возможность автолокализации экситонов (см. § 2 настоящей главы) и многие другие явления, отвечающие сильной экситон-фононной связи.

Глава V

ТЕОРИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ СКОРОСТЬ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ЭКСИТОНАМИ

§ 1. Введение

При изучении переноса энергии электронного возбуждения в кристаллах одним из главных является вопрос о подвижности экситонов.

Способность экситонов к миграции по решетке можно характеризовать величиной длины диффузионного смещения $L = \sqrt{D\tau_0}$, где D — коэффициент диффузии экситона, а τ_0 — время его жизни. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что для экситонов большого радиуса коэффициент диффузии $D \approx 100 \text{ см}^2/\text{сек}$, так что, например, при $\tau_0 \approx 10^{-6} \text{ сек}$ получаем $L = 100 \text{ м}$. Для синглетных же экситонов малого радиуса $D \approx 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек}$, $\tau_0 \approx 10^{-8} \text{ сек}$, так что $L \approx 100 \text{ \AA}$ (при комнатных температурах в антраcene $L \approx 500 \text{ \AA}$). Однако для триплетных экситонов из-за больших времен жизни (например, в антраcene [232] $D \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$, $\tau_0 \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ сек}$) значение длины диффузионного смещения оказывается уже более чем на два порядка большим *).

Впервые расчеты коэффициента диффузии применительно к экситонам большого радиуса были выполнены А. И. Ансельмом и Ю. А. Фирсовым [222]. Для экситонов малого радиуса соответствующие расчеты в приближении сильной экситон-фононной связи (т. е. для некогерентных или «локализованных» экситонов) были

*) Здесь речь шла о диффузии экситонов, отвечающих нижайшим экситонным зонам энергии. Из-за малости времени жизни роль высокоэнергетических экситонов в переносе энергии, как правило, ничтожна. В то же время эти экситоны могут играть важную роль в процессах экситон-экситонных столкновений (см. ниже § 8), а также при воздействии на кристаллы потоков быстрых заряженных частиц. При этом становится весьма актуальным анализ различных каналов распада высокоэнергетических экситонов, а также плазмонов [225, 226].

проведены Трлифаем [223] и в приближении слабой экситон-фононной связи (т. е. для когерентных или «свободных» экситонов) в [224]. Работы [222, 224] основаны на допущении о том, что миграция экситонов по решетке может быть описана в рамках кинетического уравнения Больцмана, определяющего распределение экситонов по состояниям, найденным без учета экситон-фононного взаимодействия.

Условием применимости уравнения Больцмана является, как известно [227, 228], требование малости времени столкновения с рассеивателем по сравнению с временем свободного пробега τ между столкновениями:

$$\tau > \hbar/k_B T, \quad (5.1)$$

где T — температура, k_B — постоянная Больцмана. Для отдельных частиц соотношение (5.1) можно записать также в виде $l > \hbar v/k_B T = \lambda$, где $l = v\tau$ — длина свободного пробега, v — средняя скорость, $\lambda = \hbar/p$ — средняя длина волны де-Бройля, $p = k_B T/v$ — величина порядка среднего импульса (размер волнового пакета порядка λ). В дальнейшем мы еще вернемся к указанному выше критерию применимости кинетического уравнения Больцмана и более подробно обсудим вопрос о том, в каких температурных пределах это уравнение может быть использовано для молекулярных кристаллов. Сейчас же вновь обратимся к работе Трлифая [223], в которой коэффициент диффузии экситонов был найден для случая сильной экситон-фононной связи.

В этом предельном случае волновой вектор экситона уже не является «хорошим» квантовым числом, так что зонная картина экситонного спектра перестает быть пригодной. Вместо этого под влиянием экситон-фононного взаимодействия происходит локализация экситона на узле решетки, а его движение приобретает характер случайных перескоков с одного узла на другой. Фактически такой характер движения экситона, следующий из чисто интуитивных соображений, в работе Трлифая [223] постулировался. Однако в дальнейшем, в результате интенсивных усилий многих теоретиков, занимавшихся формально аналогичной проблемой подвижности поляронов малого радиуса (обзор исследований см. в [156, 405]), такая картина движения экситона в указанном предельном случае оказалась последовательно обоснованной. Существенно также, что развитая в [156] теория может быть с той или иной точностью использована и для изучения подвижности экситонов при произвольной силе экситон-фононного взаимодействия. Необходимость в соответствующих расчетах имеется уже сейчас и будет возрастать по мере развития экспериментальных исследований диффузии как синглетных, так и триплетных экситонов в молекулярных кристаллах. **Обращая внимание читателя на результаты исследования подвижности поляронов**

[156, 405], подчеркнем здесь одну важную особенность экситонов, отсутствующую у поляронов. Речь идет об экситонах, которым отвечает отличный от нуля дипольный момент перехода в основное состояние кристалла. В этом случае энергия экситона оказывается неаналитической функцией волнового вектора k при малых k , что в некоторых случаях существенно влияет на величину и анизотропию коэффициента диффузии при низких температурах и его температурный ход (см. [117]). В последующих параграфах этой главы мы обсудим имеющиеся в настоящее время результаты расчетов кинетических параметров, характеризующих миграцию экситонов в молекулярных кристаллах. Начнем это обсуждение с наиболее общего и наиболее важного соотношения — с формулы Кубо [229] для коэффициента диффузии.

В теории поляронов малого радиуса эта формула была эффективно преобразована и использована Ю. А. Фирсовым и его сотрудниками [156]. В теории экситонов результаты [156] использовались Ю. В. Конобеевым [187], а также Гровером и Силби [157].

§ 2. Общее выражение для коэффициента диффузии экситонов малого радиуса

Согласно Кубо [229], результат квантовомеханического обобщения расчета тензора коэффициента диффузии может быть представлен следующим выражением:

$$D_{ik} = \frac{1}{\beta} \lim_{s \rightarrow 0} \int_0^{\infty} e^{-st} dt \int_0^{\beta} d\lambda \langle \hat{V}_i(-i\hbar\lambda) \hat{V}_k(t) \rangle, \quad (5.2)$$

где $\beta = 1/k_B T$, $\hat{V}(t)$ — оператор скорости диффундирующей частицы в представлении Гейзенберга, скобки означают усреднение по Гиббсу *). Если считать, что в кристалле имеется только один экситон, то оператор радиуса-вектора его «центра тяжести» имеет вид

$$\hat{R} = \sum_{n\alpha} R_{n\alpha} B_{n\alpha}^+ B_{n\alpha}, \quad (5.3)$$

где $R_{n\alpha} = n + r_{\alpha}$, n — целочисленный вектор решетки, r_{α} — вектор, определяющий положение молекулы в ячейке ($\alpha = 1, 2, \dots, \sigma$). Если \hat{H} — гамильтониан кристалла, то оператор скорости

$$\hat{V} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}\hat{R}]. \quad (5.4)$$

*) Легко убедиться, что для классических частиц ($\hbar \rightarrow 0$) и в приближении времени релаксации ($v_{ij}(t) = v_0 e^{-t/\tau}$) соотношение (5.2) приводит для изотропной среды к известному результату $D_{ij} = 1/3 \langle v^2 \tau(v) \rangle \delta_{ij}$.

Полагая, что гамильтониан \hat{H} имеет вид

$$\hat{H} = \sum_{n\alpha} \hat{H}_0(n\alpha) B_{n\alpha}^+ B_{n\alpha} + \sum_{n\alpha, m\beta} \hat{M}_{n\alpha, m\beta} B_{n\alpha}^+ B_{m\beta} + \sum_x \hbar\omega_x b_x^+ b_x, \quad (5.5)$$

где операторы $\hat{H}_0(n\alpha)$ и $\hat{M}_{n\alpha, m\beta}$ являются функциями b_x^+ , b_x^- , т. е. операторов рождения и уничтожения фонона сорта $x \equiv (\mathbf{q}\mathbf{r})$ с энергией $\hbar\omega_x$, находим, подставляя (5.5) в (5.4), что оператор скорости экситона

$$\hat{V} = \frac{i}{\hbar} \sum_{n\alpha, m\beta} \mathbf{R}_{n\alpha, m\beta} \hat{M}_{n\alpha, m\beta} B_{n\alpha}^+ B_{m\beta}, \quad (5.6)$$

где

$$\mathbf{R}_{n\alpha, m\beta} = \mathbf{R}_{n\alpha} - \mathbf{R}_{m\beta}.$$

В дальнейшем в соотношении (5.6) не будем принимать во внимание зависимость величин $\hat{M}_{n\alpha, m\beta}$ от b_x , b_x^+ . При слабом экситон-фононном взаимодействии учет этой зависимости приводит в выражении для D_{ik} лишь к малым поправкам. Если же экситон-фононное взаимодействие считается относительно слабым, то достаточным оказывается учет зависимости от b_x^+ , b_x^- лишь в операторе $\hat{H}_0(n\alpha)$. Принимая во внимание сказанное, заменим в (5.6) оператор $\hat{M}_{n\alpha, m\beta}$ числом $M_{n\alpha, m\beta}$. В этом случае тензор D_{ik} после интегрирования (5.2) по t и λ можно записать в виде

$$D_{ik} = -\frac{1}{2\hbar^2} \sum_{nm} \sum_{n'm'} R_{n,m}^i M_{n,m} R_{n',m'}^k M_{n',m'} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle B_n^+(t) B_m(t) B_{n'}^+(0) B_{m'}(0) \rangle, \quad (5.7)$$

$n \equiv (n\alpha)$, $m \equiv (m\beta)$ и т. д., или же в виде

$$D_{ik} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} v_{\alpha\beta}^i(\mathbf{k}) v_{\gamma\delta}^k(\mathbf{k}') \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle B_{\mathbf{k}\alpha}^+(t) B_{\mathbf{k}\beta}(t) B_{\mathbf{k}'\gamma}^+(0) B_{\mathbf{k}'\delta}(0) \rangle, \quad (5.7a)$$

где введены бозе-операторы

$$B_{\mathbf{k}\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{n}} B_{\mathbf{n}\alpha} \quad (5.76)$$

и векторы

$$v_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{1}{i\hbar} \sum_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{n}-\mathbf{m})} \mathbf{R}_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} M_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}. \quad (5.7b)$$

В кристаллах с одной молекулой в элементарной ячейке вектор $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ определяется соотношением

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{i\hbar} \sum_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{n}-\mathbf{m})} (\mathbf{n} - \mathbf{m}) M_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}),$$

где $E(\mathbf{k}) = \Delta + \sum_m e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{m}-\mathbf{n})} M_{\mathbf{n}, \mathbf{m}}$ — энергия экситона. Таким образом, в этом случае $v(\mathbf{k})$ — групповая скорость экситона с волновым вектором \mathbf{k} . В кристаллах же с несколькими молекулами в элементарной ячейке величины $v_{\text{эф}}(\mathbf{k})$ являются лишь вспомогательными.

Итак, как это следует из (5.7), задача вычисления тензора D_{ik} сводится к расчету двухчастичных корреляционных функций. В случае достаточно слабой экситон-фононной связи решение уравнения для корреляционной функции $\langle B_{\mathbf{k}\alpha}^{\dagger}(t) B_{\mathbf{k}\beta}(t) B_{\mathbf{k}'\gamma}^{\dagger}(0) B_{\mathbf{k}'\delta}(0) \rangle$ эквивалентно решению кинетического уравнения Больцмана (об условиях применимости уравнения Больцмана речь шла выше, вывод соответствующего уравнения для корреляционной функции дан в обзоре Д. Н. Зубарева [230]). В случае же сильной связи экситонов с фононами нарушается условие (5.1) и уравнение для корреляционной функции, фигурирующей в (5.7), оказывается уже неэквивалентным уравнению Больцмана.

Во введении к этой главе уже подчеркивалось, что сильная экситон-фононная связь приводит к локализации экситона в узле решетки, в результате чего экситон ведет себя подобно классической частице и может прыгать из ячейки в ячейку. Используя результаты теории поляронов малого радиуса [156], можно показать, что в обсуждаемом предельном случае движение экситона является последовательностью некоррелированных актов перескока (т. е. процесс — марковский) и описывается уравнением случайных блужданий по узлам решетки.

Если $P(m, t)$ — вероятность того, что в момент времени t экситон находится в узле решетки m , то в рамках теории случайных блужданий уравнение для функции $P(m, t)$ имеет вид

$$\frac{dP(m, t)}{dt} = \sum_{m'} [W(m', m) P(m') - W(m, m') P(m)], \quad (5.8)$$

где $W(m', m)$ — вероятность перескока из узла m' в узел m за единицу времени *). Если функцию $P(m, t)$ считать мало изменяющейся на длинах порядка постоянной решетки, то уравнение (5.8) сводится к уравнению диффузии. Действительно, считая вектор \mathbf{m}

*) Однако уже в следующем приближении (относительно матричных элементов резонансного взаимодействия) процесс блужданий становится не марковским [156]. В этом случае уравнение для $P(m, t)$ становится во времени интегродифференциальным:

$$\frac{dP(m, t)}{dt} = \sum_{m'} \int_0^t \tilde{W}(m', m, \tau) [P(m', t-\tau) - P(m, t-\tau)] d\tau,$$

т. е. процесс блужданий приобретает «память». Этому же вопросу применительно к молекулярным кристаллам посвящена работа [231].

изменяющимся непрерывно, имеем

$$P(\mathbf{m}') = P(\mathbf{m}) + \sum_i (\mathbf{m}' - \mathbf{m})_i \frac{dP(\mathbf{m})}{dm_i} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\mathbf{m}' - \mathbf{m})_i (\mathbf{m}' - \mathbf{m})_j \frac{d^2P(\mathbf{m})}{dm_i dm_j}.$$

Подставляя это соотношение в (5.8) и принимая во внимание, что $W(\mathbf{m}, \mathbf{m}') = W(\mathbf{m}', \mathbf{m})$, получаем

$$\frac{\partial P(\mathbf{B}, t)}{\partial t} = D_{i,j} \frac{\partial^2 P(\mathbf{r}, t)}{\partial x_i \partial x_j},$$

где тензор коэффициента диффузии

$$D_{i,j} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{m}'} (\mathbf{m}' - \mathbf{m})_i (\mathbf{m}' - \mathbf{m})_j W(\mathbf{m}', \mathbf{m}). \quad (5.9)$$

В кристаллах с несколькими молекулами в элементарной ячейке типа кристалла антрацена, где имеются операции симметрии, переводящие молекулы с разными α друг в друга, аналогичная процедура приводит к соотношению

$$D_{i,j} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{m}\beta} (r_{n\sigma} - r_{\mathbf{m}\beta})_i (r_{n\alpha} - r_{\mathbf{m}\beta})_j W(n\alpha, \mathbf{m}\beta). \quad (5.9a)$$

Таким образом, в обсуждаемой ситуации вычисление коэффициента диффузии сводится к нахождению вероятностей перескока $W(\mathbf{m}, \mathbf{m}')$, что и было использовано Трлифаем [223].

Результаты расчета тензора D_{ik} для случая сильной экситон-фононной связи обсуждаются в следующем параграфе. Некоторые вопросы кинетики экситонов с использованием уравнений случайных блужданий рассматриваются также в гл. VI.

Отсутствие достаточно полных данных о структуре экситонных зон и о величинах констант экситон-фононного взаимодействия препятствует проведению количественных расчетов коэффициентов диффузии экситонов в молекулярных кристаллах для тех или иных моделей экситонов. Однако, как это будет показано ниже, температурные зависимости коэффициента диффузии экситона существенным образом различаются для экситонов когерентных и некогерентных. Поэтому именно изучение зависимости коэффициента диффузии экситона от температуры является в настоящее время основным методом определения вида экситонного механизма переноса энергии в кристаллах.

§ 3. Подвижность некогерентных («локализованных») экситонов

В предыдущей главе (см. § 2) уже подчеркивалось, что некогерентным экситонам отвечают относительно малые значения матричных элементов резонансного взаимодействия. В этом случае при вычислении тензора D_{ik} можно ограничиться учетом лишь первых (квадратичных) членов разложения выражения (5.7) в ряд по степеням величин $M_{n,m}$, так что для D_{ik} получаем

$$D_{ik} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{nm} R_{n,m}^i R_{n,m}^j |M_{n,m}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle B_n^+(t) B_m(t) B_m^+(0) B_n(0) \rangle, \quad (5.10)$$

причем, стоящая в (5.10) корреляционная функция должна определяться с использованием гамильтониана (5.5) при $\hat{M}_{n,m}=0$. Если считать, что оператор $\hat{H}_0(n\alpha)$ содержит только линейные по b_x^+ , b_x слагаемые, то с помощью описанного в предыдущей главе унитарного преобразования оператор (5.5) при $\hat{M}_{n,m}=0$ диагонализуется на состояниях некогерентных («локализованных») экситонов (их операторы рождения (уничтожения) $\hat{B}_n^+(\hat{B}_n)$; см. гл. IV, § 2). В этом представлении выражения для тензора D_{ik} сохраняют свой вид и лишь операторы B_n^+ , B_n заменяются на \hat{B}_n^+ , \hat{B}_n .

Так как коэффициент диффузии не зависит от концентрации экситонов, при его вычислении будем считать, что в кристалле имеется один экситон. Принимая во внимание трансляционную инвариантность кристалла, находим, в полном соответствии с (5.9), что

$$D_{ik} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_m R_{n,m}^i R_{n,m}^j |M_{n,m}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \hat{B}_n^+(t) \hat{B}_m(t) \hat{B}_m^+(0) \hat{B}_n(0) \rangle,$$

или (см. § 2 и 10 гл. IV)

$$D_{ik} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_m R_{n,m}^i R_{n,m}^j |M_{n,m}|^2 \times \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left(\frac{i\Delta_{nm}t}{\hbar}\right) \langle e^{\delta_n(t)} e^{-\delta_m(t)} e^{\delta_m(0)} e^{-\delta_n(0)} \rangle, \quad (5.11)$$

где Δ_{nm} — разность энергий кристалла в состояниях с одинаковыми числами заполнения фононов, которым отвечают локализации экситона в узлах решетки n и m . В кристаллах типа кристалла антрацена, где операции симметрии решетки переводят все молекулы элементарной ячейки друг в друга, энергия $\Delta_{nm}=0$. В этом случае следует вспомнить, что используемые здесь состояния экс-

тонов вместе с соответствующей им локальной деформацией являются стационарными только благодаря неучету в (5.5) членов не только с M_{nm} , но и слагаемых, квадратичных по фоновым операторам b^+ , b . Учет конечного времени жизни упомянутых состояний приводит к появлению под интегралом (5.14) дополнительного множителя $\exp(-2\Gamma t/\hbar)$, где Γ — ширина уровня «локализованного» экситона. Поэтому в кристаллах типа антрацена

$$D_{ik} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_m R_{n,m}^i R_{n,m}^j |M_{n,m}|^2 \times \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{2\Gamma t}{\hbar}\right) \langle e^{S_n(t)} e^{-S_m(t)} e^{S_m(0)} e^{-S_n(0)} \rangle dt,$$

или (см. также § 10 гл. IV)

$$D_{ik} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_m R_{n,m}^i R_{n,m}^j |M_{n,m}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{2\Gamma t}{\hbar} + g_{nm}(t)\right) dt, \quad (5.12)$$

где

$$g_{nm}(t) = \sum_{qr} |U_{nr}(q) - U_{mr}(q)|^2 [(N_{qr} + 1) \exp(-i\omega_{qr}t) + \\ + N_{qr} \exp(i\omega_{qr}t) - (2N_{qr} + 1)]. \quad (5.12a)$$

Величины $|M_{n,m}|^2$ убывают, как $1/|\mathbf{n}-\mathbf{m}|^6$ или более быстро. Поэтому в (5.12) при суммировании по m достаточно ограничиться ближайшими соседями. Пренебрегая несущественным для целей качественного анализа различием функции $g_{nm}(t)$ для разных соседей, получаем

$$D_{ik} = d_{ik} F(T), \quad (5.13)$$

где

$$d_{ik} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_m R_{n,m}^i R_{n,m}^j |M_{n,m}|^2, \quad F(T) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{2\Gamma|t|}{\hbar} + g(t)\right) dt. \quad (5.13a)$$

Функция $F(T)$ равна функции $G^+(E)$ (см. (4.98)) при $E = \tilde{\Delta} + 2i\Gamma$. Поэтому при нахождении величины $F(T)$ могут быть использованы приведенные в § 9 гл. IV результаты. Именно вклад в величину интеграла $F(T)$ от больших значений t ($t \gg \Omega_D^{-1}$) равен

$$F_1(T) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{2\Gamma|t|}{\hbar} + g(\infty)\right] dt = \frac{e^{-2M}}{4\pi\Gamma}, \\ 2M = \sum_{qr} |\Delta U_{qr}|^2 (2N_{qr} + 1),$$

где ΔU_{qr} — разность значений $U_{qr}(n)$ для соседних узлов решетки. В то же время вклад малых значений t ($t \ll \Omega_D^{-1}$) в интеграле F определяется соотношением

$$F_2(T) = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\pi}{\tilde{B}}} \exp\left(-\frac{A}{\tilde{B}}\right),$$

где

$$A = \sum_{qr} |\Delta U_{qr}|^2 \hbar \omega_{qr}, \quad \tilde{B} = 2 \sum_{qr} |\Delta U_{qr}|^2 (2N_{qr} + 1) \hbar^2 \omega_{qr}^2.$$

Приближенно

$$F(T) = F_1(T) + F_2(T) = \frac{1}{\pi} \left[\frac{e^{-2M}}{4\Gamma} + \sqrt{\frac{\pi}{\tilde{B}}} e^{-A/\tilde{B}} \right]. \quad (5.14)$$

Результату Трлифая [223] отвечает в (5.14) учет только второго слагаемого. При повышении температуры это слагаемое возрастает. В частности, при температурах, больших дебаевской, где

$$\tilde{B} = 4Ak_B T,$$

второе слагаемое содержит экспоненту $\exp(-E_a/k_B T)$, где $E_a = A/4$ — энергия активации перескока. Так как в том же температурном интервале первое слагаемое в (5.14) экспоненциально мало, приходим к выводу, что при достаточно высоких T коэффициент диффузии некогерентного экситона следует экспоненциальной зависимости от температуры

$$D_{ik} \approx d_{ik} e^{-E_a/k_B T} \quad (E_a > 0). \quad (5.15)$$

Первое слагаемое в (5.14) отвечает процессам перескока экситона, в которых состояние фононной системы не изменяется. Фигурирующий здесь множитель e^{-2M} аналогичен фактору Дебая—Валлера, определяющего интенсивность бесфононных линий в спектре поглощения света примесью (см. гл. IV, § 9) и появляющегося во всех тех ситуациях, типа рассмотренной здесь, когда может быть прослежена аналогия с эффектом Мессбауэра.

В теории подвижности поляронов малого радиуса такого рода процессы были изучены Ю. А. Фирсовым и его сотрудниками [156]. Их возможная роль в диффузии экситонов была подчеркнута Ю. В. Конобеевым [187].

Если при вычислении функции $F(T)$ пренебречь эффектом корреляций смещений, который обсуждался в § 10 гл. IV, то коэффициент диффузии оказывается пропорциональным интегралу перекрытия спектров люминесценции экситона и его спектра поглощения. При этом вместо величины F_1 получается интеграл, связанный с перекрытием бесфононных линий и равный величине $\exp(-4M)/4\pi\Gamma$. Если вспомнить определение величины M (§ 9

гл. IV), находим, что (n и m — соседи)

$$4M - 2\tilde{M} = 2 \operatorname{Re} \sum_{qr} U_{qr}(n) U_{qr}^*(m) (2N_{qr} + 1).$$

Эта разность, вообще говоря, является величиной порядка $2\tilde{M}$, что еще раз показывает невозможность сведения расчета коэффициента диффузии экситона к расчету перекрытия его спектров испускания и поглощения света.

Так как с ростом температуры величина \tilde{M} возрастает, первое слагаемое в (5.14) может оказаться актуальным только в области достаточно низких температур (напомним, что речь идет о таких кристаллах, где даже при низких температурах экситоны являются, как это предполагалось, некогерентными). Бесфононная линия должна быть при этом достаточно интенсивной, однако какие-либо когерентные эффекты (например, давидовское расщепление) должны отсутствовать (т. е. ширина даже бесфононной линии должна быть большой по сравнению с матричными элементами резонансного взаимодействия).

В тех кристаллах, где при низких температурах экситоны когерентны, а при повышении температуры становятся некогерентными, учет первого слагаемого в (5.14) вряд ли может оказаться существенным в силу его относительной малости.

Отметим, что нет оснований считать существенно различающимися константы экситон-фононного взаимодействия для синглетных и триплетных экситонов. Так как в то же время у триплетных экситонов матричные элементы резонансного взаимодействия $M_{n,m}$ более чем на порядок меньше (по абсолютной величине) соответствующих матричных элементов синглетных экситонов, некогерентные триплетные экситоны в молекулярных кристаллах должны быть частым явлением. Когерентные триплетные экситоны при достаточно низких температурах возможны лишь в кристаллах с очень слабой экситон-фононной связью (пример такого кристалла — антрацен [232]; в этом кристалле при $T \leq 4^\circ \text{K}$ наблюдается давидовское расщепление линий триплетных экситонов, ширина экситонной зоны $\Delta E_s \approx 10 \text{ см}^{-1}$).

Напомним наконец, что приведенные выше результаты расчета коэффициента диффузии некогерентных экситонов были получены в предположении о преобладающей роли операторов экситон-фононного взаимодействия, линейных по смещению ядер. Учет и квадратичных слагаемых приводит для тензора D_{ik} также к соотношению вида (5.12), в котором, однако, выражение $g_{nm}(t)$, наряду с приведенными в (5.12а), содержит дополнительные члены, обусловленные вкладом неучтенных при выводе (5.12) слагаемых в операторе экситон-фононного взаимодействия. Мы не будем здесь приводить более общее выражение для $g_{nm}(t)$, поскольку оно весьма громоздко. К тому же, расчеты тензора D_{ik} в такой более

общей постановке в настоящее время отсутствуют. Вместо этого рассмотрим другую предельную ситуацию, обсуждавшуюся Мунном и Зибрандом [233], в которой учтено только квадратичное по смещениям взаимодействие экситона с внутримолекулярными колебаниями.

Если B_n^+ , B_n — операторы рождения и уничтожения экситона в узле n , то используемое в модели [233] экситон-фононное взаимодействие может быть записано в виде

$$\hat{H}' = -\frac{1}{2} m \omega_2^2 \sum_n x_n^2 B_n^+ B_n,$$

где x_n и m — смещение и масса внутримолекулярного осциллятора в молекуле n , ω_2^2 — константа экситон-фононного взаимодействия, определяющая изменение частоты внутримолекулярного колебания при переходе молекулы в возбужденное (электронное) состояние. Если ω_0 — частота внутримолекулярного колебания в основном состоянии, то после возмущения молекулы n соответствующая частота равна $\omega_0 = \sqrt{\omega_0^2 - \omega_2^2}$. В работе [233] обсуждались свойства экситонов в одномерном молекулярном кристалле, потенциальная энергия смещений в основном состоянии (когда экситоны отсутствуют) принималась в следующем виде:

$$V(x_1, x_2, \dots, x_N) = \sum_{r=1}^N \frac{1}{2} m [\omega_0^2 x_r^2 + \omega_1^2 x_r (x_{r+1} + x_{r-1})].$$

Частота фононов при этом определяется, очевидно, соотношением

$$\omega_k^2 = \omega_0^2 + \omega_1^2 \cos ka,$$

где $k = 2\pi p/Na$, a — постоянная решетки, $p = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{N}{2}$, ширина фононной зоны $\Delta = \omega_1^2/\omega_0$.

Если в кристалле имеется экситон, локализованный в одном из узлов решетки, то, наряду с приведенным выше непрерывным спектром колебаний, появляется также связанное с экситоном локальное колебание с частотой ω , определяемой соотношением $\omega^2 = \omega_0^2 - (\omega_1^4 + \omega_2^4)^{1/2}$. Поэтому при перескоке экситона на соседний узел происходит перестройка нормальных колебаний решетки.

В [233] рассматривается связь экситонов с такими внутримолекулярными колебаниями, у которых $\omega_2 \gg \omega_1$. В этом случае связанное с экситоном локальное колебание фактически локализовано на одной молекуле. Если при вычислении матричного элемента перехода экситона на соседний узел вообще пренебречь величиной ω_1 (т. е. пренебречь шириной фононной зоны), то в качестве волновой функции решетки с одним экситоном в узле n могут быть

использованы произведения осцилляторных волновых функций

$$\chi_n = \varphi(v_n) \prod_{r \neq n} \varphi_0(v_r),$$

где v_r — квантовое число осциллятора в узле r , φ — волновая функция осциллятора с частотой $\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \omega_2^2}$, φ_0 — волновая функция осциллятора с частотой ω_0 . Если M — матричный элемент резонансного взаимодействия, отвечающий переходу экситона на соседний узел в жесткой решетке, то при учете экситон-фононного взаимодействия матричный элемент перехода $n \rightarrow n+1$ определяется соотношением

$$|H_{n, n+1}| = M \langle \chi_{n+1} \{v'_r\} | \chi_n \{v_r\} \rangle$$

или, если учесть вид функций χ_n ,

$$\begin{aligned} |H_{n, n+1}| &= M \langle \varphi(v_n) | \varphi_0(v'_n) \rangle \langle \varphi_0(v_{n+1}) | \varphi(v'_{n+1}) \rangle \prod_{r(r \neq n, n+1)} \langle \varphi_0(v_r) | \varphi_0(v'_r) \rangle = \\ &= MS(v_n, v'_n) S(v_{n+1}, v'_{n+1}) \prod_{r(r \neq n, n+1)} \delta_{v_r, v'_r}, \end{aligned}$$

где $S(v_n, v'_n)$ — интеграл перекрытия волновых функций осцилляторов с частотами ω и ω_0 при одном и том же равновесном значении координаты. Из приведенного выше выражения для $|H_{n, n+1}|$ следует, что при переходе $n \rightarrow n+1$ должны выполняться условия $v_r = v'_r$, при $r \neq n, r \neq n+1$, и, кроме того, условие сохранения полной энергии дает

$$\hbar\omega v_n + \hbar\omega_0 v_{n+1} = \hbar\omega_0 v'_n + \hbar\omega v'_{n+1},$$

откуда

$$(v_n - v'_{n+1})\omega = (v'_n - v_{n+1})\omega_0.$$

Так как $\omega \neq \omega_0$, это условие выполняется, если выражения по обе стороны неравенства обращаются в нуль, т. е. если $v_n = v'_{n+1}$ и $v'_n = v_{n+1}$ одновременно. Таким образом,

$$|H_{n, n+1}| = MS^2(v_n, v_{n+1}) \delta_{v_n, v'_{n+1}} \delta_{v_{n+1}, v'_n} \prod_{r(r \neq n, n+1)} \delta_{v_r, v'_r}.$$

При заданном начальном распределении чисел фононов $\{v_r\}$ выражение $|H_{n, n+1}|^2$ должно быть просуммировано по всем возможным числам заполнения фононов $\{v'_r\}$. Соответствующий результат, т. е. фактически величина $M^2 S^4(v_n, v_{n+1})$, должен быть затем усреднен с помощью термодинамических распределений для величин v_n и v_{n+1} . Согласно [233],

$$\langle S^4 \rangle_T = \frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} = \text{th} \left(\frac{\beta \hbar \omega_0}{2} \right),$$

где

$$\sigma = \exp(-\beta \hbar \omega_0), \quad \beta = 1/k_B T.$$

Учтем теперь, что при конечных температурах в решетке имеется конечное число реальных фононов $\nu_T = \sigma / (1 - \sigma)$ и спектр каждого из них в пределах ширины фононной зоны $\Delta = \omega_1^2 / \omega_0$ непрерывен. Поэтому обсуждаемый переход экситона $n \rightarrow n+1$ осуществляется в системе с непрерывным спектром, когда для вероятности перехода $W(n, n+1)$ может быть использовано соотношение

$$W(n, n+1) = \frac{2\pi}{\hbar} |\overline{H_{n, n+1}}|^2 \rho(E),$$

где $\rho(E)$ — плотность конечных состояний системы,

$$\rho(E) = \nu_T / \Delta = \nu_T \omega_0 / \omega_1^2.$$

Следовательно,

$$W(n, n+1) = \pi \omega_0 \left(\frac{M}{\hbar \omega_1} \right)^2 \frac{\exp(-\theta/2T)}{\text{ch}(\theta/2T)},$$

где $\theta = \hbar \omega_0 / k$ — характеристическая температура осциллятора. Неопределенность энергии начального состояния, связанная с возможностью перехода $n \rightarrow n+1$, определяется величиной $\delta = 2\pi \hbar W(n, n+1)$. Для того чтобы выполненный расчет плотности состояний $\rho(E)$ был оправдан, необходимо, чтобы величина δ была мала по сравнению с шириной фононной зоны Δ . Это требование приводит к следующим границам применимости полученного выше выражения для $W(n, n+1)$:

$$\frac{\pi^2}{2} \xi^2 \left(\frac{\sigma}{1+\sigma} \right) \ll 1,$$

где $\xi = 4M / \Delta$. Коэффициент диффузии для обсуждаемой системы $D = 2a^2 W(n, n+1) = (\pi a^2 M \xi / \hbar) [\sigma / (1 + \sigma)]$. Таким образом, рассматриваемая модель, как и теория Трлифая при высоких температурах, приводит с ростом T к экспоненциальному возрастанию коэффициента диффузии экситона. Если же $T \rightarrow 0$, то найденное выше значение D стремится к нулю, что связано с резким уменьшением числа реальных фононов. Следует, однако, учесть, что при достаточно низких температурах экситоны могут стать когерентными. Длина их пробега, обусловленная рассеянием на реальных фононах, в трехмерных кристаллах $l \approx a^3 / \nu_T \sigma_0$, где σ_0 — сечение рассеяния, так что коэффициент диффузии $D \sim \left(\frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \right) l \sim e^{\theta/T}$ с понижением температуры возрастает очень быстро (подробный вывод этой зависимости см. в [233]). Такого рода механизм рассеяния экситона на термически создаваемых дефектах решетки (в данном случае в качестве дефекта выступает реальный оптический фонон) обсуждается ниже в § 5 (см. [234]). Здесь лишь отметим, что при сравнении результатов теории с экспериментом всегда следует иметь в виду возможность интерференции различных механизмов экситон-фононного взаимодействия. Поэтому тот или иной меха-

низ диффузии экситона удобно изучать в таких температурных интервалах, где этот механизм является основным. С этой точки зрения механизм Муна и Зибранда [233] представляет, по-видимому, интерес для анализа подвижности триплетных экситонов с их малыми значениями энергии резонансного взаимодействия M . Если, следуя [233], для таких экситонов в антрацене принять, что $\omega_0 \approx 300 \text{ см}^{-1}$, $a = 10 \text{ \AA}$, $M = 0,5 \text{ см}^{-1}$, $\xi = 0,2$, то для комнатной температуры получается величина *) $D \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$, что по порядку величины согласуется с данными эксперимента [232]. Правда, этот же эксперимент указывает, что величина D для триплетных экситонов в антрацене с ростом T (в интервале температур 100—400 °K) падает, так что вопрос о механизме диффузии экситонов в указанном случае по-прежнему остается открытым.

§ 4. Длина свободного пробега и коэффициент диффузии когерентных экситонов

Если реализуется случай слабой экситон-фононной связи, то, как подчеркивалось ранее, экситон-фононное взаимодействие можно учесть методами теории возмущений. Вызванное этим взаимодействием изменение формы и положения экситонной зоны здесь несущественно и рассматриваться не будет. Однако, независимо от того, сколь значительную часть экситон-фононного взаимодействия удастся при этом учесть, всегда остается такая его часть, которая делает состояния рассматриваемых здесь когерентных экситонов нестационарными.

При рассеянии экситона на фоновых, вообще говоря, изменяются волновой вектор и энергия экситона. Поэтому, если $\delta E(\mathbf{k})$ — обусловленная экситон-фононным взаимодействием ширина уровня энергии экситона с волновым вектором \mathbf{k} , то соответствующая неопределенность волнового вектора $\delta \mathbf{k}$ связана с $\delta E(\mathbf{k})$ соотношением

$$\delta E(\mathbf{k}) = \hbar v(\mathbf{k}) \delta k, \quad (5.16)$$

где $v(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$ — групповая скорость экситона.

Наличие неопределенности волнового вектора у экситона свидетельствует о том, что из-за экситон-фононного взаимодействия состояние экситона в кристалле фактически реализуется не в виде плоской волны, а в виде волнового пакета, размеры которого

*) По порядку величины $D \approx a^2 \nu$, где ν — частота перескоков экситона ($\frac{1}{\nu}$ — среднее время перескока). Для указанного значения D величина $\frac{1}{\nu} \approx 2 \cdot 10^{-10} \text{ сек}$. У синглетных экситонов это время может быть на несколько порядков меньшим.

δx , δy , δz можно оценить из соотношений неопределенности $\delta x \delta k_x \sim 1$ и т. д. Перемещение волнового пакета экситона означает перенос энергии, так что для вычисления соответствующего коэффициента диффузии необходимо оценить время и длину свободного пробега волнового пакета. Таким образом, для когерентных экситонов ситуация оказывается вполне аналогичной той, которая имеет место при рассмотрении фононной теплопроводности [235].

В отличие от случая локализованных экситонов, когда коэффициент диффузии определяется частотой перескока возбуждения из одного узла в другой, в случае когерентных экситонов, как и в теории подвижности электронов или дырок в кристаллах (см., например, [236]), для определения коэффициента диффузии необходимо знать время релаксации τ , определяемое, согласно Фрелиху [237], соотношением

$$\frac{1}{\tau} = - \sum_{\mathbf{qr}} \frac{\Delta k_x(\mathbf{q})}{k_x} [W_{\mathbf{n}}^k(\mathbf{qr}) + W_{\mathbf{n}}^k(\mathbf{qr})], \quad (5.17)$$

где \mathbf{k} — волновой вектор экситона до столкновения, $\Delta \mathbf{k}(\mathbf{q})$ — изменение волнового вектора экситона при столкновении с фононом \mathbf{qr} , $W_{\mathbf{n}}^k(\mathbf{qr})$ — вероятность поглощения фонона \mathbf{qr} , $W_{\mathbf{n}}^k(\mathbf{qr})$ — вероятность испускания фонона \mathbf{qr} (отнесенные к единице времени). Новые значения волнового вектора экситона, с точностью до целочисленного вектора обратной решетки, равны $\mathbf{k}' = \mathbf{k} \pm \mathbf{q}$ для случая поглощения и испускания фонона соответственно. Индекс r определяет номер ветви фонона.

В соответствии с (5.17) время релаксации τ можно представить соотношением

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{ак}}} + \frac{1}{\tau_{\text{оп}}}, \quad (5.17a)$$

где $1/\tau^{\text{ак}}$ и $1/\tau^{\text{оп}}$ — число столкновений экситона с акустическими и оптическими фононами за 1 сек. Подобно тому, как это имеет место для электронов в полупроводниках [236], τ есть время, равное примерно времени свободного пробега экситона относительно столкновений с фононами. Обычно достаточно нескольких столкновений для того, чтобы экситоны в зоне пришли в состояние термодинамического равновесия с фононами. Таким образом, если время жизни экситона значительно превышает время τ , экситоны перед гибелью, обусловленной либо превращением в свет, либо, например, захватом примесной молекулой, можно считать, как уже неоднократно указывалось, находящимися в состоянии термодинамического равновесия с решеткой.

Коэффициент диффузии экситона выражается через время релаксации τ следующим образом:

$$D = \frac{1}{3} \overline{v^2} \tau \approx \frac{1}{3} \tau v^2 \quad (5.18)$$

где \bar{v}^2 — средний квадрат групповой скорости экситона, τ — среднее время релаксации.

Величины, фигурирующие в (5.17), строго говоря, следует вычислять, явно используя выражения для волновых пакетов. Если, однако, возникающие при этом функции, зависящие от волнового вектора экситона, мало изменяются на интервале порядка неопределенности волнового вектора экситона в волновом пакете, соответствующие расчеты вероятностей переходов, как и во всех аналогичных случаях кинетики (электроны, дырки, фононы и т. д.), можно вести, используя для экситонов как до, так и после рассеяния волновые функции в виде плоских волн. При вычислении W будем, кроме того, пренебрегать эффектом смешивания состояний экситонов и поперечных фотонов, а в качестве оператора экситон-фононного взаимодействия используем оператор \hat{H}_{ei} , определяемый выражением (4.44а), или же (4.44б), если существен эффект перенормировки экситонной зоны. Такое приближение (неучет поляритонных эффектов) оправдано, если сила осциллятора, отвечающая экситонному переходу, мала (например, если речь идет о дипольно-запрещенных синглетных либо любых триплетных экситонах) или же если, как уже говорилось в § 11 гл. IV, большинству экситонов в зоне отвечают значения волнового вектора, значительно превышающие волновой вектор световой волны в данной области спектра (не очень низкие температуры).

В этом случае

$$W_{\mathbf{n}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{q}\mathbf{s}) = \frac{2\pi}{N\hbar} |F(\mathbf{k} + \mathbf{q}; \mathbf{k}; \mathbf{q}\mathbf{s})|^2 \bar{N}_{\mathbf{q}\mathbf{s}} \delta[E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \hbar\omega_{\mathbf{s}}(\mathbf{q})], \quad (5.19a)$$

$$W_{\mathbf{n}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{q}\mathbf{s}) = \frac{2\pi}{N\hbar} |F(\mathbf{k} - \mathbf{q}; \mathbf{k}; \mathbf{q}\mathbf{s})|^2 (\bar{N}_{\mathbf{q}\mathbf{s}} + 1) \delta[E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - \hbar\omega_{\mathbf{s}}(\mathbf{q})]. \quad (5.19б)$$

При достаточно низких температурах, когда энергия теплового движения $k_{\text{B}}T$ много меньше ширины экситонной зоны, в состоянии термодинамического равновесия большинство экситонов будет сосредоточено в пространстве волновых векторов в окрестности минимума экситонной зоны. Если точку минимума обозначить через \mathbf{k}_0 , а отклонение волнового вектора \mathbf{k} от \mathbf{k}_0 — через $\boldsymbol{\kappa}$, т. е.

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \boldsymbol{\kappa},$$

то в приближении изотропной эффективной массы закон сохранения энергии при поглощении и испускании фонона экситоном имеет вид

$$\frac{\hbar^2 \boldsymbol{\kappa}^2}{2m^*} \pm \hbar\omega_{\mathbf{s}}(\mathbf{q}) = \frac{\hbar^2 (\boldsymbol{\kappa} \pm \mathbf{q})^2}{2m^*}, \quad (5.20)$$

где m^* — эффективная масса экситона. Для акустических фононов $\omega_s(\mathbf{q}) = v_0 q$, где v_0 — скорость звука (зависимостью величины v_0 от s и от направления \mathbf{q} , ради простоты, пренебрегаем). В этом случае, используя (5.20), получаем

$$q = \mp 2x \cos \theta \pm \frac{2m^*v_0}{\hbar}, \quad (5.21)$$

где θ — угол между векторами \mathbf{x} и \mathbf{q} ;

$$\frac{m^*v_0}{\hbar} \sim 10^5 \left(\frac{m^*}{m} \right) \text{см}^{-1},$$

где m — масса электрона в пустоте и принято $v_0 \approx 10^5$ см/сек. В то же время среднее значение x при данной температуре T можно оценить, воспользовавшись соотношением Больцмановской статистики:

$$\frac{\hbar^2 \bar{x}^2}{2m^*} = \frac{3}{2} k_B T,$$

откуда

$$\bar{x} \equiv (\bar{x}^2)^{1/2} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{3m^*k_B T}. \quad (5.22)$$

Следовательно, вторым слагаемым в (5.21) можно пренебречь, если только

$$k_B T \gg \frac{m^*v_0^2}{3}. \quad (5.23)$$

Таким образом, неравенство (5.23) выполняется, если

$$T \gg \frac{0,1 \text{ }^\circ\text{K}}{4} \left(\frac{m^*}{m} \right). \quad (5.24)$$

В дальнейшем неравенство (5.24) будем считать выполненным, в связи с чем опустим соответствующий член *) под знаком δ -функции в (5.19), а также второе слагаемое в (5.21). Из этого соотношения следует тогда, что в рассматриваемом приближении при заданном значении x волновой вектор фононов, с которыми в первом приближении может взаимодействовать экситон, лежит в пределах $q_{\min} = 0$ и $q_{\max} = 2x$.

Поскольку, как это предполагается, величина $k_B T$ значительно меньше ширины экситонной зоны, для подавляющего большинства экситонов выполняется соотношение

$$xa \ll 1, \quad (5.25)$$

где a — постоянная решетки. Используя это обстоятельство, а также то, что для фононов, на которых рассеивается экситон, $q < 2x$,

*) Возможность пренебречь в (5.21) последним слагаемым означает, что процесс рассеяния экситона является почти упругим. Только в этом случае оправдывается использование выражения (5.17) для вычисления времени релаксации (более подробно см. [236], гл. VII).

представим величину $F(\mathbf{k} + \mathbf{q}; \mathbf{k}; \mathbf{q}\mathbf{s})$ в виде разложения в ряд по степеням q и x и ограничимся учетом лишь первых членов этого разложения. В этом приближении величина $|F(\mathbf{k} + \mathbf{q}; \mathbf{k}; \mathbf{q}\mathbf{s})|^2$ (см. [224, 234]) оказывается линейной функцией q для акустических фононов и константой для оптических фононов. Если, кроме того, пренебречь несущественной здесь зависимостью этой величины от направления векторов \mathbf{q} и \mathbf{x} , а также не принимать во внимание зависимость частоты фонона от направления \mathbf{q} и поляризации, то приближенно

$$|F^{\text{ак}}(\mathbf{k} + \mathbf{q}; \mathbf{k}; \mathbf{q}\mathbf{s})|^2 = |F_0^{\text{ак}}|^2 a q, \quad (5.26a)$$

$$|F^{\text{оп}}(\mathbf{k} + \mathbf{q}; \mathbf{k}; \mathbf{q}\mathbf{s})|^2 = |F_0^{\text{оп}}|^2, \quad (5.26b)$$

где F_0 — постоянные величины. Используя эти соотношения, переходя в (5.17) от суммы по \mathbf{q} к интегралу и принимая во внимание, что

$$\int_0^{2\pi} \frac{\Delta k_x(\mathbf{q})}{k_x} d\varphi = -2\pi \frac{q^2}{2(\mathbf{k}\mathbf{x})},$$

получаем, что время релаксации, обусловленное рассеянием экситона на акустических фононах, определяется соотношением

$$\frac{1}{\tau^{\text{ак}}} = \frac{3 |F_0^{\text{ак}}|^2 a^4 m^*}{4\pi \hbar^3 (\mathbf{k}\mathbf{x})} \left(\frac{k_B T}{\hbar v_0} \right)^5 \int_0^{\xi} x^4 \frac{e^{-x} - e^x}{(e^x - 1)(e^{-x} - 1)} dx, \quad (5.27)$$

где

$$\xi = 2x \hbar v_0 / k_B T. \quad (5.28)$$

Если $\xi < 1$, т. е. (см. (5.22)) если

$$T > \frac{12 m^* v_0^2}{k_B} \approx \left(\frac{m^*}{m} \right) \circ \text{K}, \quad (5.29)$$

подынтегральную функцию в (5.27) можно заменить ее значением при малых x . Интегрирование в этом случае для величины $\tau^{\text{ак}}$ приводит после замены x на \bar{x} (см. (5.22)) к соотношению

$$\frac{1}{\tau^{\text{ак}}(\bar{x})} = \frac{a^4 m^* |F_0^{\text{ак}}|^2}{(\mathbf{k}\mathbf{x}) \pi \hbar^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar v_0} \right) \bar{x}^4. \quad (5.30)$$

Если минимум экситонной зоны расположен в центре зоны Бриллюэна, т. е. если $\mathbf{k} = \mathbf{x}$, то, используя (5.22), (5.30) и (5.18), получаем, что коэффициент диффузии D в той области температур, где выполняется неравенство (5.29), обратно пропорционален корню квадратному из температуры:

$$D \sim 1/\sqrt{T}. \quad (5.31)$$

Это соотношение, полученное в [224] (см. также [234]), как это видно из его вывода, не зависит от модели и, следовательно, спра-

ведливо также для экситонов большого радиуса, находящихся в основном состоянии.

Оно может иметь место и в том случае, если минимум экситонной зоны не расположен в центре зоны Бриллюэна, т. е. если $k_0 \neq 0$, однако $k_0 a < 1$ и, наряду с (5.29), выполняется условие

$$k_B T \gg E(0) - E(k_0). \quad (5.32)$$

В области очень низких температур, когда $\xi \gg 1$, т. е. выполняется неравенство, обратное неравенству (5.29), однако неравенство (5.24) все еще имеет место, в интеграл (5.27) основной вклад вносят большие значения x . Заменяя в (5.27) подынтегральную функцию ее асимптотическим значением при больших значениях x и производя интегрирование, получаем

$$\tau^{\text{ак}}(\bar{x}) = \frac{24a^4 m^* |F_0^{\text{ак}}|^2}{5\pi \hbar^3 (\bar{k}x)} \bar{x}^4. \quad (5.33)$$

Если минимум экситонной зоны отвечает значению $k_0 = 0$, то, как это следует из соотношений (5.22), (5.33) и (5.18), коэффициент диффузии, обусловленный рассеянием на акустических фононах, в области низких температур перестает зависеть от температуры. Если $k_0 \neq 0$, то, так как $(\bar{k}x) = \bar{x}^2$, независимо от выполнения неравенства (5.32), для подавляющего большинства экситонов также имеет место соотношение

$$D = \frac{1}{3} \tau^{\text{ак}}(\bar{x}) \bar{v}^2 \sim \text{const}. \quad (5.34)$$

Таким образом, при $\xi \gg 1$, независимо от того, где в зоне Бриллюэна расположен минимум энергии экситонов, для коэффициента диффузии экситонов, определяемого процессами их рассеяния на акустических фононах, с понижением температуры зависимость $D \sim 1/\sqrt{T}$ переходит в $D = \text{const}$.

Рассмотрим теперь вопрос о влиянии рассеяния экситона на фононах, отвечающих какой-либо ветви r оптических колебаний кристалла.

В области достаточно высоких температур, когда $k_B T > \hbar \omega_r$, т. е. когда кинетическая энергия большинства экситонов намного больше изменения энергии при рассеянии, рассеяние можно приближенно считать упругим и, как при рассмотрении рассеяния экситона на акустических фононах, опустить величину $\hbar \omega_r(\mathbf{q})$ в (5.20). Пренебрегая дисперсией оптических фононов и используя (5.26б), получаем

$$\tau^{\text{оп}}(\bar{x}) = \frac{2a^3 m^* |F_0^{\text{оп}}|^2}{\pi \hbar^3 (\bar{k}x) \bar{x}} \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_r(0)} \right) \bar{x}^4.$$

Сравнение этого соотношения с соотношением (5.30) позволяет сделать вывод о том, что время релаксации, обусловленное рассея-

нием экситона на оптических фононах, имеет при $k_B T > \hbar \omega_s(0)$ точно такую же температурную зависимость, как время релаксации, обусловленное рассеянием экситона на акустических фононах в области температур, определяемых неравенством (5.29).

Что же касается области низких температур, где $k_B T < \hbar \omega_s(0)$, большинство экситонов могут лишь поглощать оптические фононы. Поскольку число оптических фононов в этой области температур экспоненциально мало, $N_{qs} \sim \exp\{-\hbar \omega_s(0)/k_B T\}$, время релаксации $\tau^{\text{оп}}$ оказывается много большим времени релаксации $\tau^{\text{ак}}$, так что, согласно (5.17а),

$$\tau = \tau^{\text{ак}}.$$

Из сказанного следует, что везде, за исключением переходной области температур, где $k_B T \approx \hbar \omega_s(0)$, температурная зависимость коэффициента диффузии свободного экситона такая же, какой она была получена при учете лишь рассеяния на акустических фононах. В переходной же области происходит как бы только изменение константы экситон-фононного взаимодействия. В молекулярных кристаллах, где частоты оптических межмолекулярных колебаний могут составлять величину порядка нескольких десятков обратных сантиметров, указанные аномалии, обусловленные при понижении температуры «выключением» механизма рассеяния экситона на оптических фононах, могут иметь место при температурах порядка десятков градусов Кельвина. При этом с понижением T должно наблюдаться аномальное повышение коэффициента диффузии экситона. (О результатах экспериментальных исследований температурной зависимости коэффициента диффузии экситона см. гл. VII).

В заключение подчеркнем, что область применимости полученных выше соотношений для $D(T)$ ограничена условием применимости кинетического уравнения Больцмана (5.1). Если принять во внимание соотношение (5.18), приходим к выводу, что (5.31) отвечает зависимость времени релаксации τ от температуры $\tau \sim 1/T\sqrt{T}$. Поэтому следует ожидать, что неравенство (5.1) может выполняться лишь в области достаточно низких температур. Разумеется, размер соответствующего температурного интервала зависит от констант экситон-фононного взаимодействия и в настоящее время может быть установлен только экспериментально.

Большинство наиболее изученных ныне молекулярных кристаллов таких, как антрацен, нафталин, пирен и т. д., не принадлежат к кубической сингонии, а являются весьма анизотропными. В связи с этим, естественно, возникает вопрос о том, в какой мере и для анизотропных кристаллов оказываются справедливыми те качественные соображения о температурной зависимости коэффициента диффузии, которые выше были получены для кубических кристаллов (см. также [117]).

Возможность появления анизотропии коэффициента диффузии здесь, конечно, является очевидной из-за, например, анизотропии эффективной массы экситона. Однако характер температурной зависимости ($D \sim 1/\sqrt{T}$), за исключением области низких температур ($T \leq T_0$), сохраняется и в этом случае, если только эффективные массы экситонов в разных направлениях не отличаются друг от друга более чем в несколько раз (именно такая ситуация имеет место, по-видимому, для кристалла нафталина, см. гл. VII).

Более интересным, хотя и менее изученным, является случай таких анизотропных кристаллов, в которых нижней экситонной зоне отвечают большие силы осциллятора. В этом случае, как известно (см., например, [116]), энергия экситона $E(\mathbf{k})$ при малых k является неаналитической функцией k . В одноосных кристаллах, (более общие ситуации см. в [116]) эта зависимость может быть найдена из уравнения дисперсии для необыкновенных электромагнитных волн (поляритонов) *

$$\frac{1}{n^2} = \frac{\cos^2 \theta}{\epsilon_{\perp}(E)} + \frac{\sin^2 \theta}{\epsilon_{\parallel}(E)},$$

где θ — угол между волновым вектором волны \mathbf{k} и оптической осью, а ϵ_{\perp} и ϵ_{\parallel} — «поперечная» и «продольная» компоненты тензора диэлектрической проницаемости. Так как $n^2 = k^2 c^2 / \omega^2$, то при неучете запаздывающего взаимодействия, т. е. при $c \rightarrow \infty$ и конечных ω и k , уравнение для частот поляритона (кулоновского экситона) принимает вид

$$\epsilon_{\parallel}(\omega) \cos^2 \theta + \epsilon_{\perp}(\omega) \sin^2 \theta = 0. \quad (5.35)$$

Если речь идет об окрестности экситонной зоны, которой отвечают дипольные моменты перехода, поляризованные перпендикулярно оптической оси, то $\epsilon_{\perp} \approx \epsilon_0 + \frac{G}{E_0(\mathbf{k}) - E}$, $E = \hbar\omega$, $\epsilon_{\parallel} \approx \epsilon_0$, энергия механического экситона $E_0(\mathbf{k}) = E_0 + \frac{\hbar^2 k_i k_j}{2M_{ij}}$, $\frac{1}{M_{ij}}$ — обратный тензор эффективной массы экситона, так что из уравнения (5.35) получаем, что

$$E(\mathbf{k}) = E_0 + \frac{G \sin^2 \theta}{\epsilon_0} + \frac{\hbar^2 k_i k_j}{2M_{ij}}.$$

Для окрестности экситонной зоны, переход в которую поляризован вдоль оптической оси, $\epsilon_{\perp} \approx \epsilon_0$, $\epsilon_{\parallel} \approx \epsilon_0 + \frac{G}{E_0(\mathbf{k}) - E}$, так что

$$E(\mathbf{k}) = E_0 + \frac{G}{\epsilon_0} \cos^2 \theta + \frac{\hbar^2 k_i k_j}{2M_{ij}}.$$

*) Для обыкновенных (т. е. поперечных) поляритонов $n^2 = \epsilon_{\perp}(E)$, так что полюсы $n^2(E)$ не зависят от направления \mathbf{k} .

Из приведенных соотношений для $E(k)$ следует, что значение $E(k)$ при $k \rightarrow 0$ зависит от того направления, вдоль которого вектор k стремится к нулю. Поэтому в рассматриваемом случае предельное значение энергии экситона, т. е. величина $E(0)$, размывается в целую полосу значений ширины G/ϵ_0 .

Величина G пропорциональна силе осциллятора F ($G = \frac{2\pi\hbar^2 e^2}{mvE_0} F$, где m — масса свободного электрона, v — объем элементарной ячейки). Поэтому обсуждаемый эффект может быть особенно существен для области спектра достаточно интенсивных экситонных переходов. Например, в антрацене неаналитическая добавка к энергии экситона нижней зоны порядка 200 см^{-1} , так что ее учет при изучении диффузии экситонов оказывается существенным во всей области температур, где реализуются когерентные экситоны.

Расчеты коэффициента диффузии экситона в одноосных кристаллах при учете неаналитических добавок к его энергии содержатся в ряде работ В. В. Катыльникова [238] (см. также [433]).

В этих работах используется для экситонов метод решения кинетического уравнения Больцмана, заимствованный из [239] и основанный на разложении функции распределения экситона в ряд по сферическим гармоникам. Отвлекаясь здесь от вопросов обоснования указанной выше процедуры (требует анализа, например, сходимости рядов), отметим лишь основные, полученные в [238], результаты.

В работах [238] было показано, что, вообще говоря, в одноосных кристаллах температурная зависимость разных компонент тензора коэффициента диффузии различна. Она, однако, практически совпадает с таковой для кубического кристалла в одноосных кристаллах при наличии двух соприкасающихся экситонных зон. Аналогичный вывод о зависимости $D(T)$ для не слишком низких температур получен [433] при изучении диффузии экситонов малого радиуса в анизотропной изолированной зоне *).

§ 5. Рассеяние когерентных экситонов на примесях и дефектах кристаллической структуры

В реальных кристаллах, наряду с дефектами кристаллической структуры, возникающими в кристалле либо при его изготовлении, либо под влиянием теплового движения, могут присутствовать также различного рода примеси. В некоторых случаях эти примеси вводятся специально (например, в экспериментах по изучению переноса энергии от основного вещества к примеси).

*) Анизотропия D_{ik} может привести к двумерному или одномерному характеру движения экситона [117].

Иногда же определенного типа примесные молекулы содержатся в кристалле просто по той причине, что от них оказывается трудным избавиться при его выращивании.

Наличие примесей и дефектов структуры кристалла приводит к дополнительному рассеянию экситонов, которое, так же как и рассеяние на фононах, необходимо учитывать при изучении диффузии экситонов. Если $\tau_{\text{н}}$ и $\tau_{\text{д}}$ — времена релаксации, соответствующие рассеянию экситона на примесях и дефектах, то при учете этих процессов полное время релаксации τ определяется соотношением

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{ак}}} + \frac{1}{\tau_{\text{оп}}} + \frac{1}{\tau_{\text{н}}} + \frac{1}{\tau_{\text{д}}}. \quad (5.36)$$

Если c — концентрация молекул примеси, то время релаксации $\tau_{\text{н}}$ определяется соотношением

$$\tau_{\text{н}} = 1/c\sigma_{\text{н}}\bar{v}, \quad (5.37)$$

где $\sigma_{\text{н}}$ — сечение рассеяния экситона на примеси, а \bar{v} — средняя скорость экситона. Для молекулярных кристаллов сечение рассеяния свободного экситона примесью было вычислено О. А. Дубовским и Ю. В. Конобеевым [240], которые в своей работе существенно опирались на более общую теорию И. М. Лифшица [241].

Ниже, следуя работам [240, 241], мы рассмотрим лишь простейшую ситуацию, которая возникает в кубическом кристалле с одной молекулой в элементарной ячейке в том случае, когда какая-нибудь из молекул кристалла (например в узле $n=0$) замещена изотопической примесью.

Термы изотопической примеси смещены относительно термов основного вещества, однако изменение межмолекулярного взаимодействия, возникающее при наличии изотопической примеси, мало и им в первом приближении можно пренебречь. В соответствии со сказанным в § 2 гл. IV в этом приближении к (4.34) добавляется оператор возмущения возбужденных состояний кристалла

$$M_{n,m}^{(1)} = -\Delta\delta_{n0}\delta_{m0}, \quad (5.38)$$

где $\Delta = -\Delta'_{f1} + \Delta_f$ — разность между термами примесной молекулы и молекулы основного вещества в кристалле *). Уравнение для коэффициентов u_n ($v_n=0$; см. (4.45а)) в этом случае принимает вид

$$\left. \begin{aligned} \sum_m M_{n,m} u(m) - \varepsilon u(n) - \Delta\delta_{n0} u(n) &= 0, \\ \varepsilon &\equiv E - \Delta_f, \end{aligned} \right\} \quad (5.39)$$

т. е. с точностью до обозначений совпадает с основным уравнением работы [241], где рассматривалось рассеяние упругих волн кри-

*) Напомним, что $\Delta_f = \varepsilon_f + D_f$ (см. § 2 гл. IV).

сталлической решетки на изотопическом дефекте. При изучении задачи рассеяния необходимо найти то решение уравнения (5.39), которое на бесконечности содержит падающую волну $e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}}$ и волну, расходящуюся из начала координат. Общее решение уравнения (5.39), обладающее нужной асимптотикой, имеет вид

$$u(\mathbf{n}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} + \frac{\Delta u(0)}{N} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{e^{i\mathbf{k}'\mathbf{n}}}{E(\mathbf{k}') - E(\mathbf{k}) - i\eta}, \quad (5.40)$$

$$u(0) = \left[1 - \frac{\Delta}{N} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{1}{E(\mathbf{k}') - E(\mathbf{k}) - i\eta} \right]^{-1}, \quad (5.41)$$

где η — бесконечно малое положительное число, определяющее направление обхода полюса в выражениях (5.40) и (5.41)*).

В дальнейших расчетах используем приближение изотропной эффективной массы

$$E(\mathbf{k}) = E(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \equiv E(0) + M \left(\frac{k}{k_m} \right)^2, \quad (5.42)$$

где $k_m = \pi/a$, M — ширина экситонной зоны:

$$M = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\pi}{a} \right)^2. \quad (5.43)$$

Переходя в (5.40) и (5.41) от суммы по \mathbf{k}' к интегралу, находим, что в рассматриваемом приближении для длинноволновых экситонов (с $k \ll k_m$)

$$\frac{1}{u(0)} = 1 - \xi \left(1 - x^2 + \frac{i\pi x}{2} \right), \quad (5.44)$$

где

$$\xi = \pi\Delta/2M, \quad x = k/k_m. \quad (5.44a)$$

Если, кроме того, $|\mathbf{n}| \gg a$, то

$$\frac{\Delta}{N} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{e^{i\mathbf{k}'\mathbf{n}}}{E(\mathbf{k}') - E(\mathbf{k}) - i\eta} \approx \frac{a\xi}{2} \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}}}{|\mathbf{n}|}.$$

Используя эти соотношения, находим, что амплитуда упругого рассеяния длинноволнового экситона на изотопическом дефекте, обозначаемая ниже через A , определяется следующим образом:

$$A(\mathbf{k}, \Delta) = \frac{a}{2} \frac{\xi}{1 - \xi + \xi x^2 - i \frac{\pi x \xi}{2}}. \quad (5.45)$$

*) Уравнение (5.40) в рассматриваемом случае изотопической примеси отличается от уравнения (4.83) решением однородного уравнения, которое следует учесть в том случае, когда величина ϵ попадает в экситонную зону. Уравнение для $u(0)$, т. е. уравнение (5.41), непосредственно следует из (5.40), если в этом уравнении положить $n=0$.

Следовательно, полное сечение рассеяния экситона на примеси равно

$$\sigma_{\text{н}} = 4\pi |A|^2 = \pi a^2 \frac{\xi^2}{(1 - \xi + \xi x^2)^2 + \pi^2 x^2 \xi^2 / 4}. \quad (5.46)$$

Если $\xi \ll 1$, т. е. если смещение примесного терма мало по сравнению с шириной экситонной зоны, сечение рассеяния экситона мало:

$$\sigma_{\text{н}} \approx \pi a^2 \xi^2. \quad (5.47)$$

Если же осуществляется неравенство $\xi \gg 1$, т. е. если смещение примесного терма велико по сравнению с шириной экситонной зоны, то, как это следует из (5.46),

$$\sigma_{\text{н}} \approx \pi a^2. \quad (5.48)$$

Из соотношения (5.46) следует также, что сечение становится аномально большим при $\xi \rightarrow 1$, когда оно может во много раз превышать геометрическое сечение рассеяния (5.48). Как было показано в [242], этот случай отвечает ситуации, когда от дна экситонной зоны отщепляется локальное состояние, энергия которого близка к дну экситонной зоны и которое поэтому обладает большим радиусом.

Если ввести отношение $\rho = -\varepsilon_i / M$, где ε_i — энергия локального состояния, отсчитанная от дна экситонной зоны, то радиус упомянутого состояния через это отношение выражается следующим образом:

$$r_i = a / \pi \sqrt{\rho}, \quad (5.49)$$

так что сечение рассеяния экситонов с предельно малыми волновыми векторами имеет вид

$$\sigma_{\text{н}}(0) = 4\pi r_i^2, \quad (5.50)$$

т. е. аналогично выражению сечения рассеяния медленных частиц на твердом шаре радиуса r_i .

С помощью формулы (5.36) можно оценить длину свободного пробега $l = \bar{v} \tau_{\text{н}}$, отвечающую рассеянию экситона на примеси. Полагая, что энергия смещения термов Δ много больше ширины экситонной зоны, т. е. $\xi \gg 1$, и используя соотношение (5.48), находим

$$l_{\text{н}} = a / \pi \nu, \quad (5.51)$$

где $\nu = N_{\text{н}} / N$ — отношение числа молекул примеси к полному числу молекул кристалла. Так, например, при концентрациях примеси порядка сотых процента длина свободного пробега (5.51) составляет величину в десятки тысяч постоянных решетки и в этом случае значительно превышает длину свободного пробега экситона, обусловленную рассеянием на фононах.

В целом ряде экспериментов в качестве примесей использовались молекулы, которые, наряду со смещенными термами, обладают также отличными от молекулы основного вещества матричными элементами оператора межмолекулярного взаимодействия. В тех случаях, когда смещение примесного терма значительно превышает изменение упомянутых матричных элементов, сечение рассеяния экситона на примеси определяется в основном эффектом смещения терма, если только в окрестности примесной молекулы не возникают состояния «прилипших» к примеси экситонов, обладающих малой энергией связи и соответственно большим радиусом. Если энергия смещения терма Δ много больше ширины зоны, то свойство этих состояний вообще перестают зависеть от Δ (см. [117], гл. VII) и именно эти состояния определяют сечение рассеяния экситона на примеси.

Перейдем теперь к обсуждению вопроса о рассеянии экситонов на важнейших дефектах кристаллической структуры, какими в молекулярных кристаллах являются вакансии, переориентированные молекулы и, вероятно, дислокации. Если не принимать во внимание деформацию решетки в окрестности дефекта, сечение рассеяния экситона на вакансиях примерно равно сечению рассеяния экситона на изотопическом дефекте, которому отвечает величина $\xi \gg 1$. В этом случае *) для оценки сечения рассеяния экситона на вакансиях можно использовать формулу (5.48).

В кристаллах с плотной упаковкой, какими являются, например, такие кристаллы, как бензол, антрацен, нафталин и т. д., внедренные (междуузельные) молекулы энергетически крайне невыгодны. По этой причине концентрация такого рода дефектов в упомянутых молекулярных кристаллах ничтожно мала, и роль их при рассмотрении диффузии экситонов можно игнорировать. Однако в некоторых кристаллах, даже обладающих плотной упаковкой, с повышением температуры может стать возможным образование дефектов структуры, отвечающих изменению формы или ориентации отдельных молекул в кристаллической решетке. Каждая такая переориентация молекулы в кристалле связана с преодолением некоторого потенциального барьера. Величина этого барьера определяется, очевидно, структурой молекулы и структурной элементарной ячейки кристалла, так что в принципе возможны всякие ситуации: от практически полного отсутствия переориентаций вплоть до почти свободного вращения. Не останавливаясь здесь на обсуждении роли факторов (таких, например, как наличие осей симметрии, малых значений момента инерции вращения вокруг этих осей и т. д.), которые содействуют уменьше-

*) При учете деформации решетки в окрестности вакансии могут возникнуть локальные состояния большого радиуса. В этом случае для оценки сечения следует использовать соотношение (4.50), где r_l — радиус состояния.

нию потенциальных барьеров, препятствующих переориентациям, заметим лишь, что концентрацию такого рода переориентированных дефектов можно оценить по формуле

$$c = Ne^{-Q/k_B T}, \quad (5.52)$$

где Q — энергия активации, отвечающая переориентации, N — число всех молекул в единице объема. Если σ — сечение рассеяния экситона на таком дефекте, то соответствующая длина рассеяния

$$l = \frac{1}{\sigma c} = \frac{1}{\sigma N} e^{Q/k_B T} \quad (5.53)$$

с ростом температуры падает экспоненциально. В тех кристаллах, где при достаточно высоких температурах рассеяние на переориентированных молекулах является основным механизмом рассеяния экситона, коэффициент диффузии свободного экситона будет зависеть от температуры экспоненциально:

$$D = D_0 e^{Q/k_B T}, \quad (5.54)$$

где

$$D = v/\sigma N$$

— величина, зависящая от температуры значительно слабее, чем экспонента.

Наличие переориентированных молекул, вероятно, можно обнаружить не только путем изучения диффузии экситона, но также при исследовании физических свойств кристалла, которые чувствительны к рассеянию тех или иных волн на дефектах кристаллической структуры. С этой точки зрения интересны исследования уширения линий в спектрах поглощения, в спектрах комбинационного рассеяния, теплопроводности, электропроводности, внутреннего трения и других свойств кристаллов, достаточно чувствительных к дефектам структуры кристаллической решетки.

В настоящее время пока еще нет каких-либо экспериментов, которые бы позволили сделать вывод о существенном влиянии дислокаций на кинетику экситонов в молекулярных кристаллах. В то же время ясно, что, как и в теории теплопроводности, при достаточно низких температурах рассеяние экситонов на дислокациях, как, впрочем, и на границах микрокристаллов, может, вообще говоря, оказаться существенным. Нам не известны также какие-либо расчеты сечения рассеяния экситонов в молекулярных кристаллах на дислокациях. Что же касается рассеяния экситона на границах микрокристаллов, то в той области температур, где это рассеяние существенно, длина свободного пробега экситона

равна примерно размеру микрокристалла. В этом случае для коэффициента диффузии имеет место соотношение

$$D = \frac{1}{3}lv \approx KL\sqrt{T}, \quad (5.55)$$

где K — некоторый коэффициент, не зависящий от температуры и размеров микрокристалла, L — его размер, T — температура.

Соотношение (5.55) является аналогом закона Казимира в теории теплопроводности. Из этого соотношения следует, что если при уменьшении температуры рассеяние экситонов на границах микрокристаллов становится существенным, то возрастание коэффициента диффузии экситона, обусловленное рассеянием на фонах (например, как $D \sim 1/\sqrt{T}$, см. § 4), должно смениться его убыванием согласно закону $D \sim \sqrt{T}$, причем коэффициент пропорциональности должен быть прямо пропорционален размеру микрокристалла.!

§ 6. Захват экситонов примесными молекулами

Как уже подчеркивалось ранее, во многих молекулярных кристаллах имеет место перенос энергии электронного возбуждения от основного вещества к примеси. Когда речь идет об экситонном механизме переноса, то процесс этот можно условно разделить на две основные стадии. Первая из них отвечает диффузии экситона к примеси*), тогда как вторая — захвату экситона примесью. Роль различных механизмов рассеяния экситона при его диффузии обсуждалась в предыдущих параграфах. Поэтому здесь будут изложены только результаты расчетов вероятности захвата экситонов примесями. При этом сначала будем считать имеющими место такие условия, в которых реализуются предельные случаи экситон-фононного взаимодействия и экситоны полностью некогерентны (прыжковый механизм) или же когерентны (диффузия волновых пакетов). Попытка рассмотрения также и промежуточных ситуаций содержится в работе Пирлштейна и его коллег [243] (на модели одномерного кристалла; там же можно найти ссылки и на более ранние работы этого направления).

а) Захват некогерентных экситонов примесью. «Нерезонансный перенос». Для расчета вероятности захвата некогерентного экситона примесью, как и при расчете его коэффициента диффузии (§ 3), могут быть использованы результаты вычисления вероятности переноса от донора к акцептору, изложенные в § 10 предыдущей главы.

Особенность обсуждаемой здесь ситуации состоит лишь в том, что в качестве донора может оказаться любая из возбужденных

*) При достаточно высоких концентрациях примеси эта стадия может и отсутствовать (см. гл. VI, § 3, 4, 5).

молекул, расположенная как вблизи, так и достаточно далеко от молекулы-акцептора. В последнем случае, очевидно, для расчета вероятности захвата может быть использована формула Ферстера. Если же расстояние донор — акцептор мало, т. е. порядка одной—двух постоянных решетки, то эффективный матричный элемент резонансного переноса, например, для диполь-дипольного взаимодействия уже не может быть записан в виде

$$M_{mn}^{\text{эф}} \sim \frac{p_1 p_2}{|n-m|^3} \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\varepsilon+2}{3} \right)^2.$$

Из-за уменьшения экранировки для грубых оценок вместо диэлектрической проницаемости кристалла ε можно ввести некоторую «эффективную» величину $\tilde{\varepsilon}$, являющуюся функцией расстояния $|n-m|$ и переходящую в $\varepsilon(\omega)$ при $|n-m| \rightarrow \infty$ (аналогичное описание использовалось Хакеном [244] в теории экситонов Ванье—Мотта). Таким образом, при малых $|n-m|$ вероятность переноса W_{nm} растет с уменьшением $|n-m|$ несколько медленнее, чем по закону $W_{nm} \sim |n-m|^{-6}$, причем в этой же области значений $|n-m|$ следует также иметь в виду необходимость учета корреляций смещений, обсуждающуюся в § 10 предыдущей главы.

Разумеется, в тех случаях, когда эффективный радиус захвата экситона ловушкой R_0 , определяемый в грубом приближении (уточнения см. в гл. I, VI) соотношением

$$\tau W_{n, n+R_0} \approx 1, \quad (5.56)$$

τ — время жизни экситона, велик по сравнению с постоянной решетки ($R_0 \geq 10a$), поправки к формуле Ферстера перестают играть сколько-нибудь заметную роль.

При высоких температурах кристалла либо в тех случаях, когда велико взаимодействие электронных возбуждений с колебаниями решетки, фигурирующая в формуле (4.117) величина B может быть больше $\hbar^2 \omega_D^2$ (ω_D — дебаевская частота). В этих условиях вероятность захвата экситона, находящегося в узле p , примесью, находящейся в узле q , определяется соотношением (4.117). Это соотношение можно также получить из формулы Ферстера, если не принимать во внимание эффект корреляций смещений, предполагая спектры испускания экситона и поглощения донора имеющими гауссову форму.

В тех же кристаллах, где взаимодействие электронных возбуждений с фононами слабо, вероятность переноса (4.114) можно представить в виде разложения в ряд по степеням константы электрон-фононного взаимодействия $|U_x(\mathbf{n}) - U_x(\mathbf{m})|^2 = c_x (|\mathbf{n} - \mathbf{m}|)$. В первом порядке, как это следует из (4.114),

$$W_{nm} = \frac{|M_{nm}^{\text{эф}}|^2}{\hbar} c(\mathbf{n} - \mathbf{m}) [N(\omega_1) + 1] \rho(\omega_1), \quad (5.57)$$

где $\rho(\omega)_a$ — плотность частот колебаний решетки, $N(\omega)$ — среднее планковское число фононов частоты ω , $\omega_1 = \Delta/\hbar$, $\Delta = E_g - E_a$ — разность энергий экситона (донора) и акцептора, причем $E_g > E_a$. Если же $E_g < E_a$, то вместо (5.57) имеет место соотношение

$$W_{nm} = \frac{|M_{nm}^{af}|^2}{\hbar} \bar{c} (|\mathbf{n} - \mathbf{m}|) N(\omega_2) \rho(\omega_2), \quad (5.58)$$

где $\omega_2 = -\Delta/\hbar$. Формулы (5.57) и (5.58) определяют вероятность процесса захвата некогерентного экситона акцептором, сопровождающегося либо испусканием, либо поглощением одного фонона решетки*). Естественно, что эти вероятности оказываются пропорциональными плотности частот тех фононов, которые участвуют в процессе. Аналогично могут быть получены выражения для вероятностей обсуждаемых «нерезонансных» процессов $E_g \neq E_a$, в котором принимают участие два фонона и т. д. (о возможной роли этих процессов см. § 9 этой главы).

б) Захват когерентного экситона мелкой ловушкой. Формула вида (4.114) становится совершенно неприменимой в кристаллах, где перенос энергии от основного вещества к примеси осуществляется когерентными экситонами. В этом случае в начальном состоянии энергия электронного возбуждения принадлежит не одной молекуле кристалла, а охватывает целую его область, тогда как конечное состояние отвечает по-прежнему возбуждению примесной молекулы-ловушки для экситона.

Под глубиной ловушки Δ будем понимать разность между энергией, отвечающей минимуму экситонной зоны, и энергией возбуждения электронов в примесной молекуле.

Если глубина ловушки Δ мала по сравнению с $k_B\theta$, где θ — дебаевская температура, то для захвата экситона примесью достаточно участия одного акустического фонона. В этом случае рассматриваемый процесс идет с заметной вероятностью даже в приближении слабого экситон-фононного взаимодействия. Наоборот, если глубина ловушки Δ велика по сравнению с энергией $k_B\theta$, то захват экситона примесью является многофононным процессом. Вероятность этого процесса становится значительной, если при захвате экситона происходит существенное смещение равновесных положений молекулы.

Расчет вероятности захвата свободных экситонов в молекулярных кристаллах мелкими ловушками в приближении слабого экситон-фононного взаимодействия выполнен О. А. Дубовским и Ю. В. Конобеевым [242]. В этой работе в первом приближении

*) Из соотношений (5.57) и (5.58) следует, что при $k_B T \gg \hbar\omega_1, \hbar\omega_2$, вероятность $W_{nm} \sim T$. Такая зависимость наблюдалась в рубине (см. [153г]) при изучении скорости переноса энергии по примесям с неоднородным уширением (свечение в R_1 -линии) в области температур $T < 50^\circ \text{K}$.

теории возмущений вычислена вероятность захвата экситона с энергией *) $E(\mathbf{k})$ на локальный уровень, обусловленный наличием примеси, причем в качестве возмущения использовался оператор экситон-фононного взаимодействия \hat{H}_{eL} . Отметим, что недостаточное знание констант экситон-фононного взаимодействия и формы экситонных зон делает количественные оценки сечения захвата затруднительными. Поэтому всякого рода качественные характеристики сечения захвата, например его температурная зависимость, в основном и представляют интерес и уже сейчас могут быть сравнены с экспериментом. В нижеследующем изложении основное внимание уделяется изучению именно качественных особенностей формулы для сечения захвата.

При наличии локальных возбужденных состояний электронов оператор \hat{H}_{eL} , наряду с выражением (4.44а), содержит также слагаемое \hat{H}'_{eL} , отвечающее превращению экситонного состояния в локальное возбужденное состояние с испусканием акустического фонона. Это слагаемое имеет вид

$$\hat{H}'_{eL} = \frac{1}{N} \sum_{s, \mathbf{q}, \mathbf{k}} F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q}, l) B_l^\dagger(\mathbf{k}) B(\mathbf{k}) (b_{\mathbf{q}s} + b_{\mathbf{q}s}^\dagger) + \text{э. с.}, \quad (5.59)$$

где B_l^\dagger — оператор рождения локального возбужденного состояния l , $B(\mathbf{k})$ — оператор уничтожения экситона, $b_{\mathbf{q}s}$ и $b_{\mathbf{q}s}^\dagger$ — операторы уничтожения и рождения фонона $\mathbf{q}s$. Следовательно, вероятность захвата экситона с энергией $E(\mathbf{k})$ на локальный уровень E_l определяется соотношением

$$W(\mathbf{k}, l) = \frac{2\pi}{\hbar N^2} \sum_{s, \mathbf{q}} |F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q}, l)|^2 (1 + N_{s\mathbf{q}}) \times \\ \times \delta(E(\mathbf{k}) - E_l - \hbar\omega_s(\mathbf{q})). \quad (5.60)$$

Поскольку ловушка предполагается мелкой, то при температурах, меньших дебаевской ($T \ll \theta$), для большинства экситонов разность энергий

$$E(\mathbf{k}) - E_l \ll k_B\theta. \quad (5.61)$$

При выполнении неравенства (5.61) в сумму (5.60) основной вклад вносят длинноволновые акустические фононы, для которых $qa \ll 1$.

В пределе бесконечно больших длин волн акустических колебаний экситон-фононное взаимодействие должно обращаться в нуль, поскольку эти колебания не изменяют расстояний между молекулами и их взаимной ориентации. Поэтому, в чем легко

*) Ниже принимается во внимание только одна нижайшая экситонная зона. Поэтому индекс зоны μ для соответствующих величин опускаем.

убедиться на примере конкретных моделей, для длинноволновых акустических фононов

$$|F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q}, l)|^2 \approx |F_s^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{q}/q)|^2 q. \quad (5.62)$$

Поскольку температура $T \ll \theta$, для большинства экситонов величину \mathbf{k} в (5.62) можно заменить значением $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$, где \mathbf{k}_0 отвечает минимуму экситонной зоны. Если, кроме того, пренебречь зависимостью величин $F_s^{(1)}$ и $\omega_s(\mathbf{q})$ от поляризации фонона и направления вектора \mathbf{q} , то несложный расчет по формуле (5.60) приводит к следующему результату:

$$W(\mathbf{k}, l) = \frac{3 |F^{(1)}|^2 a^3}{\pi \hbar v_0 N} \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar q_0 v_0}{k_B T}\right) \right]^{-1} q_0^3, \quad (5.63)$$

где v_0 — скорость звука, а

$$q_0 = [E(\mathbf{k}) - E_i] / \hbar v_0.$$

Используя (5.63), находим, что сечение захвата экситона равно

$$\sigma_{\text{н}} = \frac{3 |F^{(1)}|^2 a^6}{\pi \hbar^2 v_0 \bar{v}} \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar q_0 v_0}{k_B T}\right) \right]^{-1} q_0^3, \quad (5.64)$$

где \bar{v} — средняя групповая скорость экситона. Для большинства экситонов

$$E(\mathbf{k}) - E_i \approx \Delta + \frac{3}{2} k_B T. \quad (5.65)$$

Следовательно, в случае низких температур, когда наряду с (5.61) выполняется также условие

$$\Delta > \frac{3}{2} k_B T, \quad (5.66)$$

сечение захвата

$$\sigma_{\text{н}} \approx \frac{3 |F^{(1)}|^2 a^6}{\pi \hbar^2 v_0} \left(\frac{\Delta}{\hbar v_0} \right)^3 \left(\frac{m^*}{3k_B T} \right)^{1/2}, \quad (5.67)$$

т. е. в соответствии с законом Бете (см., например [32], § 140) сечение захвата возрастает с понижением температуры как $T^{-1/2}$. Существенно также то обстоятельство, что сечение $\sigma_{\text{н}}$ оказывается пропорциональным кубу глубины ловушки. Если же

$$\Delta < \frac{3}{2} k_B T, \quad (5.68)$$

то, как это следует из (5.64),

$$\sigma_{\text{н}} \approx \frac{15 |F^{(1)}|^2 a^6}{4\pi \hbar^2 v_0} \left(\frac{m^*}{3k_B T} \right)^{1/2} \left(\frac{3}{2} \frac{k_B T}{\hbar v_0} \right)^3, \quad (5.69)$$

т. е. в этой области температур сечение захвата с ростом T растет как $T^{5/2}$. Таким образом, в некоторой области температур $T \approx \Delta / k_B$ сечение захвата экситона на мелкой ловушке обладает минимумом.

Вероятность захвата, отличаясь от сечения множителем \sqrt{T} , является монотонной функцией температуры. При $k_B T < \Delta$ эта величина практически не зависит от температуры, а затем с ростом T изменяется пропорционально T^3 .

в) Захват когерентного экситона ловушкой, сопровождающийся большим смещением равновесных конфигураций. Если глубина ловушки $\Delta \gg k_B \theta$, захват экситона является, как это уже подчеркивалось, многофононным безызлучательным переходом. Вероятность этого перехода может быть сравнительно большой лишь в таких кристаллах, где при захвате экситона происходит значительное смещение равновесных положений молекул, в результате чего уже в первом приближении становятся разрешенными многофононные переходы.

Расчет захвата когерентного экситона глубокой ловушкой выполнен в [245]. Так же как и при расчете захвата некогерентного экситона, использовалось адиабатическое приближение, однако вклад в вероятность захвата, обусловленный оператором неадиабатичности, не учитывался. В этом приближении захват когерентного экситона обусловлен оператором взаимодействия молекулы примеси с остальными молекулами кристалла (примесь—основа), так что вероятность захвата определяется соотношением

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int \psi_1^*(r, R_0^{(1)}) \hat{H}_{п.о} \psi_2(r, R_0^{(2)}) d\tau \right|^2 \times \\ \times \sum_{\dots N_x'} \prod_x \left| \int \Phi_{N_x}(q_x - q_{x1}) \Phi_{N_x'}(q_x - q_{x2}) dq_x \right|^2 \times \\ \times \delta \left[\Delta + \sum_x \hbar \omega_x (N_x - N_x') \right].$$

Здесь $\psi_1(r, R_0^{(1)})$ — волновая функция электронов кристалла, отвечающая возбуждению примеси, $R_0^{(1)}$ — соответствующие этому состоянию равновесные координаты ядер, определяющие положение и конфигурации молекул кристалла, $\psi_2(r, R_0^{(2)})$ — волновая функция электронов кристалла при наличии в ней экситона. Если \mathbf{k} — волновой вектор экситона, то на больших расстояниях от примеси функции $\psi_2(r, R_0^{(1)})$ отвечает суперпозиция падающей волны $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ и расходящихся волн (см., например, (5.40)). Глубина ловушки

$$\Delta = E(\mathbf{k}) - E_i - \frac{\hbar}{2} \sum_x (q_{x2}^2 - q_{x1}^2) \quad (5.70)$$

отличается от разности энергий электронной подсистемы при конфигурации R_0 (R_0 — равновесная конфигурация кристалла в основном состоянии) на величину энергии деформации решетки, которая имеет место при захвате экситона. Проводя расчет, ана-

логичный уже описанному в § 10 гл. IV, находим, что искомая вероятность

$$W = \frac{1}{\hbar} \left| \int \psi_1^*(r, R_0^{(1)}) H_{\text{п.о.}} \psi_2(r R_0^{(2)}) d\tau \right|^2 \exp \left[-\frac{(\Delta - A)^2}{4B} \right], \quad (5.71)$$

где

$$B = 2 \sum_x \hbar^2 \omega_x^2 (q_{x1} - q_{x2})^2 (2\bar{N}_x + 1) \quad (5.72)$$

и

$$A = \sum_x \hbar \omega_x (q_{x1} - q_{x2})^2. \quad (5.73)$$

Напомним, что этот расчет обоснован, если только, независимо от глубины ловушки, выполняется неравенство

$$B \gg \hbar^2 \omega_D^2, \quad (5.74)$$

где ω_D — дебаевская частота. Величину B можно легко оценить, если учесть, что величины q_{x1} и q_{x2} , фигурирующие в (5.72) и (5.73), являются смещениями равновесных значений q_x относительно их значений в основном состоянии кристалла. Поэтому тот факт, что в состоянии ψ_2 , как это предполагается в соответствии с постановкой задачи, реализуется когерентный экситон, означает, что величины q_{x2} относительно малы. Если же этими величинами пренебречь по сравнению с q_{x1} , то выражение (5.72) становится равным квадрату полуширины линии примесного поглощения, деленному на $4 \ln 2$ (см. § 9 гл. IV). Следовательно, по ширине линий примесного поглощения можно судить о применимости того или иного метода расчета сечения захвата экситона. Именно, если ширина примесного поглощения меньше или порядка $k_B \theta = \hbar \omega_D$, то захват на глубокие ловушки ($\Delta \gg \sqrt{B}$) крайне маловероятен, тогда как захват на мелкие ловушки ($\Delta \leq k_B \theta$) возможен (см. выше расчет сечения захвата экситона мелкими ловушками). Если же ширина линии примесного поглощения превышает величину $k_B \theta$, то температурную зависимость вероятности захвата можно найти по формуле (5.71).

Если ограничиться диполь-дипольным взаимодействием в операторе $\hat{H}_{\text{п.о.}}$, матричный элемент в (5.71) можно найти в борновском приближении. Действительно, резонансное взаимодействие между молекулой примеси и молекулой n кристалла на больших расстояниях от примеси всегда удовлетворяет условию применимости борновского приближения (см., например, [32], § 130; ради простоты, мы предполагаем, что в элементарной ячейке кристалла содержится одна молекула, ибо при больших $|n|$ энергия взаимодействия экситона с примесным центром V_n :

$$V_n \approx \frac{|p^{0j}| |p^{0j'}|}{|n^3|} \ll \frac{\hbar^2}{m^* |n|^2}, \quad (5.74a)$$

где \mathbf{p}^{0f} и $\mathbf{p}^{0f'}$ — матричные элементы дипольного момента молекул кристалла и примеси, построенные на волновых функциях основного и возбужденных состояний молекул кристалла и примеси соответственно, m^* — эффективная масса экситона.

Если величины $|\mathbf{p}^{0f}|$ и $|\mathbf{p}^{0f'}|$ не аномально велики, условие (5.74а) сохраняет силу и для ближайших соседей, т. е. при $|\mathbf{n}|=a$. В борновском приближении

$$\int \psi_1^* \hat{H}_{\mathbf{n},0} \psi_2 d\tau = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} M_{\mathbf{n}0}^{ff'}$$

Если направления векторов \mathbf{p}^{0f} и $\mathbf{p}^{0f'}$ совпадают, то

$$\left| \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} M_{\mathbf{n}0}^{ff'} \right|^2 = \frac{F_1}{F} \epsilon^2(\mathbf{k}), \quad (5.75)$$

где F_1 — сила осциллятора перехода в примеси, F — в основном веществе, а $\epsilon(\mathbf{k})$ — зонная добавка к энергии экситона (см. гл. IV). Если же векторы \mathbf{p}^{0f} и $\mathbf{p}^{0f'}$ не коллинеарны, соотношение (5.75) справедливо с точностью до множителя порядка единицы и также может быть использовано для приближенных оценок.

Для большинства экситонов

$$E(\mathbf{k}) = E(k_0) + \frac{3}{2} k_B T,$$

где k_0 — точка зоны Бриллюэна, отвечающая минимуму энергии экситона в зоне. Поэтому для глубоких ловушек основная температурная зависимость вероятности захвата (5.71) обусловлена зависимостью B от температуры.

При температурах, определяемых неравенством

$$k_B T \gg \hbar\omega_{\mathbf{x}},$$

где $q_{\mathbf{x}}$ — нормальная координата, вносящая основной вклад в (5.72), величина B линейна с T :

$$B = k_B T A.$$

Если же

$$k_B T \ll \hbar\omega_{\mathbf{x}},$$

то

$$B = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{x}} \hbar^2 \omega_{\mathbf{x}}^2 (u_{\mathbf{x}1}^2 - u_{\mathbf{x}2}^2) = \text{const.}$$

Для глубоких ловушек деформация решетки, возникающая при возбуждении молекулы примеси, имеет, как и возбуждение, локальный характер, т. е. вызывает в основном смещение равновесных значений нормальных координат, отвечающих малым длинам волн. Поэтому для таких ловушек энергия $\hbar\omega_{\mathbf{x}}$ — близка к $k_B\theta$.

Из сказанного следует, что вероятность захвата когерентного экситона примесью при больших Δ существенно изменяется лишь при достаточно высоких температурах $T \geq \theta$. В этой области температур $W \sim \exp(-Q/k_B T)$, где $Q = (\Delta - A_1)^2/4A_1$ — энергия активации.

В случае достаточно мелких ловушек, когда $|\Delta - A_1|^2 \sim 4B$, вероятность захвата определяется значением предэкспоненциального множителя, сильно зависящего от структуры экситонной зоны. По порядку величины этот множитель можно оценить, используя борновское приближение.

Сечение захвата получается, если величину (5.71) поделить на поток \bar{v}/Na^3 , где \bar{v} — средняя групповая скорость экситона.

Вид формулы для сечения очевиден, и мы его здесь не приводим.

В заключение заметим, что если в кристаллах в окрестности примеси возникает как глубокая, так и мелкая ловушка, то захват экситона может идти в две стадии (эта возможность обсуждалась Л. С. Кукушкиным [246]): сначала более вероятным может оказаться захват экситона мелкой ловушкой, а затем возникшее локальное состояние безызлучательно или же с испусканием фотона может перейти на уровень глубокой ловушки. При низких температурах наличие мелкой ловушки весьма повышает вероятность захвата экситона, а при достаточно высоких концентрациях примеси может сказаться также на длине свободного пробега экситона.

В каких ситуациях найденные выше температурные зависимости вероятности захвата экситонов ловушками могут проявиться в экспериментальных исследованиях температурной зависимости сенсibilизированной люминесценции? Разумеется, само существование этой люминесценции свидетельствует о наличии передачи энергии экситонов молекулам примеси. В то же время следует иметь в виду, что не во всех условиях эксперимента температурная зависимость интенсивности сенсibilизированной люминесценции определяется температурной зависимостью вероятности захвата экситона.

Если, например, температура кристалла достаточно высока, а концентрация примеси не очень мала, то в течение времени жизни экситон много раз захватывается ловушками и освобождается из них. Ясно, что такая ситуация реализуется, если время захвата экситона любой из ловушек мало по сравнению с временем жизни экситона в «чистом» кристалле, а время выброса экситона из ловушки (время делокализации возбуждения) мало по сравнению с временем жизни локализованного возбуждения (без учета выбросов в зону).

В этих условиях между уровнями примеси и уровнями экситонной зоны устанавливается термодинамическое равновесие, как

что для нахождения соответствующих заселенностей могут быть использованы известные соотношения равновесной Больцмановской статистики.

Пусть N — число примесных молекул в кристалле, E_i — энергия возбуждения примеси (неоднородным уширением, ради простоты, пренебрегаем). Тогда в стационарных условиях доля электронных возбуждений, «сидящих» на молекулах примеси, определяется соотношением

$$\omega_i = \frac{N \exp(-E_i/k_B T)}{Z(T)},$$

где $Z(T)$ — статистическая сумма,

$$Z(T) = N \exp(-E_i/k_B T) + \sum_{\mathbf{k}\mu} \exp(-E_\mu(\mathbf{k})/k_B T).$$

Если c — концентрация электронных возбуждений в кристалле, а τ_i — радиационное время жизни примесного возбуждения, то интенсивность свечения примеси (число фотонов люминесценции с 1 см^3 за 1 сек) определяется соотношением

$$W_i = \omega_i c / \tau_i,$$

в которое вероятность захвата экситона ловушкой не входит.

При низких температурах, когда глубина ловушки $\Delta \gg k_B T$, $\omega_i \approx 1$, так что практически все возбуждения оказываются локализованы. Если же $\Delta \approx k_B T$, величина ω_i существенно зависит от температуры. Характер этой зависимости определяется структурой экситонных зон, что открывает определенные возможности для ее анализа при экспериментальном изучении зависимости интенсивности примесного свечения от температуры.

Это обстоятельство весьма эффективно было использовано Харрисом и его сотрудниками [398] в исследованиях переноса энергии триплетными экситонами в кристаллах 1,2,4,5-тетрахлорбензола (ТСВ) и 1,4-дибромнафталина, где, в силу резкой анизотропии резонансных межмолекулярных взаимодействий, наиболее длинноволновые триплетные экситоны практически одномерны. Используя для экситонной зоны в этих кристаллах простейшую аппроксимацию

$$E(k) = E_0 + 2\beta \cos ka,$$

где a — постоянная одномерной решетки, в [398] было найдено значение энергии β , оказавшееся для 1,2,4,5-ТСВ (здесь $\Delta = 21,2 \text{ см}^{-1}$, X-ловушки) положительным и равным $\beta = (3,5 \pm \pm 0,2 \text{ см}^{-1})/4$ (величина 4β равна, очевидно, ширине экситонной зоны). Возможность указанным выше выбором параметров описать температурную зависимость свечения примеси является одновременно доказательством того, что экситоны в упомянутых

кристаллах (по крайней мере при низких температурах) являются когерентными.

В условиях, когда имеет место термодинамическое равновесие между локализованными и делокализованными возбуждениями (предполагаем, что температура кристалла достаточно высока), число захватов экситонов ловушками равно числу делокализаций возбуждений. Это обстоятельство позволяет известным образом определить вероятность делокализации возбуждения, выразив ее через вероятности захвата экситона примесью, о которых речь шла выше. Мы здесь не будем останавливаться на проведении соответствующих выкладок, ибо для глубоких ловушек процесс делокализации для области реальных температур практически совершенно не существует. Что же касается случая мелких ловушек в условиях термодинамического равновесия, то для них вообще ни вероятность захвата, ни вероятность делокализации, как отмечалось, в формулу для интенсивностей свечения примеси и основы вообще не входят. Если же температура кристалла достаточно низка, так что термодинамическое равновесие с экситонной зоной не достигается, приходится использовать кинетические уравнения для заселенностей, в которых, естественно, фигурируют вероятности захвата экситона примесью. В этом случае процессы делокализации учитывать приходится, несмотря на их относительно малую вероятность, лишь в тех ситуациях, когда прямой перенос энергии между молекулами примеси по каким-либо причинам оказывается подавленным (например, при малых концентрациях примеси). В этих условиях именно процесс делокализации возбуждения, т. е. процесс, обратный процессу захвата экситона примесью, может обеспечить перенос энергии примесь—примесь на макроскопические расстояния порядка длины диффузионного смещения экситона. Это обстоятельство, конечно, не является удивительным, ибо в обсуждаемом случае, т. е. для непрямого механизма переноса энергии между примесными молекулами, в промежуточном состоянии образуется не виртуальный, а реальный экситон со всеми вытекающими отсюда последствиями. Оценки возможной роли непрямого механизма переноса для триплетных экситонов см. в [399].

§ 7. Диффузия экситонов в стохастической модели. Когерентное и некогерентное движения экситона

Для того, чтобы в рамках стохастической модели (см. § 12 предыдущей главы) получить выражение для коэффициента диффузии экситона, достаточно перейти от уравнения для матрицы плотности (4.141) к так называемому диффузионному приближению. Это приближение обосновано в таких ситуациях, когда концентрация экситонов является достаточно плавной функцией про-

странственных координат и времени в том смысле, что ее градиенты на длине и времени свободного пробега экситона малы (см. гл. VI). При этом удобно (см. [217]) перейти от функции ρ_{nm} к смешанному представлению

$$g_n(\mathbf{q}) = \sum_m e^{i\mathbf{q}\mathbf{m}} \rho_{n+m, m}, \quad (5.76)$$

в котором уравнение для матрицы плотности (4.141) имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t} g_n(\mathbf{q}) = i - \sum_m \beta_{n-m} g_m(\mathbf{q}) (1 - e^{i\mathbf{q}(\mathbf{m}-\mathbf{n})}) - \\ - 2\Gamma g_n(\mathbf{q}) + 2\delta_{n0} [\gamma(\mathbf{q}) - \gamma_0] g_0(\mathbf{q}) + 2\gamma_n e^{-i\mathbf{q}\mathbf{n}} g_n(\mathbf{q}), \quad (5.77)$$

где

$$\gamma(\mathbf{q}) \equiv \sum_n e^{i\mathbf{q}\mathbf{n}} \gamma_n. \quad (5.78)$$

В состоянии равновесия, как это уже отмечалось ранее (см. § 12 гл. IV), $\rho_{nm} = \delta_{nm}/N$, так что функция $g_n(\mathbf{q})$ оказывается отличной от нуля только при $\mathbf{n}=0$ и $\mathbf{q}=0$. Если, однако, рассматриваемое состояние системы экситонов достаточно близко к равновесному однородному распределению, то величины $g_n(\mathbf{q})$ будут отличны от нуля и при $\mathbf{n} \neq 0$, однако при этом можно считать выполняющимся неравенство

$$|g_n(\mathbf{q})| \ll |g_0(\mathbf{q})|$$

для всех $\mathbf{n} \neq 0$. Поэтому уравнение (5.77) можно решать методом последовательных приближений. Полагая в нем $\mathbf{n} \neq 0$ и пренебрегая зависимостью величины $g_n(\mathbf{q})$ от времени (т. е. считая $t \gg 1/\Gamma$), находим, что

$$g_n(\mathbf{q}) \approx -\frac{1}{2} i \beta_n (\Gamma + \gamma_n)^{-1} (1 - e^{-i\mathbf{q}\mathbf{n}}) g_0(\mathbf{q}). \quad (5.79)$$

Полагая теперь в (5.77) $\mathbf{n}=0$ и используя для значений $g_n(\mathbf{q})$ при $\mathbf{n} \neq 0$ соотношение (5.79), получаем для функции $g_0(\mathbf{q})$ следующее уравнение:

$$\frac{\partial}{\partial t} g_0(\mathbf{q}) = -2[\Gamma - \gamma(\mathbf{q})] g_0(\mathbf{q}) - \\ - g_0(\mathbf{q}) \left\{ \sum_m \beta_m^2 [1 - \cos(\mathbf{q}\mathbf{m})] / (\Gamma + \gamma_m) \right\}, \quad (5.80)$$

которое при малых $\mathbf{q} \rightarrow 0$ принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial t} g_0(\mathbf{q}) = -D_{ij} q_i q_j g_0(\mathbf{q}), \quad (5.81)$$

где

$$D_{ij} = \sum_m m_i m_j \left[\gamma_m + \frac{1}{2} \beta_m^2 / (\Gamma + \gamma_m) \right]. \quad (5.82)$$

Так как функция $g_0(\mathbf{q})$, согласно (5.76), равна фурье-образу концентрации экситонов, переход от уравнения (5.81) к координатному представлению приводит к обычному уравнению диффузии для концентрации экситонов $c(\mathbf{r}, t) = \rho_{\mathbf{r}, \mathbf{r}}(t)$ с коэффициентом диффузии D_{ij} :

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D_{ij} \frac{\partial^2 c(\mathbf{r}, t)}{\partial x_i \partial x_j}. \quad (5.83)$$

Если же считать уравнение (5.80) выполняющимся не только для малых \mathbf{q} , а для всех \mathbf{q} внутри первой зоны Бриллюэна, то переход в (5.80) к координатному представлению приводит к уравнению случайных блужданий

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{\mathbf{nn}}(t) = \sum_{\mathbf{m}} \psi(\mathbf{n} - \mathbf{m}) \rho_{\mathbf{mm}}(t) - \rho_{\mathbf{nn}}(t) \sum_{\mathbf{m}} \psi(\mathbf{m}), \quad (5.84)$$

где

$$\psi(\mathbf{m}) = 2\gamma_{\mathbf{m}} + \beta_{\mathbf{m}}^2 / (\Gamma + \gamma_{\mathbf{m}}). \quad (5.85)$$

Вернемся, однако, к уравнению диффузии. Как это следует из вывода уравнения (5.81), оно оказывается справедливым независимо от соотношения между входящими в (5.82) величинами γ , Γ и β . В то же время уже из чисто качественных соображений следует, что экситоны являются когерентными лишь в том случае, когда, как это уже подчеркивалось, обусловленная рассеянием ширина уровня экситона Γ (см. § 12 гл. IV) мала по сравнению с шириной экситонной зоны Δ . В этом случае, как это показано в [247] (и как следует из чисто качественных соображений), между столкновениями движение экситона в рамках обсуждаемой модели действительно осуществляется волновыми пакетами (т. е. имеет место диффузия волновых пакетов). В обратном предельном случае ($\Gamma > \Delta$) имеют место случайные блуждания экситона по узлам решетки. При этом в (5.82) малое слагаемое $\beta_{\mathbf{m}}^2$ может быть опущено. Возможны, конечно, также и промежуточные ситуации. Во всех упомянутых случаях соотношение (5.82) для D_{ij} сохраняется; изменяется только относительный вклад входящих в выражение для D_{ij} слагаемых. Именно в этом состоит важнейшее формальное достоинство модели, делающее ее удобной для обработки данных эксперимента.

Сделаем теперь несколько замечаний относительно температурной зависимости коэффициента диффузии. Заметим в этой связи, что случайные величины h_{nm} , строго говоря, являются функциями координат ядер и в области малых смещений содержат линейные, квадратичные и более высокие члены разложения по нормальным координатам. Поэтому величины Γ , $\gamma_{\mathbf{m}}$ в первом приближении можно считать линейными функциями температуры T . Тогда из (5.82) следует, что для когерентных экситонов ($\gamma \ll \beta^2 / (\Gamma + \gamma)$)

коэффициент диффузии $D_{ij} \sim 1/T$, если же экситоны некогерентны, имеет место обратное неравенство, и $D_{ij} \sim T$. Последний результат, как, впрочем, и форма полосы поглощения, противоречит результату строгой теории (там $D_{ij} \sim e^{-\theta/k_B T}$, см. § 3 этой главы). Однако в когерентном пределе результат $D \sim 1/T$ верен: так как вся зона при $k_B T > \Delta$ заселена, средний по зоне квадрат групповой скорости экситона не зависит от температуры, время же столкновения $\tau \sim 1/T$, так что $D \sim v^2 \tau \sim 1/T$.

В качестве примера использования данной модели для интерпретации данных эксперимента вновь обратимся к работе [217], где исследовались триплетные экситоны в антрацене. В [217] в интервале температур 118—371 °К были измерены коэффициент диффузии экситона вдоль оси a — D_{aa} , величина давидовского расщепления Δ и полуширина линии поглощения для компонент поглощения в b - и c -компоненте Γ_b и Γ_c . Результаты измерений приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1

Измеренные и вычисленные характеристики триплетных экситонов в антрацене

	Температура (°К)			
	118	160	298	371
$D_{aa}, 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$	$4,0 \pm 0,05$,	$2,5 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,3$
$\Delta, \text{ см}^{-1}$	18 ± 2	18 ± 6	17 ± 3	19 ± 2
$\Gamma_b, \text{ см}^{-1}$	14 ± 1	30 ± 2	51 ± 2	65 ± 2
$\Gamma_c, \text{ см}^{-1}$	14 ± 2	26 ± 6	54 ± 6	62 ± 2
$\gamma_d, \text{ см}^{-1}$	$0,11 \pm 0,08$	$0,10 \pm 0,08$	$0,07 \pm 0,04$	$0,07 \pm 0,03$
$\tau, 10^{-3} \text{ сек}$	$10-20$		$18-20$	$18-20$

При их обсуждении можно воспользоваться тем обстоятельством, что для триплетных экситонов достаточно хорошим является приближение, в котором резонансное взаимодействие учтено только для ближайших соседей. В этом приближении

$$D_{aa} = a^2 [\gamma_d + \frac{1}{2} \beta_d^2 (\Gamma + \gamma_d)^{-1}],$$

где индекс d отвечает ближайшим соседям, смещенным на вектор $\frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})$ (ему отвечает минимальное расстояние между молекулами $\sigma=1$ и $\sigma=2$ в кристалле антрацена). Так как в указанном приближении зонная добавка к энергии экситона

$$\epsilon_k \approx 2\beta_b \cos(\mathbf{k}\mathbf{b}) \pm 2\beta_d [\cos \frac{1}{2}\mathbf{k}(\mathbf{a} + \mathbf{b}) + \cos \frac{1}{2}\mathbf{k}(\mathbf{a} - \mathbf{b})],$$

давидовское расщепление $\Delta \approx 8\beta_d$. Поэтому использование указанных выше экспериментальных данных (т. е. значений D_{aa} , Γ и $\beta_d = \Delta/8$) позволяет найти значение величины γ_d (см. таблицу 5.1;

в ней приведено также значение времени жизни триплетного экситона τ). Так как величина Γ во всем изученном интервале температур оказывается много больше γ_a , в [217] делается вывод о несущественной роли нелокального рассеяния ($\gamma_a \ll \gamma_0$). Интересно, что при низких температурах (4,2 °К), согласно измерениям Кларка и Хохштрассера [248], давидовское расщепление для триплетных экситонов в антраcene равно 22 см^{-1} . При этом ширина линии Γ оказывается малой ($\Gamma \ll 1 \text{ см}^{-1}$), что свидетельствует о когерентной природе экситонов в этих условиях. Коэффициент поглощения, отвечающий переходу $S_0 \rightarrow T_1$, оказывается очень малым: $\kappa \approx 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

§ 8. Бимолекулярная аннигиляция экситонов

В течение последних десяти—пятнадцати лет под влиянием успехов квантовой электроники и нелинейной оптики интенсивно развиваются исследования физических свойств кристаллов, содержащих высокие концентрации экситонов.¹

Полученные при этом результаты свидетельствуют о том, что при высоких концентрациях экситоны большого и малого радиуса ведут себя по-разному, что приводит к целому ряду интересных последствий.

В полупроводниках, где реализуются экситоны большого радиуса, в результате выполненных исследований были предсказаны, а затем и обнаружены на опыте в различных кристаллах биэкситоны и (или) электронно-дырочные капли (о состоянии теории и эксперимента см., например, [24]). В этих кристаллах при достаточно низких температурах ансамбль экситонов в течение короткого времени (много меньшего времени жизни экситона) успевает под влиянием экситон-фононных и экситон-экситонных столкновений термализоваться и перейти в соответствующее состояние с минимальной свободной энергией.¹

В частности, в кристаллах, где этому состоянию² отвечает газ биэкситонов, наблюдается (как, например, в кристалле CuCl , см. [24]) биэкситонная люминесценция. В этом процессе биэкситон распадается. Вместо него остается один экситон, находящийся в основном (энергия E_s^0) или в каком-либо возбужденном состоянии (энергия E_s^*). Энергия испускаемого при этом фотона определяется соотношением

$$\hbar\omega = E_{\text{бэ}} - E_s^* = E_s^0 - \varepsilon - (E_s^* - E_s^0),$$

где $E_{\text{бэ}} \equiv 2E_s^0 - \varepsilon$ — энергия биэкситона, ε — энергия связи экситонов в биэкситоне. Таким образом, при распаде биэкситона появляются линии или полосы люминесценции, которым отвечают длины волн, большие чем длина волны экситонной люминесценции.

Такого же рода длинноволновая люминесценция возникает и в тех случаях (кристаллы германия и кремния), когда экситонная подсистема сильно возбужденного кристалла переходит в совокупность электронно-дырочных капель. У нас нет здесь возможности сколько-нибудь подробно останавливаться на обсуждении интересных физических явлений, которые наблюдаются в кристаллах, содержащих электронно-дырочные капли (см. § 5 гл. VI). Отметим лишь, что в молекулярных кристаллах с их экситонами малого радиуса упомянутые выше явления не были замечены, и это обстоятельство, безусловно, связано с тем, что в полупроводниках экситон-экситонное взаимодействие в известном смысле является значительно более слабым, чем экситон-экситонное взаимодействие в молекулярных кристаллах.

Чтобы пояснить сказанное, рассмотрим состояние кристалла с двумя экситонами. Так как энергия возбуждения такого кристалла обычно много больше ширины запрещенной зоны, указанное состояние с двумя экситонами, вообще говоря, может перейти в состояние с той же энергией, которое отвечает наличию в кристалле одной электрон-дырочной пары. Так как такого рода пара быстро релаксирует в состояние с одним экситоном, упомянутый выше переход, если только он реализуется, приводит к безызлучательной гибели по крайней мере одного из двух экситонов. Для оценки вероятности этого процесса можно воспользоваться результатами расчета Чоя и Райса [249]. Эти авторы указанный процесс (автоионизацию) рассмотрели на модели расположенных на некотором расстоянии R двух возбужденных атомов водорода. Если, переходя к экситонам большого радиуса, ввести эффективный заряд $e^* = e/\sqrt{\epsilon}$ (ϵ — статистическая диэлектрическая проницаемость) и эффективную массу μ , $\mu^{-1} = \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right)$ (m_e и m_h — массы электрона и дырки), то, используя [249], для вероятности (за 1 сек) процесса автоионизации получаем

$$W = \frac{1}{\pi} \left(\frac{a_B}{R}\right)^6 \frac{\mu e^4}{\epsilon^2 \hbar^3} \approx 2 \cdot 10^{16} \left(\frac{a_B}{R}\right)^6 \left(\frac{\mu}{m}\right) \frac{1}{\epsilon^2} \text{ сек}^{-1}, \quad (5.86)$$

где $a_B = \hbar^2 \epsilon / \mu e^2$ — боровский радиус экситона, m — масса электрона в пустоте, что при $R = 2a_B$, $\epsilon = 30$ и $\mu = 0,1m$ дает $W \approx \approx 10^{10} \text{ сек}^{-1}$.

Если c — концентрация экситонов, а σ — сечение экситон-экситонного столкновения, то обусловленная столкновениями длина свободного пробега $l \approx 1/c\sigma$ и, например, при $c = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $\sigma = 10^{-13} \text{ см}^2$ составляет величину $l \approx 100 \text{ мкм}$. Этой длине отвечает время свободного пробега $t_0 = l/v$, где v — тепловая скорость экситона. При температуре $T \approx 4^\circ \text{K}$ $v \approx 10^6 - 10^7 \text{ см/сек}$ и $t_0 \approx 10^{-8} - 10^{-9} \text{ сек}$. Время же столкновения порядка $a_B/v =$

$= 10^{-12} - 10^{-13}$ сек, так что в течение этого времени автоионизация не успевает осуществиться.

Таким образом, хотя столкновения экситонов большого радиуса друг с другом при немалых их концентрациях происходят очень часто, в них, как уже указывалось, заметным образом не изменяется общее число электронов и дырок.

Отметим также, что из-за больших значений боровского радиуса ($a_B \approx 10^{-6}$ см) экситоны в полупроводниках заполняют весь объем кристалла уже при концентрациях $c \approx c_0 \approx (a_B)^{-3} \approx 10^{18}$ см $^{-3}$. Поэтому в полупроводниках новые свойства экситонов возникают и наблюдаются даже при концентрациях $c \approx 10^{-3}c_0$ и меньших, т. е. в условиях, когда валентную зону покидает лишь ничтожная часть находящихся в ней электронов. Отмеченные выше упрощающие обстоятельства полностью отсутствуют для экситонов малого радиуса, что приводит к ряду особенностей. Для таких экситонов, как это следует из (5.86), из-за больших μ и малых ϵ вероятность процесса автоионизации больше, чем для экситонов большого радиуса. Имеются основания считать (см., например, [251]), что в некоторых чистых молекулярных кристаллах именно этот процесс автоионизации является основным процессом генерации носителей заряда при объемном фотоэффекте *).

Оказалось, однако, что еще более вероятным процессом, который возникает при столкновении двух экситонов Френкеля, является так называемый процесс бимолекулярной аннигиляции экситонов. В отличие от автоионизации, этот процесс в основном имеет чисто молекулярную природу и не сопровождается образованием свободных электрона и дырок.

Если c — концентрация экситонов, то учет процессов экситон-экситонных столкновений может быть выполнен [271] при использовании уравнения *)

$$\frac{dc}{dt} = D\Delta c - \frac{c}{\tau} - \int W(\mathbf{R}) N_{\mathbf{R}}(t) d\mathbf{R} + I, \quad (5.87a)$$

где τ и D — время жизни и коэффициент диффузии экситонов при малых их концентрациях, I — скорость накачки экситонов,

*) Этот вывод подтверждается расчетами вероятности процесса автоионизации в кристалле антрацена, проведенными в работе Чоя и Райса [252a]. При концентрации экситонов $c = 1,2 \cdot 10^{10}$ см $^{-3}$ для скорости генерации носителей тока эти авторы получили величину $\eta = 3,7 \cdot 10^8$ см $^{-3}$ сек $^{-1}$ в хорошем согласии с экспериментально наблюдаемым значением $\eta = 7 \cdot 10^8$ см $^{-3}$ сек $^{-1}$. Этому значению η отвечает $\gamma = c^2/\eta \approx 5 \cdot 10^{-12}$ см 3 /сек. Аналогичные расчеты для некогерентных экситонов дают $\gamma = 3 \cdot 10^{-11}$ см 3 сек $^{-1}$ [250]. Там же можно найти обсуждение возможных причин, приведших к худшему согласию с экспериментом. Расчеты скорости автоионизации обсуждаются также в [252b, 252b].

**) Общий анализ требует исследования системы зацепляющихся уравнений для одночастичной, двухчастичной и т. д. функций распределения. Полезным оказывается также метод машинного моделирования.

$W(R)$ — вероятность бимолекулярного тушения экситонов, расположенных на расстоянии R друг от друга, $N_R(t)$ — число пар таких экситонов в единице объема. В работе [271] было показано, что только в стационарных условиях и при относительно слабом бимолекулярном тушении (интегральное слагаемое в (5.87а) мало по сравнению со слагаемым c/τ) его интенсивность может быть представлена в виде

$$\int W(R) N_R dR = \gamma c^2,$$

где γ — не зависящий от времени кинетический коэффициент, определяющий скорость гибели экситонов при их столкновении. В этом приближении уравнение (5.87а) упрощается:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{c}{\tau} + D\Delta c - \gamma c^2 + I, \quad (5.87)$$

и именно в таком виде оно обычно используется при обсуждении экспериментальных результатов.

Использование уравнения (5.87) обоснованно в силу сказанного лишь в квазистационарных условиях и только при $\gamma c \ll 1/\tau$. Однако это обстоятельство часто не принимается во внимание, что может приводить к неверным заключениям о величине γ .

Для многих кристаллов величина γ найдена на основе данных о кинетике спада или же данных о квантовом выходе люминесценции или фосфоресценции экситонов при их высоких концентрациях. В частности, бимолекулярное тушение триплетных экситонов впервые было изучено в [253]. В этой работе было найдено, что при триплет-триплетной аннигиляции образуются синглетные экситоны, которые вызывают появление замедленной флуоресценции с характерным временем спада, равным половине времени жизни триплетного возбуждения.

Бимолекулярная аннигиляция синглетных экситонов впервые была обнаружена в работах Н. А. Толстого и А. П. Абрамова [254], которые, в частности, для антрацена наблюдали переход от линейной к корневой ($\sim\sqrt{I}$) зависимости интенсивности флуоресценции от интенсивности накачки возбуждений I^*). Согласно имеющимся данным (см., например, [255]), скорость бимолекулярной аннигиляции синглетных экситонов в антраcene определяется значениями $\gamma_b \approx 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$. Скорости же процесса автоионизации, найденной в экспериментах по изучению объемной фотопроводимости [256], отвечает значение $\gamma_p = 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$, что

*) Из уравнения (5.87) следует, что в стационарных условиях и при объемном возбуждении, когда диффузионный член в (5.87) несуществен, $c = \tau I$ при малых I и $c \approx \sqrt{\frac{I}{\gamma}}$ при $I \gg \frac{c}{\tau} = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{I}{\gamma}}$.

находится в согласии с результатом теоретической оценки Чоя и Райса [249]; фигурирующая в (5.87) величина $\gamma = \gamma_b + \gamma_p \approx \gamma_b$.

Отметим, что интересные возможности анализа бимолекулярного тушения открываются при использовании пикосекундных импульсов [435] (уравнение (5.87) здесь требует уточнения).

Как и при захвате экситона примесью, бимолекулярные реакции с участием экситонов содержат два этапа: сближение и столкновение. В простейшем приближении радиуса столкновения R величина *)

$$\gamma = 8\pi DR, \quad (5.88)$$

где D — коэффициент диффузии экситона. Заимствованное из теории коагуляции [169] соотношение (5.88) можно обосновать для трехмерной диффузии (см. [271]), если радиус столкновения R мал по сравнению с длиной диффузионного смещения экситона $L = \sqrt{D\tau}$ и в то же время этот радиус больше длины пробега экситона (или длины перескока для некогерентных возбуждений, см. гл. VI). Если же указанное неравенство не выполняется, то может быть использована простая оценка из [258].

При получении этой оценки в [258] предполагается, что диффундирующие друг к другу экситоны некогерентны, что время, необходимое для аннигиляции двух экситонов, мало по сравнению с временем перескока экситона на соседний узел τ_n и что аннигиляция имеет место, если экситоны сближаются на расстояние, равное постоянной решетки. Согласно [258], в этом случае

$$\gamma \approx Za^3/\tau_n, \quad (5.89)$$

где a — постоянная решетки, Z — число ближайших соседей. Так как в обсуждаемой модели $R = a$ и $D \approx a^2/3\tau_n$, соотношение (5.89) отличается от (5.88) лишь численным множителем. Отметим, однако, что ни соотношение (5.88), ни соотношение (5.89) непригодны как для квазиодномерных, так и для квазидвумерных систем, в которых движение экситона из-за анизотропии резонансных взаимодействий не является трехмерным. О влиянии анизотропии резонансных взаимодействий на кинетику бимолекулярной аннигиляции читатель может найти в [271]. Здесь же сосредоточим внимание на механизме экситон-экситонных столкновений.

Отметим прежде всего, что, наряду с синглет-синглетными и триплет-триплетными столкновениями, возможны также синглет-триплетные столкновения вида



*) Соотношение (5.88) отличается от аналогичного выражения, определяющего вероятность захвата экситона примесью, множителем 2. Этот множитель возникает из-за учета диффузии обоих экситонов [169].

где S_0 и S_1 обозначают синглетные основное и возбужденное (синглетный экситон) состояния кристалла, а T_0 и T_1 — триплетные нижайшее (триплетный экситон) и первое возбужденное состояния кристалла. Процесс (5.90) отвечает слиянию синглетного и триплетного экситонов, идущего с образованием триплетного экситона большой энергии. В работе [259] было показано, что в антрацене этому процессу отвечает величина $\gamma_{st} = (7 \pm 4) 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$. Так как обычно энергия синглетного экситона $E(S_1)$ больше энергии триплетных экситонов $E(T_0)$, при стационарном возбуждении синглетных экситонов в кристалле всегда должны образовываться и триплетные экситоны: $S_1 \rightarrow T_0$.

Триплетные возбуждения обладают большими временами жизни и их концентрации при стационарном возбуждении могут быть даже большими концентрации экситонов синглетных. В этих условиях реакция слияния (5.90) может оказать сильное влияние на кинетику всех процессов, идущих с участием синглетных экситонов, что и было учтено в [259] при нахождении величины γ_{ss} .

Возникающее в процессе (5.90) возбужденное триплетное состояние T_1 может распадаться в любом из следующих каналов:

I. Переход в основное триплетное состояние: $T_1 \rightarrow T_0$.

II. Переход с рождением синглетного экситона: $T_1 \rightarrow S_1$.

III. Переход в основное синглетное состояние: $T_1 \rightarrow S_0$.

IV. Автоионизация: $T_1 \rightarrow \text{электрон} + \text{дырка}^*$.

Естественно, что в первом канале вероятность процесса, не требующего изменения спина и идущего в одном центре, является максимальной, и это доказано в ряде экспериментальных работ. Так, Келлер [260] показал, что в нафталине процесс II в 10^6 раз идет медленнее, чем процесс I. Процесс III подобен процессу II. Что же касается процесса IV, то, как было показано в [261], ему отвечает скорость γ примерно на четыре порядка меньшая, чем скорость γ_{st} . Это означает, что процесс IV не является основным каналом распада состояния T_1 , возникающего в результате столкновения $S_1 + T_0$.

Аналогичные разнообразные возможности и каналы распада состояний, образующихся при экситон-экситонных столкновениях, имеют место также в $S_1 + S_1$ - и $T_0 + T_0$ -реакциях. Мы, однако, продолжим обсуждение $S_1 + T_0$ -реакции, поскольку именно для нее в последнее время были проведены [262] достаточно убедительные оценки величины вероятности процесса (для кристаллов антрацена, хлорофилла-*a* и родамина 6G).

Так как во всех указанных кристаллах при комнатных температурах экситоны являются некогерентными (для антрацена

*) Вероятность синглет-триплетной и триплет-триплетной автоионизации вычислялась в [252б]. В [252в] в этой же связи обсуждалась роль вибронных состояний (экситон + внутримолекулярные фононы)

это заключение следует, например, из измерений зависимости коэффициента диффузии синглетных экситонов от температуры, см. гл. VII), процесс слияния экситонов может быть рассмотрен в рамках модели Ферстера (см. (1.36)). В обсуждаемом случае вероятность слияния, отвечающая резонансному переносу энергии от синглетного экситона экситону триплетному, определяется соотношением

$$W = \frac{1}{\tau_s} \left(\frac{R_0^{ST}}{R} \right)^6, \quad (5.92)$$

где τ_s — время жизни синглетного экситона в отсутствие каких-либо тушащих центров, R — расстояние между триплетным и синглетным экситоном,

$$(R_0^{ST})^6 = \frac{9\chi^2 c^4}{128\pi^5} \int_0^\infty \frac{F_s(\omega) \sigma_{TT}(\omega)}{\omega^4 n^4(\omega)} d\omega, \quad (5.93)$$

где χ^2 — ориентационный фактор, принимаемый равным его среднему значению $2/3$, $F_s(\omega)$ — нормированный спектр флуоресценции синглетного экситона, $\sigma_{TT}(\omega)$ — сечение триплет-триплетного поглощения, $n(\omega)$ — показатель преломления. Фигурирующие в (5.93) данные о величинах σ_{TT} для хлорофилла-*a*, антрацена и родамина 6G были взяты в [262], соответственно из работ [263—265]. При этом были получены следующие значения: $R_0^{ST} = 48 \text{ \AA}$ для хлорофилла-*a*, 39 \AA — для антрацена и 46 \AA — для родамина 6G. Из этих данных следует, что в тех случаях, когда расстояние между экситонами оказывается меньшим примерно четырех постоянных решетки, вероятность слияния синглетного экситона с триплетным оказывается большей вероятности флуоресценции. По-видимому, столь большие значения ферстеровских радиусов R_0 должны иметь место также и для реакций $S+S$, а также для других типов экситон-экситонных столкновений, и это обстоятельство, скорее всего, является общим свойством для большинства молекулярных кристаллов.

Обычно $D_T \ll D_S$, в этом случае движением триплетных экситонов можно пренебречь и рассматривать их как неподвижные ловушки синглетных экситонов. Использование теории захвата экситонов ловушками (см. гл. II, VI), а также знание величин R^{ST} , коэффициентов диффузии D_S и D_T синглетных и триплетных экситонов позволяет найти экспериментально измеряемую величину γ_{ST} . В случае, например, антрацена, где при комнатных температурах $D_S = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ [266], $D_T = 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$, найденное в [262] значение $\gamma_{ST} = 4 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$ оказалось в хорошем согласии с измеренным в [259] значением $\gamma_{ST} = (7 \pm 4) \times 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$.

Отметим, что волновая функция триплетного возбужденного состояния (с энергией E), возникающего при слиянии синглетного и триплетного экситонов, является суперпозицией состояния метастабильного триплетного экситона φ_{T_1} с состояниями непрерывного спектра $\varphi_{E'}$ (электрон в зоне проводимости и дырка в валентной зоне) и φ_i (экситон в состоянии T_0 +высоковозбужденный колебательный континуум):

$$\Psi_E = a(E) \varphi_{T_1} + \sum_i b_i(E) \varphi_i + \int c_{E'}(E) \varphi_{E'} dE', \quad (5.94)$$

где a , b_i , $c_{E'}$ — зависящие от E коэффициенты. Состояния вида (5.94), возникающие при взаимодействии подсистем с дискретным и непрерывным спектрами собственных значений энергии, а также их проявление в спектрах поглощения исследовались Фано [184] (см. § 9 гл. IV). Применительно к рассматриваемому здесь случаю экситон-экситонных столкновений особенности состояний (5.94) обсуждались в работах Чоя [268] и Джортнера [269].

Так как в соотношениях (5.92), (5.93) используются экспериментально определяемые параметры (σ_{TT} и т. д.), можно считать, что при этом оказывается автоматически учтенной (в соответствующих матричных элементах перехода) реальное значение функции Ψ_E . Однако и детальная структура этой функции оказывается важной, например, для оценки относительной доли реакций слияния $T_0 + S_1$, в которых образуется электрон-дырочная пара (т. е. для оценки относительной доли реакций автоионизации); в то же время величина $|a(E)|^2$ определяет вероятность образования при слиянии экситонов молекулярного возбужденного состояния и т. д.

В [269] был, например, получен следующий (см. также (4.108г)) результат:

$$|a(E)|^2 = \frac{|V_E|^2 + W_E}{(E - E_{T_1})^2 + \pi^2 (|V_E|^2 + W_E)^2}, \quad (5.95)$$

где $W_E = \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_{T_1} \rangle^2 \rho(E)$, $\rho(E)$ — плотность колебательных состояний, $V_E = \langle \varphi_E | \hat{H} | \varphi_{T_1} \rangle$, \hat{H} — гамильтониан кристалла. Так как связь молекулярных возбужденных состояний с «кристаллическими» полярными состояниями, как правило, слаба, $|V_E|^2 \ll W_E$. Поэтому

$$|a(E)|^2 \approx \frac{W_E}{(E - E_{T_1})^2 + \pi^2 W_E^2}.$$

В тех случаях, когда хотя бы один из сталкивающихся экситонов является когерентным, использование соотношения (5.92) перестает быть обоснованным. Однако так как ширина экситонной зоны триплетного экситона, как правило, мала по сравнению с шириной зоны синглетного экситона, движением триплетного

экситона, как это уже подчеркивалось ранее, можно пренебречь. В этом случае обсуждаемая ситуация оказывается в значительной мере аналогичной имеющей место при захвате когерентных синглетных экситонов неподвижной ловушкой (см. § 6 этой главы). Как и при взаимодействии когерентных экситонов с примесными молекулами, захвату может предшествовать переход когерентного экситона в связанное с ловушкой состояние — т. е. в данном случае в биэкситон, если, конечно, таковой реализуется. Естественно, что такого рода процессы существуют только при достаточно низких температурах $T < E_{\text{св}}/k_B$, где $E_{\text{св}}$ — энергия связи в биэкситоне. Анализ этих процессов пока отсутствует. В зависимости от соотношения между радиусом биэкситона R_6 и радиусом захвата R_0 (см. (5.88)), образование биэкситона, по-видимому, может делать бимолекулярное тушение более интенсивным (при $R_0 > R_6$) либо же, наоборот, препятствовать тушению (при $R_6 > R_0$).

Скорость прямого захвата когерентного экситона триплетным экситоном, вообще говоря, должна зависеть от величины энергии экситон-экситонного взаимодействия *). Если это взаимодействие достаточно велико (по сравнению с шириной экситонной зоны) и отвечает отталкиванию, то захват будет слаб, ибо будет мало по модулю значение волновой функции когерентного экситона в области ловушки. Если же имеет место случай сильного притяжения, то эффект оказывается тем же, ибо из-за ортогональности состояний связанных и свободных экситонов глубокая яма в упругом рассеянии ведет себя так же, как высокий барьер (см., например, [32]).

Попытка вычисления вероятности захвата когерентного экситона триплетным возбуждением содержится в работе [270]. Мы не будем касаться ее деталей, ибо они аналогичны тем, которые уже встречались в § 6. Отметим лишь, что во всех процессах слияния экситонов или их распада в качестве оператора, обеспечивающего возможность процесса, выступает оператор кубического ангармонизма экситонов (см. § 1, 2 гл. IV)

$$\hat{H}_3 = \sum_{n, m, p} (V_{nmp}^{f_1 f_2 f_3} B_n^{f_1} B_m^{f_2} B_p^{f_3} + V_{nmp}^* B_n^{+f_1} B_m^{+f_2} B_p^{f_3}),$$

где $V_{nmp}^{f_1 f_2 f_3}$ — матричные элементы межмолекулярного взаимодействия, отвечающие процессу, в котором в узлах n и m исчезают молекулярные возбуждения f_1 и f_2 , а в узле p рождается возбуждение f_3 . В обсуждаемом здесь случае, очевидно, основной вклад вносит оператор

$$\hat{H}'_3 = \sum_n (V_{n00}^{S_1 T_0 T_1} B_n^{S_1} B_0^{T_0} B_0^{T_1} + V_{n00}^{*S_1 T_0 T_1} B_n^{S_1} B_0^{T_0} B_0^{T_1}).$$

*) Этот эффект должен иметь место и для некогерентных экситонов [271a] (о тушении локализованных возбуждений см. [442]).

В заключение подчеркнем, что для изученных ныне кристаллов таких, в которых реализуются экситоны малого радиуса, биэкситоны пока не обнаружены. Однако и для таких кристаллов можно ожидать появление длинноволновой люминесценции, в известном смысле аналогичной люминесценции биэкситона. Действительно, если потенциальная энергия взаимодействия двух некогерентных экситонов $F(R)$ (R — расстояние между экситонами; см. соотношение (4.73)) имеет характер притяжения (т. е. $F(R) < 0$), то их энергия

$$E_2(R) = 2E_s + F(R) < 2E_s.$$

Если в одном из экситонов произошел излучательный переход, то энергия кванта люминесценции $\hbar\omega = \hbar\omega_0 + F(R) < \hbar\omega_0$, где $\hbar\omega_0$ — энергия кванта люминесценции свободного экситона $\hbar\omega_0 = E_s$. Из-за бимолекулярного тушения экситонов должна иметь место корреляция между энергией кванта $\hbar\omega$ и временем затухания люминесценции на частоте ω . Так как зависящее от R бимолекулярное тушение уменьшает время жизни экситона, то время затухания люминесценции должно падать с уменьшением частоты люминесценции ω (при $\omega < \omega_0$).

Для обсуждения упомянутой корреляции допустим, что в кристалле возбуждающим импульсом малой длительности ($t \ll \tau_0$, τ_0 — время жизни свободного экситона) созданы экситоны достаточно высокой концентрации. Пусть N_R — число экситонных пар в единице объема, в которых расстояние между экситонами равно R .

Функция $N_R(t)$ удовлетворяет уравнению (см. [271])

$$\frac{dN_R(t)}{dt} = -\frac{2}{\tau_0} N_R(t) - W(R) N_R(t) + \sum_{R'} [W(R', R) N_{R'} - W(R, R') N_R] - \sum_{R'} [W(R' - R) + W(R')] N_{R,R'}(t),$$

где $W(R, R')$ — вероятность того, что из-за диффузии экситонов расстояние между экситонами в паре R перейдет в R' , $W(R)$ — вероятность тушения на расстоянии R . Решение записанного уравнения при неучете диффузии экситонов и тройных корреляций (т. е. в приближении $N_{R,R'}(t) = 0$) имеет вид

$$N_R(t) = N_R(0) \exp \left[- \left(\frac{2}{\tau_0} + W(R) \right) t \right],$$

где $N_R(0)$ — функция распределения пар экситонов в начальный момент времени (в момент окончания импульса накачки). Для кристаллов типа кристалла антрацена (анизотропией пренебрегаем) величина $F(R)$ определяется энергией квадруполь-квадрупольного взаимодействия, так что

$$F(R) = -D_0(a/R)^5,$$

где a — постоянная решетки, а энергия D_0 для кристаллов типа кристалла антрацена, по-видимому, порядка сотен обратных сантиметров (величина D_0 равна, примерно, энергии D_j (4.22а), деленной на число ближайших соседей). Так как время затухания числа N_R равно $T(R) = \left(\frac{2}{\tau_0} + W(R) \right)^{-1}$, то, используя указанную выше связь между R и ω , а также принимая во внимание формулу Ферстера

$$W(R) = \frac{2}{\tau_0} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6,$$

находим, что

$$T(\omega) = \frac{\tau_0}{2} \left\{ 1 + \left[\frac{\hbar(\omega_0 - \omega)}{D_0} \right]^{2/3} \left(\frac{R_0}{a} \right)^6 \right\}^{-1}.$$

Интенсивность наблюдаемой люминесценции пропорциональна не числу пар, а числу экситонов. Поэтому время их убыли (речь идет о тех экситонах, которые распадаются с испусканием кванта люминесценции $\hbar\omega$) $\tau(\omega) = 2T(\omega)$, т. е.

$$\tau(\omega) = \tau_0 \left\{ 1 + \left[\frac{\hbar(\omega_0 - \omega)}{D_0} \right]^{2/3} \left(\frac{R_0}{a} \right)^6 \right\}^{-1}.$$

Учет диффузии в уравнении для N_R приводит к неэкспоненциальному характеру спада длинноволнового излучения. Учет же анизотропии, а также тройных корреляций может привести к ряду дополнительных особенностей.

§ 9. Влияние неоднородного уширения и андерсоновской локализации возбуждений на скорость переноса энергии по молекулам примеси. Нерезонансные процессы переноса

В кристаллах, где энергия резонансного взаимодействия молекул примеси друг с другом (на среднем расстоянии между ними) значительно превышает величину неоднородного уширения примесного терма, образуется примесная экситонная зона. В ряде кристаллов возникновение такого рода зон может быть прослежено при исследовании зависимости спектров поглощения молекул примеси от ее концентрации. В качестве одного из первых примеров такого рода исследований укажем на работы В. Л. Бродде, Е. Ф. Шеки и их сотрудников (см., например, [128]), в которых в качестве молекул примеси использовались дейтерозамещенные молекулы основного вещества (аналогичные результаты для ИК-спектров получены Г. Н. Жижиным [128а]).

Исследования переноса энергии электронного возбуждения по примесным экситонным зонам находятся лишь в начальной стадии развития и в теоретическом аспекте наиболее трудным

здесь является учет кластерной структуры спектра возбуждений [130—133]. Теоретические исследования И. М. Лифшица [134] показывают, что хаотичность в расположении примесей приводит к уширению примесной экситонной зоны. Если же среднее расстояние между молекулами примеси достаточно велико, то плотность состояний имеет минимум в середине примесной зоны. Качественно такой результат можно понять следующим образом.

Если E_0 — энергия возбуждения изолированной примесной молекулы, то для пары молекул на расстоянии R энергия $E = E_0 \pm V(R)$, где $V(R)$ — энергии резонансного взаимодействия молекул. В плотность состояний на середине примесной зоны вносят вклад лишь такие пары, для которых расстояние много больше среднего. Число таких пар относительно мало, что и приводит к упомянутому результату. Ясно, что разбиение ансамбля примесных молекул на пары взаимодействующих центров оправдано лишь при достаточно малых концентрациях примеси, т. е. таких концентрациях, когда среднее расстояние между молекулами примеси не мало по сравнению с эффективным радиусом резонансного взаимодействия. Поэтому, например, для диполь-дипольного резонансного взаимодействия упомянутый выше минимум плотности состояний может и не иметь места.

Так как из-за резонансного взаимодействия уровни разных пар молекул примеси сдвинуты друг относительно друга, перенос энергии между ними, т. е. фактически перенос энергии по примесной экситонной зоне, может быть существенно ослаблен при достаточно низких температурах, когда $k_B T \ll V(R_0)$, R_0 — среднее расстояние между примесями, и, кроме того, когда осуществляется случай слабой электрон-фононной связи, и однородная ширина примесного поглощения также мала по сравнению с $V(R_0)$. Если же выполняется одно из неравенств, обратных указанным, перенос по примесной зоне может быть значительным. Иная ситуация возможна, если имеется неоднородное уширение Γ и его величина $\Gamma \gg V(R_0)$, $k_B T$. Теоретический ее анализ основан на работе Андерсона [135], посвященной проводимости неупорядоченных сред (см. также [150]). Используя результат Андерсона [135], можно сказать, что в случаях, когда резонансное взаимодействие $V(R)$ с ростом R убывает скорее, чем $1/R^3$, существует такая критическая концентрация примеси $c_{кр}$, ниже которой любые примесные возбуждения с подавляющей вероятностью являются локализованными и поэтому не могут давать вклад в перенос энергии. Локализация по Андерсону фактически означает, что существует лишь ничтожно малая вероятность такого события (при достаточно низких концентрациях примеси), когда на расстоянии от первично возбужденной молекулы, меньшем эффективной длины резонансного взаимодействия, окажется невозбужденная примесная молекула, у которой положение

уровня возбуждения допускает возможность резонансного переноса. В дальнейшем Мотт показал *) (см. [150]), что при концентрациях примеси $c > c_{кр}$ уже не все состояния являются локализованными, а что в спектре примеси возникает так называемый край подвижности.

Поясним сказанное, обратившись к рис. 5.1, где изображен спектр поглощения неоднородно уширенной линии с центром при E_0 и полушириной Γ . Заштрихованы те состояния примесей,

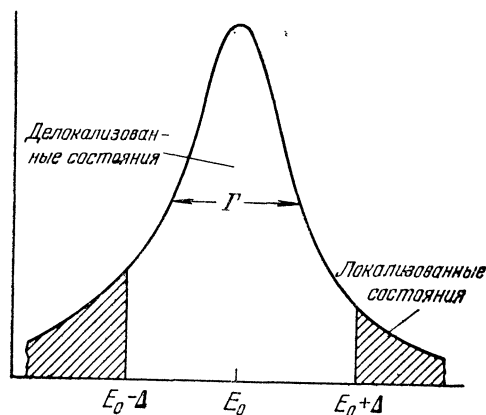


Рис. 5.1. Схематическое разделение неоднородно уширенной линии при $c > c_{кр}$ на области локализованных и делокализованных состояний.

которые локализованы по Андерсону. Это означает, что при $c > c_{кр}$ в переносе энергии могут участвовать лишь те примесные молекулы, уровни которых лежат в центральной части спектра, причем с ростом c величина Δ возрастает, а область локализованных состояний падает.

Недавно Хсу и Пауэлл [153а] в кристаллах CaWO_4 с примесью самария, а также Ку, Уокер и Гешвинд [153б] в рубине (кристалл Al_2O_3 с примесью хрома) получили экспериментальные доказательства проявлений локализации состояний по

Андерсону при изучении переноса энергии по молекулам примеси. Основная идея этих экспериментов состоит в том, что использование в качестве возбуждающего источника лазера с перестраиваемой частотой, имеющего ширину линии $\delta \ll \Gamma$, позволяет изучать перенос энергии по молекулам примесей к ловушкам в зависимости от энергии возбуждающих квантов $\hbar\omega_L$. Лазер возбуждает лишь те примеси, для которых энергия возбуждения $E = \hbar\omega_L$ и перенос к примесям должен отсутствовать, если энергия E попадает в область локализованных состояний.

Результат работы [153б] представлен на рис. 5.2. В [153б] возбуждалась R_1 -линия поглощения иона Cr^{3+} . Энергия такого одиночного иона может быть передана кластерам из двух по со-

*) Как и в цитированной работе Андерсона, Мотт обсуждал электропроводность неупорядоченных сред (состояния, их спектр и подвижность в одноэлектронной задаче при наличии случайного потенциала). Однако формально эта задача эквивалентна задаче вычисления спектра примесных электронных возбуждений и их подвижности, что мы и используем.

седству расположенных ионов Cr^{3+} , связанных обменным взаимодействием. Уровень возбуждения такого кластера (N_2 -линия) на несколько сотен обратных сантиметров расположен ниже уровня возбуждения одиночного хрома, и кластеры выступают в качестве ловушек. На рис. 5.2 представлена зависимость отношения интенсивности свечения ловушек к интенсивности свечения одиночных ионов хрома от энергии возбуждающего кванта лазера при разных концентрациях c ловушек. Отношение указанных интенсивностей нормировано к единице в центре линии.

Из рис. 5.2 следует, что при некоторых значениях $\epsilon_{\text{кр}}$, которые могут быть связаны с упомянутым выше порогом подвижности, имеет место довольно резкое падение интенсивности переноса. В согласии с идеей Мотта [150], при понижении концентрации примеси значение $\epsilon_{\text{кр}}$ падает. Однако при $\epsilon = \epsilon_{\text{кр}}$ падение интенсивности переноса не сопровождается полным обращением в нуль величины $\eta = I_A(E) I_D(E_0) / I_D(E) I_A(E_0)$.

Причина такой зависимости $\eta = \eta(\epsilon)$ связана, по-видимому, с тем, что в рубине диффузия возбуждений определяется короткодействующим обменным взаимодействием, а также более слабым (на порядок меньшим), но дальнедействующим электрическим диполь-дипольным резонансным взаимодействием. Если бы это второе взаимодействие отсутствовало, следовало бы ожидать, что за порогом подвижности величина η обращалась бы в нуль. Наличие же диполь-дипольного переноса по ионам хрома приводит к тому, что наблюдаемое на «пороге» подвижности падение в данном случае оказывается не слишком сильным.

Отметим также, что локализации возбуждений должна препятствовать возможность их нерезонансных перескоков, которые сопровождаются испусканием или поглощением фонона решетки. Такие процессы особенно существенны, например, для примесей редкоземельных элементов в стеклах, где неоднородное уширение велико ($\Gamma \sim 100 \text{ см}^{-1}$). Так как частоты коротковолновых фононов в этом случае порядка Γ , им отвечают высокие

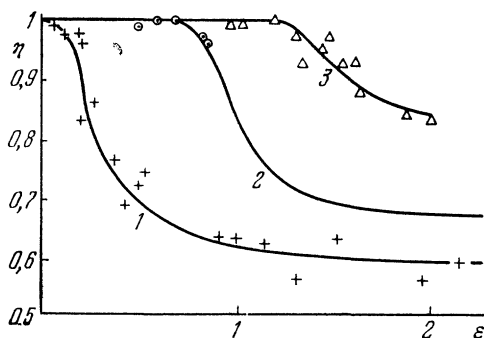


Рис. 5.2. Зависимость отношения $\eta = I_A/I_D$ (I_A — интенсивность свечения акцептора в N_2 -линии, I_D — свечение ионов Cr^{3+} в R_1 -линии) от энергии возбуждающих фотонов E . По оси ординат отложена величина $\eta = I_A(E) I_D(E_0) / I_D(E) I_A(E_0)$, а по оси абсцисс — $\epsilon = 2|E - E_0|/\Gamma$. 1 — $\Gamma = 0,4 \text{ см}^{-1}$, $c = 0,09\%$; 2 — $\Gamma = 0,7 \text{ см}^{-1}$, $c = 0,14\%$; 3 — $\Gamma = 1,3 \text{ см}^{-1}$, $c = 0,23\%$.

плотности состояний, так что соответствующая вероятность перескока (см. формулы (5.57), (5.58)) может быть достаточно велика (напомним, что перескок реализуется, если $W_D \tau_0 \geq 1$, τ_0 — время жизни возбуждения при отсутствии переноса, величина W_D зависит от расстояния между молекулами примеси). Если же величина Γ мала по сравнению с дебаевской частотой, то однофононные процессы, вообще говоря, должны играть малую роль. В этом случае, как это было подчеркнуто в [153в], более существенными при высоких температурах, могут оказаться процессы второго порядка, отвечающие процессу переноса, сопровождающемуся поглощением и испусканием коротковолновых фононов*), разность энергий которых порядка Γ .

Исследования переноса энергии по примесям открывают новые пути изучения особенностей спектра неупорядоченных систем. Это обстоятельство, а также значительный практический интерес к системам, типа исследованных в [153], связанный с использованием их в качестве лазерных материалов, безусловно будет стимулировать постановку дальнейших исследований.

*) При низких температурах скорость этого процесса мала, ибо пропорциональна экспоненте $\exp(-\hbar\omega_D/k_B T)$. По-видимому, именно с этим обстоятельством связана наблюдавшаяся в [153г] для рубина линейность с T скорости переноса при достаточно низких T (см. также примечание на стр. 334).

Глава VI

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ МИГРАЦИИ ЭКСИТОНОВ

§ 1. Границы применимости диффузионного приближения. Квазидномерные и квазидвумерные системы

Как уже подчеркивалось выше, в течение жизни экситон успевает совершить очень большое число столкновений с фонами. Это обстоятельство делает возможным во многих случаях количественное описание миграции экситонов посредством использования уравнения диффузии, к которому в этих условиях может быть сведено с достаточной точностью более общее кинетическое уравнение.

Запишем для экситонов уравнение диффузии, не учитывая пока возможность лучистого переноса энергии. Если $c(\mathbf{r}, t)$ — концентрация экситонов в точке \mathbf{r} кристалла в момент времени t (речь идет о полном числе экситонов в единице объема), то уравнение диффузии, определяющее изменение функции $c(\mathbf{r}, t)$ в пространстве и времени, имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c - Pc + I_0(t)ke^{-kx}, \quad (6.1)$$

где D — коэффициент диффузии экситонов (анизотропией среды пренебрегаем), P — вероятность гибели экситона за единицу времени, k — коэффициент поглощения возбуждающего света. Последнее слагаемое в правой части уравнения (6.1) определяет число экситонов, которые создаются за единицу времени в единице объема внешним излучением. При этом, ради простоты, предполагаем, что кристалл имеет вид плоскопараллельной пластины, ограниченной плоскостями $x=0$ и $x=d$ и что свет с коэффициентом поглощения k падает перпендикулярно плоскости $x=0$ из области $x < 0$.

Экситоны на поверхности кристалла могут гибнуть. Если v — скорость поверхностной аннигиляции экситона, то граничное

условие на поверхности, например, $x=0$ можно представить в виде

$$D \left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=0} = v c(0). \quad (6.1a)$$

Когда поверхность кристалла загрязнена либо же интенсивен захват на поверхностные экситонные уровни (см. гл. VIII), величина v становится очень большой, так что (6.1a) сводится к условию $c(0)=0$. Если же, наоборот, величина v мала, (6.1a) принимает вид $\left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=0} = 0$.

В дальнейшем мы покажем на ряде конкретных примеров, каким образом использование уравнения (6.1) позволяет определить многие экспериментально наблюдаемые физические величины.

Следует, однако, иметь в виду, что при изучении кинетики экситонов возникают иногда ситуации, в которых требуется выход за рамки диффузионного приближения. Примеры таких ситуаций будут указаны ниже при рассмотрении захвата экситонов примесями. Они также имеют место при изучении переноса энергии в тонких пленках кристаллов, при наличии металлического тушения экситонов (см. гл. VIII) и т. п. Рассмотрение миграции экситонов в таких случаях, вообще говоря, существенно затрудняется из-за сложности общего кинетического уравнения (см. гл. IV). Однако, как указывалось там же, это уравнение может быть существенно упрощено в двух предельных случаях, а именно для экситонов когерентных, а также для экситонов некогерентных (локализованных).

В первом случае кинетическое уравнение для экситонов может быть сведено к уравнению Больцмана.

В гл. V, § 1 подчеркивалось, что уравнение Больцмана применимо лишь в тех случаях, когда длина свободного пробега экситона больше размеров волнового пакета [235] и, как было показано там же, такое неравенство может выполняться лишь в области достаточно низких температур. Если же константы экситон-фононного взаимодействия и температура кристалла таковы, что выполняется обратное неравенство, вместо уравнения Больцмана может быть использовано кинетическое уравнение, описывающее случайные блуждания частицы по узлам кристаллической решетки.

Остановимся сначала на условиях получения уравнения диффузии из уравнения Больцмана. В условиях применимости этого уравнения и в точной постановке задачи это уравнение описывает при движении экситона также обмен энергией между экситоном и решеткой. При этом анализ уравнения становится слишком сложным и в настоящее время, когда экспериментальные данные о переносе энергии при низких температурах весьма ограничены,

в большинстве случаев вряд ли оправдан. В связи с этим будем использовать так называемое односкоростное кинетическое уравнение, предполагая, что экситоны обладают постоянной (средней тепловой) энергией и, следовательно, что их скорость при рассеянии способна изменяться только по направлению, но не по величине (обоснование такого подхода см. в гл. V, § 4).

Односкоростные уравнения в нейтронной физике и астрофизике используются весьма широко и их вывод изложен во многих монографиях (см., например, [272]). В связи с этим мы здесь не будем останавливаться на несущественных для дальнейшего деталях, а приведем лишь те результаты, которые нам потребуются в дальнейшем.

Пусть $c(\mathbf{r}, \mathbf{n}) dV d\Omega$ — число экситонов в объеме dV , расположенном около точки \mathbf{r} , скорость которых лежит в телесном угле $d\Omega$, расположенном около единичного вектора \mathbf{n} .

Составляя баланс экситонов в объеме $dV d\Omega$, можно показать, что функция $c(\mathbf{r}, \mathbf{n})$ должна удовлетворять уравнению

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, \mathbf{n}, t)}{\partial t} = -v \nabla c(\mathbf{r}, \mathbf{n}, t) - \frac{v}{l} c(\mathbf{r}, \mathbf{n}, t) + \frac{v}{4\pi l_s} \int \mu(\Phi) c(\mathbf{r}, \mathbf{n}', t) d\Omega' + \frac{1}{4\pi} I(\mathbf{r}, t), \quad (6.2)$$

где v — абсолютное значение скорости, $\mathbf{v} = v\mathbf{n}$, l — полная длина, $\frac{1}{l} = \frac{1}{l_s} + \frac{1}{l_a}$, где l_s — длина свободного пробега, определяемая рассеянием экситонов, тогда как l_a — их поглощением. Функция $\frac{1}{4\pi} \mu(\Phi)$ равна вероятности того, что при рассеянии вектор скорости экситона повернется на угол Φ . Функция $I(\mathbf{r}, t)$ определяется источниками экситонов и равна их количеству, рождаемому в точке \mathbf{r} за единицу времени в единице объема.

Можно показать (см., например, [272]), что от уравнения (6.2) переход к уравнению (6.1) для функции $c(\mathbf{r}, t) = \int c(\mathbf{r}, \mathbf{n}, t) d\Omega$ обоснован только в таких ситуациях, когда функция $c(\mathbf{r}, \mathbf{n}, t)$ мало изменяется на длине l , т. е. когда

$$l \left| \frac{dc(\mathbf{r}, \mathbf{n}, t)}{dx_i} \right| \ll c(\mathbf{r}, \mathbf{n}, t) \quad (i = 1, 2, 3), \quad (6.3)$$

когда, далее, из-за достаточно интенсивной изотропизации экситонов при их столкновениях с фононами зависимость $c(\mathbf{r}, \mathbf{n}, t)$ от \mathbf{n} является достаточно слабой и, кроме того, когда длина $l \approx l_s$, так что $l_a \gg l_s$. При этом для коэффициента диффузии D , фигурирующего в (6.1), получается соотношение

$$D = \frac{1}{3} \frac{l_s v}{1 - \cos \Phi}, \quad (6.4)$$

где $\overline{\cos \Phi} = \frac{1}{4\pi} \int \mu(\Phi) \cos \Phi d\Omega$. Для изотропного рассеяния $\mu(\Phi) = 1$ и $\overline{\cos \Phi} = 0$; при этом $D = \frac{1}{3} l_s v$. Величину $l_t = l_s / (1 - \overline{\cos \Phi})$ обычно называют транспортной длиной.

Более сложной, вообще говоря, оказывается задача вычисления фигурирующей в уравнении (6.1), величины P . В том случае, когда единственными приводящими к гибели экситона процессами являются процессы спонтанного превращения экситона в тепло или в фотон люминесценции, величина $P = P_0 = 1/\tau$, где τ — время жизни экситона в чистом кристалле. Если, однако, в кристалле имеются *) примесные молекулы, способные захватывать экситоны, распределение экситонов в объеме оказывается зависящим от случайного распределения примесей. При этом даже для постоянной средней концентрации примеси и при однородном возбуждении ($I = \text{const}$) в окрестностях расположения ловушек концентрация экситонов может резко падать, так что истинное распределение экситонов становится крайне неоднородным. К счастью, для расчета целого ряда важных физических характеристик свечения кристаллов с примесями знание истинного распределения экситонов не является необходимым. Во многих случаях достаточно знать распределение в объеме лишь средней концентрации экситонов, получаемой в результате усреднения истинного хода концентрации по малому объему, содержащему, однако, достаточно много молекул примеси. В дальнейшем мы покажем (см. § 2), что при наличии примесных молекул именно такая средняя концентрация удовлетворяет уравнению (6.1). При этом, однако, нахождение величины P требует специальных усилий и в ряде случаев оказывается не очень простым делом.

Перейдем теперь к выводу уравнения диффузии, исходя из модели случайных блужданий экситона по решетке. Впервые проблема случайных блужданий по решетке рассматривалась Поля [273]. Однако в связи с рядом проблем физики твердого тела особенно интенсивно теория случайных блужданий развивалась в течение последних двух десятилетий. Наиболее полно полученные здесь результаты отражены в монографии Спитцера [274] и ряде статей Монтролла [275—277]. Исследования переноса энергии экситонами, в частности, при их высоких концентрациях, безусловно, будут стимулировать и дальнейшее развитие этой теории. В связи с тем, что в дальнейшем мы еще неоднократно будем возвращаться к обсуждению переноса энергии экситонов к примеси в рамках теории случайных блужданий, рассмотрим более подробно основные черты имеющейся здесь математической

*) В дальнейшем предполагаем, что концентрация примесей достаточно мала и что ее влиянием на энергетический спектр матрицы можно пренебречь. Малость концентрации примеси необходима также для выполнения неравенства $l_a \gg l_s$.

модели [273—277]. Будем прежде всего считать, что дискретная трехмерная решетка узлов, по которой «путешественник» совершает свои случайные блуждания, обладает, как это часто предполагается в теории кристаллов, периодическими граничными условиями. Это означает, что имеется такое очень большое целое число N , что узел $\mathbf{s} (s_1, s_2, s_3) \equiv \mathbf{s} (s_1 + j_1 N, s_2 + j_2 N, s_3 + j_3 N)$, где j_1, j_2, j_3 — произвольные целые числа. Пусть $P_n(\mathbf{s})$ — вероятность того, что после n -го шага «путешественник» находится в узле \mathbf{s} . В силу циклических граничных условий,

$$P_n(s_1 + j_1 N, s_2 + j_2 N, s_3 + j_3 N) = P_n(\mathbf{s}).$$

Ясно, что величины $P_n(\mathbf{s})$ удовлетворяют рекуррентной формуле

$$P_{n+1}(\mathbf{s}) = \sum_{\mathbf{s}'} P(\mathbf{s} - \mathbf{s}') P_n(\mathbf{s}'), \quad (6.5)$$

где $P(\mathbf{s})$ — независимая от n вероятность того, что в результате очередного шага координата «путешественника» получит приращение \mathbf{s} . Следуя Монтроллу [275, 276], вместо $P(\mathbf{s})$ удобно ввести так называемую структурную функцию блужданий

$$\lambda(2\pi\mathbf{r}/N) = \sum_{\mathbf{s}} P(\mathbf{s}) \exp(2\pi i\mathbf{r}\mathbf{s}/N). \quad (6.6)$$

В частности, если рассматривать только прыжки к ближайшему соседу и считать их равновероятными, то, например, для простой кубической решетки $P(\mathbf{s}) = 1/6$ и

$$\lambda(\theta) = 1/3 (\cos \theta_1 + \cos \theta_2 + \cos \theta_3), \quad (6.7)$$

где $\theta = \theta(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$, $\theta_i = 2\pi r_i/N$. Аналогично может быть найдена структурная функция $\lambda(\theta)$ и для более сложных решеток, а также и при иных допущениях о возможной длине и симметрии прыжков. Заметим также, что из допущения о сохранении числа «путешественников» следует условие нормировки вероятности

$$\sum_{\mathbf{s}} P(\mathbf{s}) = 1. \quad (6.8)$$

Из этого соотношения, а также соотношения (6.6) находим, что $\lambda(0) = 1$. Для нахождения $P_n(\mathbf{s})$ более удобно сначала ввести производящую функцию

$$P(\mathbf{s}, z) = \sum_{n=0}^{\infty} z^n P_n(\mathbf{s}) \quad (|z| \leq 1). \quad (6.9)$$

Уравнение для этой функции легко может быть получено из (6.5). Умножая это уравнение на z^n и суммируя по n от $n=0$ до $n=\infty$, находим, что функция $P(\mathbf{s}, z)$ удовлетворяет уравнению вида

уравнения для функции Грина:

$$P(\mathbf{s}, z) - z \sum_{\mathbf{s}'} P(\mathbf{s} - \mathbf{s}') P(\mathbf{s}', z) = \delta_{\mathbf{s}0}, \quad (6.10)$$

если только считать $P_0(\mathbf{s}) = \delta_{\mathbf{s}0}$. Последнее означает, что, по определению, «путешественник» стартует от начала координат $\mathbf{s}=0$. Решение уравнения (6.10) имеет вид

$$P(\mathbf{s}, z) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \int \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\exp(-i\mathbf{s}\theta) d\theta}{1 - z\lambda(\theta)}, \quad (6.11)$$

откуда, если учесть (6.9), находим, что

$$P_n(\mathbf{s}) = \frac{1}{2\pi} \int \int \int_{-\pi}^{\pi} \lambda^n(\theta) e^{-i\mathbf{s}\theta} d\theta. \quad (6.12)$$

Наряду с функцией $P_n(\mathbf{s})$ в дальнейшем нам при обсуждении скорости захвата экситонов примесью потребуется также функция $F_n(\mathbf{s})$. Эта функция, по определению, равна вероятности того, что в n -м шаге «путешественник» стартовавший из узла $\mathbf{s}=0$ посетит узел \mathbf{s} впервые. Для этой функции ее производящая функция

$$F(\mathbf{s}, z) = \sum_{n=1}^{\infty} z^n F_n(\mathbf{s}). \quad (6.13)$$

Функции $F_n(\mathbf{s})$ и $P_n(\mathbf{s})$ не являются независимыми. Величина $P_n(\mathbf{s})$ равна вероятности «путешественнику» быть после n -го шага в узле \mathbf{s} независимо от того, бывал ли он в этом узле ранее. Поэтому, если «путешественник» оказался в узле \mathbf{s} впервые только после j -го шага ($0 < j \leq n$), то вероятность оказаться ему опять в том же узле после n -го шага равна, очевидно, произведению $F_j(\mathbf{s}) P_{n-j}(0)$ ($P_{n-j}(0)$ — вероятность возврата в начальный узел за $n-j$ шагов). Суммируя по всем возможным j и принимая во внимание начальное условие $P_0(\mathbf{s}) = \delta_{\mathbf{s}0}$, находим, что

$$P_n(\mathbf{s}) = \delta_{\mathbf{s}0} \delta_{n0} + \sum_{j=1}^n F_j(\mathbf{s}) P_{n-j}(0). \quad (6.14)$$

Если умножить обе части этого уравнения на z^n и провести суммирование по всем целым n от $n=0$ до $n=\infty$, получаем

$$P(\mathbf{s}, z) = P(0, z) F(\mathbf{s}, z) + \delta_{\mathbf{s}0},$$

или

$$F(\mathbf{s}, z) = [P(\mathbf{s}, z) - \delta_{\mathbf{s}0}] / P(0, z). \quad (6.15)$$

Вероятность того, что «путешественник» хоть раз попадет в узел $\mathbf{s} \neq 0$, определяется, как это видно из (6.13), значением величины

$F(s, 1)$. Функции $F_n(s)$ играют решающую роль при описании в рамках теории случайных блужданий захвата возбуждений примесями. Ясно, что если расположенная в узле s примесь захватывает экситон уже при первом визите, то именно величина $F_n(s)$ определяет вероятность захвата как функцию времени блужданий $t=nT$, где T — среднее время одного перескока. Если же свойства примеси таковы, что для захвата экситона требуется в среднем $r \geq 1$ визитов, то необходимо использование функций $F_n^{(r)}(s)$, определяющих вероятность в n -м перескоке совершить r -й визит в узел s . Эти функции также введены в [276].

Время прыжка T , как отмечалось в § 3 гл. V, например, для синглетных экситонов порядка 10^{-11} — 10^{-13} сек. Таким образом, в чистых кристаллах полное число прыжков за время жизни экситона $N \sim 10^3$ — 10^5 . Если же в кристалле имеются ловушки экситонов (примеси и т. д.), время жизни экситона, а следовательно и полное число прыжков, естественно, падает. Существенно, однако, что для большинства реальных ситуаций среднее число прыжков до захвата все еще остается настолько большим, что оказывается возможным ограничиться асимптотическими выражениями для функций $P_n(s)$ и $F_n(s)$ при $n \gg 1$.

Это заключение справедливо, конечно, и для триплетных экситонов, поскольку среднее число прыжков до захвата главным образом зависит от концентрации примеси и в меньшей степени от имеющихся особенностей резонансного взаимодействия экситон—примесь. Принимая во внимание сказанное, определим в этом параграфе вид функции $P_n(s)$ при больших n . Функцию $F_n(s)$ рассмотрим в следующем параграфе при расчете скорости захвата экситона примесью.

Из соотношения (6.12) следует, что при больших n основной вклад в интеграл вносят малые θ , где величина $\lambda(\theta)$ максимальна (близка к 1). Для простой кубической решетки, например, (см. 6.7)) в этой области $\theta \lambda(\theta) \approx 1 - \frac{\theta^2}{6} \approx e^{-\theta^2/6}$, так что при $n \gg 1$

$$P_n(s) \approx \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-n \frac{\theta^2}{6} - is\theta\right) d\theta.$$

Выполняя интегрирование, находим, что

$$P_n(s) = c(r, t) = \frac{1}{(2\sqrt{\pi Dt})^3} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right), \quad (6.16)$$

где $r=as$, a — постоянная решетки, $t=nT$, $D=\frac{1}{6} \frac{a^2}{T}$, функция (6.16) удовлетворяет уравнению диффузии

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c + I_0(r, t) \quad (6.17)$$

и определяет, как это хорошо известно, концентрацию диффундирующего вещества в точке \mathbf{r} в момент времени t при наличии δ -образного источника $I_0(\mathbf{r}, t) = \delta(\mathbf{r}) \delta(t)$. Таким образом, при достаточно больших n функция случайных блужданий $P_n(\mathbf{s})$ действительно удовлетворяет уравнению диффузии. Правда, в правой части уравнения (6.17) отсутствует фигурирующий в (6.1) член уравнения Pc , отвечающий возможной спонтанной гибели экситона. Это обстоятельство связано с тем, что в модели случайных блужданий [273—277] используется условие сохранения (6.8). Если же в течение времени перескока T существует отличная от нуля вероятность гибели «путешественника», то вместо (6.8) следует использовать соотношение

$$\sum_{\mathbf{s}} P(\mathbf{s}) = e^{-T/\tau}, \quad (6.18)$$

где $\tau \equiv P_0^{-1}$ — время жизни «путешественника», а $e^{-T/\tau}$ — вероятность того, что к моменту окончания прыжка «путешественник» выживает. Легко видеть, что использование (6.18) приводит для структурной функции $\lambda(\theta)$ к выражению

$$\lambda(\theta) = e^{-T/\tau} \lambda_0(\theta), \quad (6.19)$$

где $\lambda_0(\theta)$ — структурная функция, найденная при неучете возможной гибели «путешественника» (т. е. при $\tau = \infty$). Следовательно (см. (6.12)),

$$P_n(\mathbf{s}) = e^{-nT/\tau} P_n^0(\mathbf{s}),$$

где $P_n^0(\mathbf{s})$ — функция случайных блужданий, найденная при $\tau = \infty$. Таким образом, при $n \gg 1$ и $\tau \neq \infty$ вместо (6.16) получаем

$$P_n(\mathbf{s}) \approx c(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\sqrt{\pi Dt})^3} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt} - \frac{t}{\tau}\right), \quad (6.20)$$

что уже удовлетворяет уравнению (6.1) с $P = P_0 = 1/\tau$. Совершенно аналогичным образом можно найти асимптотические значения $P_n(\mathbf{s})$ и для решеток более сложной структуры. В частности, для произвольной простой прямоугольной решетки при малых θ

$$\lambda(\theta) = 1 - \frac{1}{2}(\sigma_1\theta_1^2 + \sigma_2\theta_2^2 + \sigma_3\theta_3^2), \quad (6.21)$$

где

$$\sigma_i^2 = \sum_{\mathbf{s}} s_i^2 P(\mathbf{s}) \quad (i = 1, 2, 3), \quad (6.22)$$

так что вместо соотношения (6.20) получается

$$P_n(\mathbf{s}) = c(\mathbf{r}, t) = \frac{e^{-t/\tau}}{(2\sqrt{\pi t})^3 \sqrt{D_1 D_2 D_3}} \exp\left[-\left(\frac{x^2}{4D_1 t} + \frac{y^2}{4D_2 t} + \frac{z^2}{4D_3 t}\right)\right],$$

где

$$D_i = a_i^2 \sigma_i^2 \quad (i = 1, 2, 3). \quad (6.23)$$

Соотношение (6.22) позволяет, в частности, оценить для той или иной модели резонансного взаимодействия влияние на коэффициент диффузии прыжков более далеких, чем прыжки на длину постоянной решетки. Ясно, однако, что для диполь-дипольного переноса и при неучете пространственной дисперсии $P(s) \sim 1/s^3$ и учет далеких прыжков может изменить величину D лишь на несколько десятков процентов. Что же касается более короткодействующих механизмов переноса (например, обменного), то для них учет далеких прыжков еще менее существен.

Выше везде предполагалось, что движение экситона является трехмерным. В действительности, однако, как это подчеркивалось и ранее (см. [117], а также гл. IV, V), в целом ряде кристаллов резонансное взаимодействие молекул в некоторых спектральных областях оказывается весьма анизотропным. Это обстоятельство может привести к резкой анизотропии коэффициента диффузии экситона и в предельном случае к двумерному или одномерному характеру его движения *).

В случае, например, такого рода квазидвумерной системы с изотропным в плоскости коэффициентом диффузии вместо (6.1) может быть использована система уравнений

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = D \Delta^{(2)} c_n - P c_n + \alpha (c_{n+1} + c_{n-1}) - 2\alpha c_n + I_n(\rho, t), \quad (6.24)$$

где $c_n(\rho, t)$ — концентрация экситонов в точке $\rho \equiv (x, y)$ n -й плоскости в момент времени t , $\alpha \equiv 1/2 T$ — вероятность (за 1 сек) перескока экситона на соседнюю плоскость, $I_n(\rho, t)$ — интенсивность образования экситонов в плоскости n . Если условия возбуждения таковы, что $|c_n - c_{n-1}| \ll c_n$, то, вводя координату $z = nd$, где d — расстояние между ближайшими плоскостями, находим, что

$$\alpha (c_{n-1} + c_{n+1}) - 2\alpha c_n \approx D_{\perp} \frac{d^2 c(\rho, z)}{dz^2},$$

где $D_{\perp} = \alpha d^2$ — «поперечный» коэффициент диффузии экситонов. Ясно, что поперечная диффузия совершенно не существенна, если $D_{\perp} \ll D$ и, кроме того, если интенсивность возбуждения экситонов I_n мало изменяется при $n \rightarrow n+1$. Двумерное уравнение диффузии может быть, естественно, получено как из двумерного кинетического уравнения Больцмана, так и из уравнений, описывающих блуждания частиц в плоскости. В первом случае

*) Экспериментальные исследования квазиодномерных триплетных экситонов, и в частности, переноса энергии с их участием, начаты в работах Хоштрассера и его сотрудников [278].

для коэффициента диффузии в плоскости вместо (6.4) получается соотношение

$$D = \frac{1}{2} \frac{vl_s}{1 - \cos \Phi}, \quad (6.25)$$

где $\overline{\cos \Phi} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \mu(\Phi) \cos \Phi d\Phi$, а $\frac{\mu(\Phi)}{2\pi}$ — вероятность того, что

при рассеянии скорость экситона повернется на угол Φ . В случае же, например, модели случайных блужданий в простой квадратной решетке $D = a^2/4T$, где a — постоянная решетки, T — среднее время одного перескока.

§ 2. Теория захвата экситонов примесью. Случай малых концентраций

Выше уже отмечалось, что при не слишком больших концентрациях примеси ее наличие оказывается особенно существенным в том случае, когда примесь становится ловушкой для экситонов. При этом падает время жизни экситона в кристалле, что в рамках уравнения для средней концентрации отвечает возрастанию коэффициента P при линейном по концентрации экситонов члене (см. (6.1)). Обычно величину P представляют в следующем виде:

$$P = P_0 + P_1 n, \quad (6.26)$$

где P_0 — вероятность гибели экситона при отсутствии примеси, n — ее концентрация, P_1 — некоторая величина, не зависящая от концентрации n при достаточно малых n . Таким образом, обычно используемое представление (6.26) основывается на допущении об аналитической зависимости $P(n)$ при малых n . Такое допущение действительно справедливо для трехмерных систем, однако для двумерных и линейных систем уже не имеет место. К ним мы вернемся позднее, здесь же отметим, что значение величины P_1 может быть раскрыто лишь при использовании каких-либо конкретных модельных представлений о характере движения экситонов и их взаимодействии с примесью. Эти же модельные представления оказываются необходимыми также и для определения той области малых концентраций примеси (акцептора), внутри которой может быть обосновано применение линейного по концентрации примеси выражения для P .

Допустим сначала, что экситоны являются некогерентными и что захват находящегося в точке \mathbf{r} экситона примесью, расположенной в точке \mathbf{R}_i , можно описать заданием некоторой функции $W(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)$, равной, по определению, вероятности захвата за единицу времени. В этом случае концентрация экситонов будет параметрически зависеть от координат ловушек $(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots)$, так что $\bar{c} \equiv$

$\equiv \bar{c}(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots)$. Эта функция в рамках диффузионного приближения удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = D\Delta \bar{c} - P_0 \bar{c} - \sum_i W(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \bar{c} + I(\mathbf{r}, t), \quad (6.27)$$

где I — интенсивность источников экситонов.

В большинстве реальных ситуаций среднее расстояние между ловушками много меньше характерных длин, на которых происходит заметное изменение интенсивности рождения экситонов. Поэтому всегда можно выбрать такой объем V_0 среды, где интенсивность источника практически постоянна, но имеется еще достаточно много ловушек. Если тогда точку \mathbf{r} считать расположенной внутри объема V_0 , то функция $\bar{c}(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ будет в основном зависеть только от расположения $(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$ ловушек, которые находятся внутри V_0 .

Средняя концентрация экситонов $c(\mathbf{r}, t)$ в точке \mathbf{r} определяется, очевидно, соотношением

$$c(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{V_0} \int_{V_0} \bar{c}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}, t, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) d\boldsymbol{\rho}, \quad (6.28)$$

где $\boldsymbol{\rho}$ — радиус-вектор, соединяющий произвольную точку в объеме V_0 с точкой \mathbf{r} . Производя над уравнением (6.27) усреднение (6.28), получаем для средней концентрации уравнение (6.1), где отнесенное к единице объема полное число захватов, по определению, равно

$$P_1 n c(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{V_0} \int_{V_0} \sum_{i=1} W(\mathbf{r} + \boldsymbol{\rho} - \mathbf{R}_i) \bar{c}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}, t, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) d\boldsymbol{\rho}, \quad (6.29)$$

где n — концентрация ловушек. Соотношения (6.28) и (6.29) лежат в основе расчета величины P_1 , фигурирующей в уравнении (6.1) для средней концентрации экситонов $c(\mathbf{r}, t)$. Однако для того чтобы воспользоваться этими соотношениями, необходимо по крайней мере в каком-либо приближении знать функцию \bar{c} , отвечающую решению уравнения диффузии (6.27) при наличии огромного числа произвольно расположенных стоков.

В дальнейшем пренебрегая флуктуациями среднего расстояния между примесями, воспользуемся методом отыскания функции \bar{c} , а затем и величины P_1 , который аналогичен методу ячеек Вигнера—Зейтца в теории электронных состояний в кристаллах *).

*) Роль упомянутых флуктуаций оказывается существенной в области сверхнизких концентраций примеси, когда $n \ll (1/\sqrt{D\tau})^3$. О возникающих при этом эффектах см. § 4.

В соответствии с этим методом будем считать ловушки расположенными в центрах сфер радиуса L ($4\pi L^3/3 = V_0/N = v_0$, где N — полное число ловушек в объеме V_0), и эти сферы образуют плотную упаковку объема V_0 . При этом функция \tilde{c} становится периодической функцией \mathbf{r} , так что вместо (6.28) и (6.29) получаем

$$c(t) = \frac{1}{v_0} \int \tilde{c}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}, \quad (6.28a)$$

$$P_1 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^N \int_{v_0} W(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \tilde{c}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \Big/ \int_{v_0} \tilde{c}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}, \quad (6.29a)$$

где все интегрирования, как указано, ведутся только внутри одной ячейки.

В большинстве реальных ситуаций характерный размер R_0 изменения функции $W(\mathbf{r})$ мал по сравнению со средним расстоянием между примесями. Поэтому в формуле (6.29a) при расчете P_1 практически достаточно учесть только слагаемое, которое отвечает ловушке, расположенной в центре сферы v_0 , внутри которой в (6.28a) и (6.29a) как раз и идет интегрирование. По той же причине при отыскании функции $\tilde{c}(\mathbf{r}, t)$ внутри ячейки вместо (6.27) достаточно найти решение уравнения

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} = D\Delta \tilde{c} - P_0 \tilde{c} - W(\mathbf{r}) \tilde{c} + I(t). \quad (6.27a)$$

В экспериментальных ситуациях часто используются стационарные источники возбуждения экситонов (длительность возбуждения $T_0 \gg \tau$). В этих условиях величина I , фигурирующая в (6.27a), не зависит от времени, что приводит к независимости от t также и для функции \tilde{c} . Таким образом, в силу (6.28a) и (6.29a), при стационарных источниках экситонов величина P_1 не зависит от времени и равна, таким образом, своему стационарному значению.

В другом предельном случае возбуждения экситонов, а именно для импульсного источника $I = I_0 \delta(t)$ ($T_0 \ll \tau$), поэтому при $t > 0$ в уравнении (6.27a) $I = 0$, однако функция \tilde{c} является функцией времени, которой отвечает начальное условие $\tilde{c}(\mathbf{r}, t \rightarrow 0) = c_0$. При этом величина P_1 также оказывается зависящей от t , стремясь к своему стационарному значению $P_1(\infty)$ только при $t \rightarrow \infty$.

В силу предполагаемой малости изменения интенсивности источников экситонов на длинах порядка L , при расчете величины P_1 можно не принимать во внимание перетекание экситонов между соседними ячейками. Это означает, что на поверхности ячейки можно считать концентрацию экситонов удовлетворяющей

граничному условию

$$\left. \frac{\partial \bar{c}}{\partial r} \right|_{r=L} = 0. \quad (6.30)$$

Как это ясно из сказанного, граничное условие (6.30) существенно связано с выбором формы ячейки. Однако при достаточно малых концентрациях ловушек ($L \gg R_0$) и при неучете флуктуаций в их распределении нет оснований считать, что в условиях плотной упаковки результаты расчета величины P_1 могут сколь угодно существенно зависеть от формы ячейки. Отметим также, что при достаточно малых концентрациях примеси решение уравнения (6.27а) при использовании (6.30) особенно точно передает ход функции $\bar{c}(\mathbf{r}, t)$ именно в области расположения ловушки. В этом случае как это видно из (6.28а), средняя концентрация экситонов, с точностью до малых членов порядка n , совпадает с асимптотическим значением $\bar{c}(\mathbf{r}, t)$, которое в обсуждаемых условиях оказывается достижимым уже при таких r , когда $r > R_0$, но в то же время $r < L$ (напомним, что R_0 — радиус действия ловушки, L — радиус ячейки). В этих условиях для нахождения $\bar{c}(\mathbf{r}, t)$ можно использовать предельный переход $L \rightarrow \infty$, заменив граничное условие (6.30) требованием $\bar{c}(\mathbf{r}, t) \rightarrow c(t)$ при $r \rightarrow \infty$, где $c(t)$ — средняя концентрация экситонов. При импульсном возбуждении, когда $\bar{c}(\mathbf{r}, t)|_{t=0} = c_0$, средняя концентрация в условиях $L \rightarrow \infty$ равна $c_0 e^{-P_0 t}$, так что $\bar{c}(\mathbf{r}, t) \rightarrow c_0 e^{-P_0 t}$ при $r \rightarrow \infty$. В этом случае в уравнении (6.27а) удобно перейти к новой функции $\psi(\mathbf{r}, t) \equiv \frac{\bar{c}(\mathbf{r}, t) e^{P_0 t}}{c_0}$, удовлетворяющей, очевидно, уравнению

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = D \Delta \psi - W(\mathbf{r}) \psi, \quad (6.31)$$

причем $\psi(\mathbf{r}, t) = 1$ при $t = 0$. Решение этого уравнения представим в виде суммы (см. [279])

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi^{st}(r) + \tilde{\psi}(\mathbf{r}, t),$$

где $\psi^{st}(r)$ удовлетворяет стационарному уравнению диффузии

$$D \Delta \psi^{st} - W(r) \psi^{st} = 0 \quad (6.32)$$

с асимптотическим условием $\psi^{st}(r) \rightarrow 1$ при $r \rightarrow \infty$, тогда как $\tilde{\psi}$ удовлетворяет исходному нестационарному уравнению для ψ с начальным условием $\tilde{\psi}(\mathbf{r}, 0) = 1 - \psi^{st}(r)$.

В соответствии с (6.29)

$$P_1 = \int W(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = P_1(\infty) + \Delta P_1(t),$$

где

$$P_1(\infty) = \int W(\mathbf{r}) \psi^{st}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (6.33)$$

и

$$\Delta P_1(t) = \int W(\mathbf{r}) \tilde{\psi}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (6.34)$$

Так как $\tilde{\psi}(\mathbf{r}, t) \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$, величина $\Delta P_1(t)$ также стремится к нулю при $t \rightarrow \infty$.

Принимая во внимание сказанное и предполагая концентрацию ловушек n малой, перейдем к расчетам величины P_1 для различных моделей ловушки.

а) Модель абсолютно черной сферы захвата. Возникающая при этом проблема аналогична той, которая обсуждается в теории коагуляции [169]. Применительно к захвату экситонов примесями это обстоятельство было замечено еще в [29], где для величины P_1 использовано выражение

$$P_1 = 4\pi DR, \quad (6.35)$$

D — коэффициент диффузии экситонов, а R — радиус сферы захвата, окружающей примесь. Соотношение (6.35) отвечает предположению, в соответствии с которым экситоны, достигшие поверхности сферы, со стопроцентной вероятностью захватываются примесью, так что для них эта сфера является абсолютно черной.

Несмотря на физическую наглядность представлений, лежащих в основе соотношения (6.35), оно в действительности является весьма приближенным и необщим и выражает феноменологический параметр P_1 через два других параметра D и R , которые, вообще говоря, не являются независимыми. Дело в том, что, как это будет показано ниже, во многих случаях при более точном рассмотрении захвата экситонов примесями, расчет величины P_1 , если только ее формально представить соотношением (6.35), приводит для R к величинам, функционально зависящим от коэффициента диффузии экситонов D , а также от ряда других параметров, характеризующих систему. Для того чтобы пояснить сказанное, а также для получения более точных, чем (6.35), соотношений, напомним (см. также гл. II, § 2в), каким образом в приближении черной сферы может быть получено соотношение (6.35). Именно допустим, что находящаяся в начале координат примесь характеризуется полностью поглощающей сферой радиуса R и в начальный момент $t=0$ концентрация экситонов во всем бесконечном объеме кристалла постоянна и равна c_0 . При $t > 0$ концентрация экситонов из-за захвата экситонов примесью должна падать, так что для расчета скорости захватов необходимо найти

нестационарное решение уравнения диффузии экситонов

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c - \frac{1}{\tau} c \quad (6.36)$$

при граничном условии $c(R_0, t) = 0$. Если перейти к новой функции $\psi(r, t) = c(r, t) e^{t/\tau}$, то вместо (6.36) получаем

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = D\Delta \psi \quad (6.37)$$

при прежних начальных и граничных условиях. Соответствующее решение для ψ имеет вид

$$\psi(r, t) = c_0 \left[1 - \frac{R}{r} + \frac{2R}{2\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{r-R}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-x^2) dx \right], \quad (6.38)$$

так что число захватов экситонов примесью за 1 сек, равное полному потоку экситонов на поверхность сферы захвата,

$$4\pi R^2 (-D\nabla c)_{r=R_0} = 4\pi DR_0 \left[1 + \frac{R_0}{(\pi Dt)^{1/2}} \right] c_0 e^{-t/\tau}. \quad (6.39)$$

Для рассматриваемого случая одной примеси средняя по объему концентрация экситонов для любых конечных времен t , т. е. величина $\bar{c}(r, t) \equiv \frac{1}{V} \int c(r, t) dv$ с большой точностью, равна, очевидно, $c_0 e^{-t/\tau}$. Это означает, что число захватов экситонов примесью пропорционально средней концентрации экситонов, причем множитель пропорциональности

$$P_1(t) = 4\pi DR \left[1 + \frac{R}{(\pi Dt)^{1/2}} \right]. \quad (6.40)$$

Таким образом, соотношение (6.35) определяет лишь $P_1(\infty)$, т. е. асимптотическое значение $P_1(t)$ при $t \gg R^2/\pi D$. Легко, однако, понять, что даже для модели абсолютно черной сферы соотношение (6.35), а также (6.40) не являются общими.

Действительно,* так как при выводе (6.40) использовалось решение уравнения диффузии экситонов с соответствующим граничным условием на поверхности сферы, тем самым фактически предполагалось, что радиус сферы велик по сравнению с длиной свободного пробега экситона l^*). Если же, наоборот, $l \gg R$, что, например, может быть реализовано для экситонов в некоторых кристаллах при низких температурах, число захватов одной

*) Сказанное здесь следует иметь в виду и при нахождении области применимости приведенных в § 2 в гл. II результатов. В частности, фигурирующий там «столкновительный» радиус должен быть много больше средней длины «перескока» диффундирующих молекул.

примесью за 1 сек перестает зависеть от длины пробега экситона l и становится равным его газокинетическому значению $Svc(r, t)/4$, где $S=4\pi R^2$ — площадь сферы захвата экситона примесью, v — средняя скорость экситонов, $c(r, t)$ — их концентрация, так что

$$P_1 = \pi R^2 v. \quad (6.41)$$

Соотношения (6.40) и (6.41) определяют величину P_1 только для указанных предельных ситуаций, так что, естественно, возникает вопрос о методе расчета P_1 и при $l \approx R$. Разрешение его требует выхода за рамки уравнения диффузии. В случае свободных (когерентных) экситонов в условиях, когда функция распределения экситонов удовлетворяет уравнению Больцмана, решение указанного вопроса в некотором приближении может быть заимствовано из теории ядерных реакторов. Действительно, если пренебречь анизотропией экситонных масс и экситон-фононных взаимодействий, а также разбросом скоростей экситонов и считать экситоны имеющими одни и те же значения скорости $v = v_T$ (v_T — средняя тепловая скорость) и длины свободного пробега l , кинетическое уравнение для экситонов становится идентичным односкоростному кинетическому уравнению Пайерлса. Используя результаты решения этого уравнения (см., например, [272]), можно показать, что и в рамках уравнения диффузии правильный результат при расчете P_1 для модели абсолютно черной сферы может быть получен в области промежуточных значений отношения l/R , если на поверхности сферы радиуса R вместо $c(R, t) = 0$ использовать так называемое эффективное граничное условие $c = \gamma l \frac{dc}{dr} \Big|_{r=R}$, где γ — вычисленная в рамках кинетической теории реакторов функция отношения l/R . График этой функции приведен на рис. 6.1, из которого следует, что при $R/l \gg 1$ $\gamma \rightarrow 0$, если же $R/l \leq 1$, то $\gamma = 4/3$.

Использование указанного выше эффективного граничного условия приводит к следующей величине $P_1(t)$:

$$P_1(t) = \frac{4\pi DR^2}{\gamma l} \left\{ 1 - \left(1 + \gamma \frac{l}{R} \right)^{-1} [1 - e^{\alpha t} \operatorname{Erfc}(\alpha \sqrt{t})] \right\}, \quad (6.42)$$

где

$$\alpha = \frac{\sqrt{D}}{\gamma l} \left(1 + \gamma \frac{l}{R} \right), \quad \operatorname{Erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-t^2} dt.$$

Следует учесть, что при $\alpha \rightarrow \infty$ $e^{\alpha t} \operatorname{Erfc}(\alpha \sqrt{t}) \rightarrow 0$. То же имеет место и при $t \rightarrow \infty$, так что

$$P_1(\infty) = 4\pi DR \left/ \left(1 + \gamma \frac{l}{R} \right) \right. . \quad (6.42a)$$

Соотношение (6.42) при $l/R \ll 1$ переходит в (6.40). Если же, наоборот, выполняется обратный предельный случай, т. е. $l/R \gg 1$, величина $P_1(t)$ практически перестает зависеть от времени и, так как при $l/R \gg 1$ функция $\gamma(l/R) \rightarrow 4/3$ (см. рис. 6.1), принимает значение, определяемое соотношением (6.41).

Выше при вычислении скорости захвата экситонов примесью (6.42), которой отвечают значения радиуса R , как это отмечалось, использовалась модель когерентных (свободных) экситонов. Однако (см. гл. IV) при достаточно высоких температурах экситоны сильно рассеиваются на колебаниях решетки и более правильной для них, как указывалось, является картина случайных блужданий (перескоков) локализованных возбуждений. Особенности описания переноса энергии электронного возбуждения в чистых (бездефектных) кристаллах в рамках теории случайных блужданий отражены в предыдущем § 1. Поскольку асимптотически при больших временах эта теория приводит к уравнению диффузии, в рамках модели абсолютно черной сферы и при выполнении неравенства $R \gg a$, где a — постоянная решетки кристалла (в модели случайных блужданий средняя длина прыжка, являющаяся аналогом длины свободного пробега, равна примерно a , см. § 1), остается, очевидно, справедливым соотношение (6.40), где D — коэффициент диффузии некогерентных экситонов (6.23). Если же $R \leq a$, соотношение (6.40) перестает быть справедливым; при этом, разумеется, не может быть использовано и полученное для когерентных экситонов соотношение (6.42).

б) Захват экситона ловушкой в модели случайных блужданий. Модель расширенной ловушки Пауэлла и Суса. В связи со сказанным рассмотрим сначала простейшую модель ловушки. Именно будем считать, что в узле решетки находится примесная молекула, способная захватывать экситоны, и что экситон оказывается захваченным в ловушку, если в результате какого-либо шага блужданий n он попадает в узел $s=0$. В полном соответствии с начальными условиями, в которых было получено соотношение (6.40), допустим, что в момент времени $t=0$ экситон с одинаковой вероятностью $1/N$, где $N+1$ — полное число молекул в кристалле ($N \gg 1$), находился в любом из узлов $s \neq 0$. В этом случае вероятность того, что в n -м шаге экситон окажется захваченным, равна

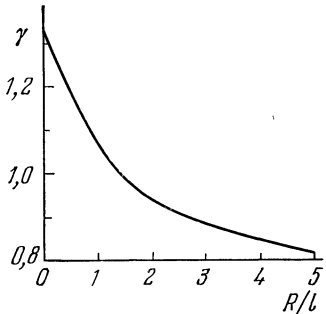


Рис. 6.1. Зависимость величины γ от отношения R/l , R — радиус сферы захвата, l — длина свободного пробега, $\gamma(0) = 4/3$.

$$G_n = \Delta_n/N, \quad (6.43)$$

где

$$\Delta_n \equiv \sum_{s \neq 0} F_n(s).$$

Отвечающая Δ_n производящая функция

$$\Delta(z) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \Delta_n z^n, \quad (6.44)$$

в соответствии с (6.13), равна

$$\Delta(z) = \sum_{s=0}^{\infty} F(s, z)$$

или, принимая во внимание (6.15),

$$\Delta(z) = \left[\sum_{s=0}^{\infty} P(s, z) / P(0, z) - 1 \right]. \quad (6.45)$$

С другой стороны, как следует из (6.11) с учетом (6.19),

$$\sum_{s=0}^{\infty} P(s, z) = \frac{1}{1 - az}, \quad \alpha = e^{-T/\tau},$$

так что для $\Delta(z)$ получаем

$$\Delta(z) = -1 + [(1 - az)P(0, z)]^{-1}. \quad (6.46)$$

В общем случае выражение для функции $\Delta(z)$ является сложным и произвести ее разложение по степеням z не удастся. Поскольку, однако, нас здесь интересуют значения Δ_n при больших $n \gg 1$, вместо точного выражения для функции $\Delta(z)$ может быть использовано ее асимптотическое значение при $z \rightarrow 1$. Фигурирующая в (6.45) функция $P(0, z)$, согласно (6.11), определяется соотношением

$$P(0, z) = \frac{1}{8\pi^3} \iiint_{-\pi}^{\pi} \frac{d\theta}{1 - z\lambda(\theta)} \quad (6.47)$$

и при $z \rightarrow 1$ остается конечной. Поэтому для указанных значений z приближенно

$$\Delta(z) \approx -1 + \frac{1}{P(0, 1)} \frac{1}{1 - az}, \quad (6.48)$$

или

$$\Delta(z) \approx -1 + \frac{1}{P(0, 1)} \sum_{n=0}^{\infty} z^n e^{-nT/\tau},$$

так что при $n \gg 1$

$$\Delta_n = \frac{1}{P(0, 1)} e^{-nT/\tau}. \quad (6.49)$$

Подставляя (6.49) в (6.43), находим, что

$$G_n \approx \frac{v}{P(0, 1)} c(n),$$

где v — приходящийся в кристалле объем на одну молекулу, $c(n) = e^{-nT/\tau} V^{-1}$ — средняя концентрация экситонов в момент времени $t = nT$, $V = (N + 1)v$ — объем кристалла.

Величина G_n , будучи помноженной на число ловушек в единице объема n и деленной на время перескока T , равна, очевидно, числу захваченных экситонов за 1 сек в единице объема в момент времени t . Сопоставляя, таким образом, полученное выражение с произведением $P_1 c(\mathbf{r}, t)$, приходим к выводу, что в рассматриваемой модели

$$P_1 = v/T P(0, 1). \quad (6.50)$$

Величина $P(0, 1)$ существенно зависит от структуры кристалла и, например, для простой кубической решетки $P(0, 1) \approx 1,52$, для объемноцентрированной решетки $P(0, 1) \approx 1,40$, для гранецентрированной решетки $P(0, 1) \approx 1,34$ [280]. Ясно, однако, что выражение (6.50) всегда можно представить в виде

$$P_1 = 4\pi DR,$$

где D — коэффициент диффузии экситона в модели случайных блужданий, R — величина порядка постоянной решетки (для простой кубической решетки $R \approx \gamma a$, где a — постоянная решетки, $\gamma = 4\pi/6P(0, 1) \approx 4\pi/9$), играющая роль эффективного радиуса захвата.

Соотношение (6.50) является, таким образом, обобщением формулы (6.35) на случай, когда эффективный радиус захвата порядка постоянной решетки. То же обстоятельство, что найденная величина P_1 оказалась не зависящей от t , обусловлено недостаточно точной аппроксимацией функции $\Delta(z)$ при $z \rightarrow 1$. Возвращаясь в связи с этим к соотношению (6.46), представим функцию $P(0, z)$ тождественно в виде суммы

$$P(0, z) = P(0, 1) - \delta, \quad (6.51)$$

где

$$\delta = \frac{1-z}{(2\pi)^3} \iiint_{-\pi}^{\pi} \frac{\lambda(\theta) d\theta}{[1-\lambda(\theta)][1-z\lambda(\theta)]}. \quad (6.52)$$

При $z \rightarrow 1$ основной вклад в интеграл для δ вносят малые θ . Используя поэтому для $\lambda(\theta)$ приближение (6.21), можно показать

(см. [276]), что

$$\delta \approx \frac{[1/2(1-z)]^{1/2}}{\pi\sigma_1\sigma_2\sigma_3}. \quad (6.53)$$

Такая аппроксимация для функции $P(0, z)$ в выражении (6.46) для $\Delta(z)$ приводит, как это показано Монтроллом [276], к следующему результату:

$$\Delta_n = E \left[1 + \frac{2E}{(2\pi)^{3/2}\sigma_1\sigma_2\sigma_3} \frac{1}{\sqrt{n}} + \dots \right], \quad (6.54)$$

где отброшены слагаемые порядка $1/n$ и где $E = 1/P(0, 1)$ — величина, которую иногда называют мощностью ловушки.

Интересно, что соотношение (6.54) сохраняет свой вид и в том случае, когда структура ловушки является более сложной, так что захват осуществляется не только в тех случаях, когда экситон попадает в узел $s=0$, но также и в A произвольно расположенных рядом узлов (модель ловушки Пауэлла и Суса [281]). Не изменяется вид соотношения (6.54) и в том случае, если учесть возможность захвата экситона ловушкой при наличии, например, дальнедействующего резонансного взаимодействия. Во всех этих ситуациях изменяется только значение величины мощности ловушки E [281]. Для того чтобы показать, как зависит мощность ловушки от ее формы, размеров, а также от характера взаимодействия экситона с ловушкой, в таблицах 6.1 и 6.2 приведены результаты расчетов Винарда [282], Монтролла и др. [283], а также

Таблица 6.1

Мощность ловушки в простой кубической решетке [282, 283]

Характеристики ловушки		Случайные блуждания	
объем $A+1$	форма	изотропные ($\rho=1$)	анизотропные ($\rho=8$)
1	Точка	0,659	0,459
	Сферич.	1,936	1,337
7	Линейн. (x или y)	2,263	1,749
	Линейн. (z)	2,263	1,030
27	Сферич.	3,156	2,067
	Линейн. (x или y)	6,213	4,942
	Линейн. (z)	6,213	2,452

результаты расчетов Пауэлла и Суса [281] значения мощности ловушки для простой кубической решетки в условиях, когда перескоки экситона осуществляются только к ближайшему соседу, однако вероятность перескока зависит от направления перескока: структурная функция $\lambda(\theta) = \frac{1}{2+\rho} (\cos \theta_1 + \cos \theta_2 + \rho \cos \theta_3)$

(сравни с (6.7)). Если же вероятность перескоков на длину r подчиняется закону r^{-6} , то для изотропной модели $P(\mathbf{s}) = P(|s|) = (6\beta s^6)^{-1}$, $\beta = 1 + \frac{1}{6} \sum s^{-6}$, $s > 1$, $\sigma^2 = \frac{1}{18\beta} \sum s^{-4}$, $D = \frac{1}{2} \sigma^2 a^2 / T$.

При этом мощность ловушки несколько возрастает. Соответствующие результаты численных расчетов, полученные в [281], приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2

Зависимость мощности ловушки от длины (pa) максимального шага и размера ловушки в простой кубической решетке

p	$\beta(p)$	$3\sigma^2(p)$	E	
			$A=0$	$A=26$
1	1,000	1,000	0,659	3,156
$\sqrt{6}$	1,365	1,451	0,763	4,381
$\sqrt{14}$	1,389	1,600	0,784	4,963
$\sqrt{27}$	1,396	1,690	0,791	5,161
$\sqrt{29}$	1,400	1,782	0,795	5,297

Если от Δ_n перейти к величине G_n , а затем указанным ранее путем найти \tilde{P}_1 , то при использовании (6.54) получается выражение

$$P_1(t) = \frac{vE}{T} \left[1 + \frac{2E\sqrt{T}}{(2\pi)^{3/2} \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3} \frac{1}{\sqrt{t}} + \dots \right]$$

или

$$P_1(t) = 4\pi DR \left[1 + \frac{R}{(\pi Dt)^{1/2}} + \dots \right], \quad (6.55)$$

где

$$R = \frac{E(A)a}{2\pi\sigma^2}, \quad D = \frac{\sigma^2 a^2}{2T} = (D_1 D_2 D_3)^{1/3}, \quad (6.56)$$

$$\sigma = \sqrt[3]{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3}, \quad a = v^{1/3}, \quad D_i = \frac{\sigma_i^2 a_i^2}{2T}, \quad i = 1, 2, 3.$$

Первые два члена разложения $P_1(t)$ по степеням величины $1/\sqrt{t}$ по виду совпадают с получающимися при использовании уравнения диффузии (см. (6.40)). Это обстоятельство позволяет рассматривать (6.55) как обобщение формулы (6.40) для локализованных экситонов на случай малых эффективных радиусов захвата R , а также на случай анизотропных ловушек произвольной формы. В то же время, как это следует из самого вывода соот-

ношения (6.55), приходим к заключению о неприменимости соотношений (6.46) и (6.55) при малых временах t , когда $(RDt)^{-1/2} \sim 1$ или больше. В дальнейшем при обсуждении экспериментальных результатов исследования кинетики люминесценции смешанных кристаллов мы еще вернемся к оценкам области применимости соотношений (6.40) и (6.55). Здесь же лишь отметим, что вероятность перескоков в примесную молекулу может существенно отличаться от соответствующих вероятностей перескоков между молекулами основы. Это обстоятельство не принималось во внимание в приведенных выше расчетах Пауэлла и Суса [281], в силу чего оказывается затрудненным в рамках этих результатов анализ зависимости эффективного радиуса захвата R (см. (6.56)) от коэффициента диффузии возбуждения в матрице. Во то же время такой анализ представляет интерес в связи с экспериментально наблюдаемой зависимостью эффективного радиуса захвата экситона примесью от температуры (см. гл. VII), а также в связи с изучением переноса энергии от молекул примеси — донора к молекулам примеси — акцептору. В последнем случае средняя длина перескока возбуждения по донорам определяется их концентрацией, так что радиус захвата оказывается зависящим от концентрации донора.

в) Захват некогерентных экситонов ловушками при мультипольном взаимодействии экситон—акцептор *). При мультипольном взаимодействии $W(r) = P_0 \left(\frac{R_0}{r}\right)^{2m}$, где $m = 3, 4, 5$ для диполь-дипольного, диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействий соответственно. Впервые, как уже указывалось, эффективный радиус захвата для случая диполь-дипольного взаимодействия ($m=3$) был получен Йокото и Танимото [93] с использованием метода длины рассеяния. Мы же здесь рассмотрим также случай $m > 3$ (см. [437]).

В соответствии с (6.32) в рассматриваемом случае функция $\psi^{st}(r)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{d^2 y}{dr^2} - \frac{1}{\lambda^2} \left(\frac{R_0}{r}\right)^{2m} y = 0, \quad (6.57)$$

где $\lambda = \sqrt{D/P_0}$ — длина диффузионного смещения экситона в кристалле без ловушек, $y(r) = r\psi^{st}(r)$. Уравнение (6.57) сводится к уравнению Бесселя (см. [284], стр. 580). Его решение, удовлетворяющее условиям $\psi^{st}(r) \rightarrow 1$ при $r \rightarrow \infty$ и $\psi^{st}(r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow 0$, имеет следующий вид:

$$\psi^{st}(r) = \frac{\alpha^\alpha}{\pi} \sin \alpha\pi \Gamma(1 - \alpha) \sqrt{\frac{R_D}{r}} \mathcal{K}_\alpha \left[2\alpha \left(\frac{R_D}{r}\right)^{1/2\alpha} \right], \quad (6.58)$$

*) Результат для случая диполь-дипольного взаимодействия см. также в гл. II, § 2.

где $\alpha = 1/2(m - 1)$, $\Gamma(x)$ — гамма-функция, \mathcal{H}_α — функция Макдональда

$$\mathcal{H}_\alpha(z) = \frac{\pi}{2 \sin \alpha\pi} [I_{-\alpha}(z) - I_\alpha(z)],$$

где $I_\alpha(z)$ — функция Бесселя мнимого аргумента, R_D — радиус, определяемый соотношением

$$R_D = \left(\frac{P_0 R_0^{2m}}{D} \right)^{1/2(m-1)}. \quad (6.59)$$

Используя соотношение (6.58), а также принимая во внимание (6.33), находим, что

$$P_1(\infty) = 4\pi \int_0^\infty W(r) \psi^{*2}(r) r^2 dr = 4\pi D R_D A(\alpha), \quad (6.60)$$

где множитель

$$A(\alpha) = \alpha^{2\alpha-1} \Gamma(1-\alpha) / \Gamma(\alpha) \quad (6.61)$$

равен 0,676, 0,669, 0,688 соответственно для диполь-дипольного, диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействий. Таким образом, множитель $A(\alpha)$ близок к единице, так что (см. также (6.35)), радиус R_D играет роль эффективного радиуса захвата ловушки. Соотношение (6.59) можно представить также в следующем виде:

$$\frac{R_D^2}{D} = \frac{1}{P_0} \left(\frac{R_D}{R_0} \right)^{2m}.$$

Левая часть этого равенства равна среднему времени диффузии частицы в области с линейными размерами порядка R_D . Правая же его часть, по порядку величины, равна усредненному по сфере радиуса R_D времени $\tau(R) = 1/W(R)$, в течение которого осуществляется захват ловушкой экситона, находящегося от нее на расстоянии R . Таким образом, результат (6.60), с точностью до численного множителя, мог бы быть получен исходя уже из чисто качественных соображений.

Для случая диполь-дипольного взаимодействия экситона с ловушкой (т. е. при $m=3$), как это следует из (6.59), радиус $R_D \sim D^{-1/4}$, так что величина $P_1(\infty)$ оказывается пропорциональной $D^{3/4}$, как и в рассмотренном случае переноса энергии в жидких растворах (см. гл. II). Отметим, что аналогичный результат был ранее получен также и в теории спин-решеточной релаксации [285], где исследуется спиновая диффузия при наличии парамагнитных примесей.

§ 3. Вероятность захвата экситонов примесью в методе ячеек Вигнера — Зейтца

В тех случаях, когда среднее расстояние между молекулами примеси не является большим по сравнению с длиной диффузионного смещения экситона в чистом кристалле $\lambda = \sqrt{D\tau}$, даже в трехмерных средах вероятность захвата экситонов примесями, т. е. величину P (6.26), уже нельзя считать линейной функцией концентрации ловушек. Возникающие при этом эффекты неаддитивности захвата экситонов ловушками можно учесть, используя уже обсуждавшийся в предыдущем параграфе метод ячеек. Пренебрегая изменением интенсивности источников экситонов на длине L , при расчете P не будем, как уже указывалось, принимать во внимание перетекание экситонов между соседними ячейками. Это означает, что на поверхности ячейки будем считать концентрацию экситонов \bar{c} удовлетворяющей граничному условию (6.30). Внутри же ячейки концентрация экситонов $\bar{c}(r, t)$ должна удовлетворять уравнению (6.27а) предыдущего параграфа. Для простоты мы в дальнейшем ограничимся обсуждением лишь стационарного случая (при этом в силу линейности задачи величину I_0 без ограничения общности будем считать равной 1). В этом случае уравнение для \bar{c} принимает вид

$$D\Delta\bar{c} - P_0\bar{c} - W(r)\bar{c} + 1 = 0. \quad (6.62)$$

Так как в стационарных условиях число гибнущих экситонов равно числу рождаемых, имеет место равенство

$$P_0 \int_{v_0} \bar{c}(r) dr + \int_{v_0} W(r)\bar{c}(r) dr = v_0, \quad (6.63)$$

так что, используя соотношение (6.29а), находим, что

$$P = \frac{1}{\frac{3}{L^3} \int_0^L \bar{c}(r) r^2 dr}. \quad (6.64)$$

Ниже это соотношение будет использовано при расчете величины P_1 для различных моделей захвата.

а) Модель абсолютно черной формы захвата. Трехмерная диффузия. В этом случае уравнение (6.62) принимает вид

$$D\Delta\bar{c} - P_0\bar{c} + 1 = 0, \quad (6.65)$$

причем дополнительно к (6.62) функция $\bar{c}(r)$ на сфере захвата должна удовлетворять условию

$$\frac{1}{\gamma l} = \frac{1}{\bar{c}} \frac{d\bar{c}}{dr} \Big|_{r=R}, \quad (6.66)$$

смысл которого уже обсуждался в § 2. Если длина диффузионного смещения, т. е. величина $\sqrt{D/P_0}$, значительно больше среднего расстояния между примесями, то при нахождении функции \tilde{c} в уравнении (6.62) можно опустить член $-P_0\tilde{c}$. В этом случае правая часть соотношения (6.62) определяет не все значение P , а лишь ту его часть, которая обусловлена захватом экситонов ловушками (т. е. $P - P_0$). При $P_0 = 0$ решение уравнения (6.65), удовлетворяющее граничным условиям (6.30) и (6.66), имеет вид

$$\tilde{c}(r) = -\frac{r^2}{6D} + \frac{A_1}{r} + A_2,$$

где

$$A_1 = -\frac{L^3}{3D}, \quad A_2 = \frac{1}{3D} \left[\frac{L^3}{R^2} (R + \gamma l) + R \left(\frac{R}{2} - \gamma l \right) \right],$$

так что, в соответствии с (6.64) и вышесказанным,

$$(P - P_0)^{-1} = \frac{3}{L^3} \left[\frac{L^5 - R^5}{30D} + \frac{A_1}{2} (L^2 - R^2) + \frac{A_2}{3} (L^3 - R^3) \right].$$

В частности, при $R/L \ll 1$, с точностью до слагаемых порядка R/L включительно,

$$P - P_0 \approx \frac{4\pi DRn}{1 + \gamma \frac{l}{R}} \left[1 + \frac{9R \left(\frac{4\pi n}{3} \right)^{1/3}}{5 \left(1 + \gamma \frac{l}{R} \right)} + \dots \right]. \quad (6.67)$$

Нелинейная зависимость R от n может проявиться лишь при $n \geq n_0$, где $n_0 = {}^3/4 \pi R^3$. Если $R \approx 30 \text{ \AA}$, то $n_0 \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, значения n_0 лежат в области используемых в экспериментах концентраций примеси. Нам не известно, однако, чтобы этот эффект нелинейной зависимости времени жизни экситона от концентрации примеси (акцептора) где-либо принимался во внимание. В то же время, как это следует из (6.67), его изучение в принципе позволяет получить дополнительную информацию о радиусе захвата R и длине свободного пробега l .

б) Дальнодействующий механизм захвата. Трехмерная диффузия. В случае локализованных (некогерентных) экситонов, когда их захват ловушками обусловлен диполь-дипольным взаимодействием, более последовательное рассмотрение отвечает решению уравнения (6.62) при $W(r) = P_0 (R_0/r)^6$, где значение величины R_0 определяется формулой Ферстера (см. гл. I). Результаты такого подхода для стационарного случая изложены в [117, 286]. В частности, в результате численного решения уравнения диффузии была найдена безразмерная функция $f(R_0/\lambda, L/R_0)$, определяющая значение

$$P = P_0 f \left(\frac{R_0}{\lambda}, \frac{L}{R_0} \right),$$

Таблица 6.3

Значения функции $f(R_0/\lambda, L/R_0)$

$\frac{L}{R_0}$	R_0/λ							
	0,001	0,004	0,01	0,04	0,1	0,2	0,4	1
1	0,0000	0,0001	0,0004	0,0031	0,0100	0,0228	0,0471	0,0995
1,1	0,0000	0,0001	0,0006	0,0043	0,0138	0,0320	0,0670	0,1434
1,2	0,0000	0,0002	0,0008	0,0056	0,0185	0,0432	0,0912	0,1949
1,3	0,0000	0,0003	0,0010	0,0073	0,0240	0,0565	0,1194	0,2521
1,4	0,0000	0,0003	0,0012	0,0089	0,0306	0,0720	0,1515	0,3126
1,6	0,0000	0,0005	0,0019	0,0135	0,0467	0,1094	0,2247	0,4340
1,8	0,0000	0,0007	0,0027	0,0195	0,0672	0,1547	0,3056	0,5446
1,0	0,0001	0,0010	0,0037	0,0270	0,0919	0,2065	0,3883	0,6374
3,0	0,0004	0,0033	0,0126	0,0891	0,2686	0,4934	0,7120	0,8760
4,0	0,0010	0,0078	0,0298	0,1917	0,4740	0,7080	0,8620	0,9468
6,0	0,0033	0,0259	0,0945	0,4497	0,7587	0,8954	0,9569	0,9841
8,0	0,0079	0,0595	0,1991	0,6619	0,8834	0,9539	0,9817	0,9933
10,0	0,0153	0,1101	0,3275	0,7937	0,9372	0,9761	0,9906	0,9965
12,0	0,0262	0,1765	0,4575	0,8697	0,9630	0,9861	0,9946	0,9980
14,0	0,0409	0,2540	0,5729	0,9140	0,9764	0,9913	0,9966	0,9987
16,0	0,0599	0,3371	0,6672	0,9408	0,9841	0,9942	0,9977	0,9991
18,0	0,0832	0,4202	0,7408	0,9578	0,9888	0,9960	0,9984	0,9994
20,0	0,1107	0,4986	0,7969	0,9689	0,9920	0,9970	0,9988	0,9996
30,0	0,2959	0,7699	0,9303	0,9906	0,9976	0,9991	0,9996	0,9998
40,0	0,4992	0,8885	0,9695	0,9960	0,9991	0,9996	0,9998	0,9999
80,0	0,8886	0,9846	0,9961	0,9995	0,9999	0,9999	0,9999	1,0000
100,0	0,9398	0,9920	0,9980	0,9998	0,9999	0,9999	0,9999	1,0000

где $\lambda = \sqrt{D/P_0}$ — длина диффузионного смещения экситона при отсутствии примесей (ловушек). Значения функции f для ряда значений R_0/λ и L/R_0 приведены в таблице 6.3. С. И. Голубов и Ю. В. Конобеев [81] для аппроксимации численных расчетов предложили аналитическое выражение

$$f\left(\frac{R_0}{\lambda}, \frac{L}{R_0}\right) = \left[1 + 2,04\left(\frac{R_0}{L}\right)^3 \left(\frac{\lambda}{R_0}\right)^{3/2}\right]^{-1},$$

которое при $L/R_0 \gg 1$ довольно хорошо передает приведенные в таблице значения f .

Так как квантовый выход люминесценции донора $\eta_D = P_0/P = f(R_0/\lambda, L/R_0)$, а квантовый выход люминесценции акцептора при отсутствии (или неучете) тушения $\eta_A = 1 - \eta_D$, из приведенного соотношения для f при $R_0/L \ll 1$ (достаточно малые концентрации примеси) получаем

$$\eta_A = 2,04\left(\frac{R_0}{L}\right)^3 \left(\frac{\lambda}{R_0}\right)^{3/2}.$$

Вспомогая, что $L^3 = \frac{3}{4}\pi n_A$, где n_A — концентрация акцептора и $\lambda = \sqrt{D\tau_0}$, где D и τ_0 — коэффициент диффузии и время жизни

экситона, соотношение для η_A можно также записать в виде

$$\eta_A = 0,68 \ 4\pi R_0^{3/2} (D\tau_0)^{3/4} n_A.$$

Таким образом, $\eta_A \sim D^{3/4}$ и практически не отличается от полученного в § 2 гл. II точного результата.

в) Модель абсолютно черной окружности захвата — двумерная диффузия. В двумерных либо же в квазидвумерных системах (см. § 1) с достаточно малым коэффициентом поперечной диффузии $D_{\perp} \ll D$ (см. (6.24)) при вычислении величины P можно исходить из предположения о преобладающей роли диффузии к ловушкам в плоскости. В этом случае ячейка Вигнера—Зейтца является плоской фигурой, ограниченной двумя концентрическими окружностями радиуса R и L , где R — радиус круга, определяемый соотношением $L = (4\pi dn)^{-1/2}$, n — число примесных молекул в единице объема, d — расстояние между ближайшими плоскостями (слоями) быстрой диффузии. Аналог уравнения (6.65) в рассматриваемом случае имеет вид

$$D \left(\frac{d^2 \bar{c}}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\bar{c}}{dr} \right) - P_0 \bar{c} + 1 = 0 \quad (6.68)$$

и его решение, которое может быть выражено через функции Бесселя, должно удовлетворять граничным условиям (предполагаем, что R много больше длины свободного пробега экситона)

$$\bar{c}(R) = 0, \quad \left. \frac{d\bar{c}}{dr} \right|_L = 0. \quad (6.69)$$

С целью сделать окончательный результат более наглядным, ограничимся здесь обсуждением случая не очень малой концентрации примеси, когда величина L мала по сравнению с длиной диффузионного смещения экситона $\lambda = \sqrt{D/P_0}$. При этом в (6.68) может быть опущен член, пропорциональный величине P_0 , так что решение такого упрощенного уравнения при учете (6.69) оказывается равным

$$\bar{c}(r) = \frac{L^2}{2D} \ln \frac{r}{R} - \frac{r^2 - R^2}{4D}. \quad (6.70)$$

Определяя среднее по ячейке значение концентрации экситонов, т. е. величину $\frac{1}{2L^2} \int_R^L \bar{c}(r) r dr$, находим, что искомое значение вероятности гибели экситона, обусловленной только захватом на ловушках, т. е. величина $P - P_0$, в рассматриваемом случае определяется соотношением

$$P - P_0 = \frac{8D}{R^2} f(x), \quad (6.71)$$

где

$$x = L/R, \quad f(x) = x^2 [x^4 \ln x - \frac{3}{4}x^4 + x^2 - \frac{1}{4}]^{-1}. \quad (6.71a)$$

Рассмотрим прежде всего асимптотическое выражение для P в случае достаточно малых концентраций примеси, когда величина $x = L/R \gg 1$. В этом предельном случае, как видно из (6.71) и (6.71a),

$$P - P_0 = \frac{64\pi D n_s}{|\ln 4\pi R^2 n_s|^{-3/2}}, \quad (6.72)$$

где $n_s = nd$ — число молекул примеси (т. е. число ловушек), находящихся в среднем на 1 см^2 одной плоскости быстрой диффузии.

Важнейшая особенность соотношения (6.72) состоит в том, что вероятность захвата уже не является аналитической функцией концентрации ловушек n_s . При этом, в отличие от случая трехмерной диффузии (см. формулу (6.67)), зависимость величины $P - P_0$ от радиуса захвата R оказывается в двумерном случае более слабой (логарифмической). Это обстоятельство может оказаться весьма существенным для изучения температурной зависимости коэффициента диффузии экситонов в рассматриваемых здесь двумерных и квазидвумерных системах, ибо изменение величины $P - P_0$ при изменении температуры в основном определяется в такого рода системах зависимостью от температуры именно коэффициента диффузии.

Кроме того, как это видно из (6.72), изучение влияния ловушек на время жизни экситона при разных их малых концентрациях позволяет, в отличие от случая трехмерной диффузии, определить не только произведение DR (см. формулу (6.67)), но и каждую из величин D и R в отдельности. Скорость захвата ловушками в одномерных и двумерных решетках в рамках теории случайных блужданий изучалась в работах [417, 418].

г) **Дальнодействующий механизм захвата — двумерная диффузия.** В этом случае для определения величины P следует найти внутри круга радиуса L решение уравнения

$$D \left(\frac{d^2 c}{dr^2} + \frac{1}{2} \frac{dc}{dr} \right) - P_0 c - P_0 \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 c + 1 = 0, \quad (6.73)$$

удовлетворяющее на его границе условию $\frac{dc}{dr} \Big|_L = 0$. Такое решение было получено Е. П. Ивановой с помощью численного интегрирования на ЭВМ. В результате расчета было найдено среднее по ячейке значение концентрации, а затем и искомое значение величины

$$P = P_0 f \left(\frac{L}{R_0}, \frac{R_0}{\lambda} \right).$$

Таблица 6.4

Значение функции $f(L/R_0, R_0/\lambda)$. Двумерная диффузия

$\frac{L}{R_0}$	R_0/λ							
	0,001	0,004	0,01	0,04	0,1	0,2	0,4	1
1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0010	0,0044	0,0118	0,0282	0,0686
1,1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0013	0,0058	0,0160	0,0391	0,0981
1,2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0017	0,0074	0,0209	0,0521	0,1328
1,3	0,0000	0,0000	0,0000	0,0021	0,0021	0,0093	0,0265	0,1718
1,4	0,0000	0,0000	0,0001	0,0025	0,0114	0,0329	0,0839	0,2140
1,6	0,0000	0,0000	0,0002	0,0036	0,0164	0,0480	0,1227	0,3022
1,8	0,0000	0,0000	0,0003	0,0048	0,0224	0,0659	0,1680	0,3905
2,0	0,0000	0,0001	0,0005	0,0062	0,0294	0,0865	0,2151	0,4713
3,0	0,0000	0,0003	0,0014	0,0168	0,0790	0,2186	0,4589	0,7353
4,0	0,0000	0,0005	0,0026	0,0328	0,1489	0,3675	0,6400	0,8488
6,0	0,0001	0,0012	0,0067	0,0808	0,3169	0,6092	0,8244	0,9332
8,0	0,0002	0,0023	0,0129	0,1459	0,4774	0,7533	0,9001	0,9744
10,0	0,0003	0,0037	0,0208	0,2214	0,6038	0,8351	0,9357	0,9762
12,0	0,0004	0,0056	0,0310	0,3007	0,6971	0,8835	0,9553	0,9814
14,0	0,0005	0,0078	0,0431	0,3783	0,7648	0,9139	0,9672	0,9876
16,0	0,0007	0,0105	0,0571	0,4508	0,8141	0,9338	0,9749	0,99
18,0	0,0009	0,0136	0,0728	0,5163	0,8505	0,9476	0,9804	0,99
20,0	0,0015	0,0170	0,0901	0,5742	0,8816	0,9576	0,9840	0,99
30,0	0,0029	0,0402	0,1942	0,7668	0,9442	0,9811	0,9937	0,99
40,0	0,0054	0,0724	0,3107	0,8598	0,9686	0,9895	0,99	0,99
80,0	0,0237	0,2580	0,6682	0,9635	0,9921	0,99	0,99	0,99
100,0	0,0371	0,3593	0,7645	0,9766	0,9991	0,99	0,99	0,99

Значения безразмерной функции f для ряда значений отношений R_0/λ и L/R_0 представлены в таблице 6.4. Из результатов, приведенных в этой таблице, следует, что в области больших $L/R_0 \gg 1$ (т. е. для малых концентраций примеси) разность $P - P_0$ асимптотически удовлетворяет соотношению (6.72), причем $R^2 \approx R_0^2$.

§ 4. Влияние флуктуаций в распределении ловушек на скорость захвата экситона

Если бы единственной причиной гибели экситона был захват на ловушках, т. е. если бы τ — время жизни экситона в чистом кристалле было неограниченным, то при асимптотически больших временах экситоны всегда могли бы избежать захвата, проникнув в такие области кристалла, где концентрация ловушек много меньше средней. Именно это обстоятельство делает существенным влияние флуктуаций в распределении ловушек на кинетику захвата экситона при больших временах t . Поэтому для обсуждаемой здесь проблемы кардинальным является во-

прос о том, в каких случаях реальные времена жизни экситона τ могут считаться асимптотически большими *). Для того чтобы рассмотреть этот вопрос, мы воспользуемся результатами Б. Я. Балагурова и В. Г. Вакса [288], обобщив их на случай стационарной подсветки, а также на случай $\tau \neq \infty$. При этом начнем с рассмотрения одномерного кристалла, когда задача может быть решена точно.

Допустим, что концентрация акцепторов n мала ($na \ll 1$, a — постоянная решетки), а $t \gg T$, где T — время перескока. В этом случае на участке длины l между двумя соседними ловушками концентрация экситонов при начальном условии $c(0, x) = c_0$ удовлетворяет уравнению (импульсное при $t=0$ возбуждение)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{c}{\tau}.$$

Решая это уравнение для области $x_i \leq x \leq x_{i+1}$ (x_i, x_{i+1} — координаты соседних ловушек, $x_{i+1} - x_i = l_i$) с граничными условиями

$$c(t, x_i) = c(t, x_{i+1}) = 0, \quad (6.74)$$

получаем

$$c_i(t, x) = 4c_0 \sum_{m=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{1}{2} k_m^2 t - \frac{t}{\tau}\right) \frac{\sin k_m(x - x_i)}{k_m l_i}, \quad (6.75)$$

где $k_m = \frac{\pi}{l_i}(2m + 1)$. Средняя концентрация экситонов, в рассматриваемом интервале равная

$$\bar{c}_i(t) = \frac{1}{l_i} \int_{x_i}^{x_{i+1}} c_i(t, x) dx,$$

является случайной величиной, которая должна быть усреднена по всем возможным длинам промежутков между ловушками на 1 см длины кристалла.

Согласно закону больших чисел,

$$c(t) = \langle c_i(t) \rangle, \quad (6.76)$$

где $\langle \rangle$ означает усреднение по длинам отрезков, т. е. по расстояниям между примесями. Если распределение ловушек случайное, то функция распределения $f(l)$ имеет пуассоновский

*) Если суммарное число экситонов, которые захватываются примесями при асимптотически больших временах, относительно мало, учет флуктуаций не будет существен при вычислении квантового выхода люминесценции или же величины P , отвечающей стационарному возбуждению. Возможность обратной ситуации показана ниже на примере одномерного кристалла.

вид $f(l) = ne^{-nl}$. Из соотношений (6.75) и (6.76) после некоторых преобразований для $c(t)$ получается следующее выражение:

$$c(t) = \frac{4c_0}{\pi^2} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{b}{\xi^2} - \frac{t}{\tau}\right) \frac{\xi d\xi}{\text{sh } \xi}, \quad b = \pi^2 n^2 D t. \quad (6.77)$$

При $b \gg 1$, когда длина диффузионного смещения \sqrt{Dt} за время t велика по сравнению со средним расстоянием между примесями $l = 1/n$, основной вклад в интеграл (6.77) вносят большие $\xi \gg 1$, где $\text{sh } \xi \approx e^{\xi}/2$. Используя это обстоятельство, легко убедиться в том, что

$$c(t) = 8c_0 \left(\frac{4n^2 D t}{3\pi}\right)^{1/2} \exp\left[-3 \cdot 2^{-1/3} \pi^{2/3} (n^2 D t)^{1/3} - \frac{t}{\tau}\right]. \quad (6.78)$$

Интересно сравнить это соотношение с тем, которое может быть получено в методе ячеек. Это приближение отвечает замене в (6.75) величины l_i средним значениям $l = 1/n$. При больших t в (6.75) достаточно сохранить только одно слагаемое с $m=0$, так что для $c(t)$ получаем

$$c(t) \approx \exp\left(-\frac{a^2}{2T} \pi^2 n^2 t - \frac{t}{\tau}\right).$$

Сравнение этого соотношения с соотношением (6.78) показывает, что в одномерном случае флуктуационный механизм является определяющим, а область применимости метода ячеек вообще отсутствует.

Рассмотрим теперь роль флуктуаций при стационарной и одноуровневой подсветке I_0 . В этом случае при указанных ранее граничных условиях на участке (x_i, x_{i+1}) концентрация экситонов удовлетворяет уравнению

$$D \frac{d^2 c}{dx^2} - \frac{c}{\tau} + I_0 = 0,$$

так что

$$c_i(x) = I_0 \frac{\Lambda^2}{D} + A e^{x/\Lambda} + B e^{-x/\Lambda},$$

где A и B — некоторые определяемые из граничных условий константы и $\Lambda = \sqrt{D\tau}$. Если время жизни экситона достаточно велико, т. е. если длина диффузионного смещения $\Lambda \gg l_i$, то

$$c_i(x) \approx \frac{I_0 x (l_i - x)}{2D}.$$

Используя это соотношение, находим

$$\bar{c}_i \approx I_0 l_i^2 / 12D, \quad (6.79)$$

так что средняя концентрация (на единицу длины)

$$\bar{c} = \frac{I_0}{12D} \int_0^{\infty} n e^{-nl} l^2 dl = \frac{I_0}{6Dn^2}.$$

Эффективная вероятность захвата P_1 , по определению, при $\tau = \infty$ удовлетворяет условию баланса

$$P_1 \bar{c} = I_0,$$

откуда

$$P_1 = 6Dn^2. \quad (6.80)$$

Таким образом, в одномерном случае и в условиях стационарного источника экситонов величина P_1 не линейна по концентрации акцептора, а квадратична.

Метод ячеек отвечает замене в (6.79) величины l_i ее средним значением $\bar{l} = 1/n$. В рамках этого метода $\bar{c} = I_0/12Dn^2$, так что из-за недооценки вклада больших ячеек с $l > 1/n$ для P_1 получается в 2 раза большее значение, хотя характер зависимости P_1 от n оказывается верным. Таким образом, и при стационарном источнике роль флуктуаций оказывается значительной. Является ли такое заключение общим? Ясно, что если вместо граничных условий (6.74) считать выполняющимися менее жесткие условия вида

$$c(t, x_i) = \alpha \left| \frac{dc(t, x)}{dx} \right|_{x_i},$$

то при достаточно больших α роль ловушек вообще может быть аннулирована, поскольку при больших α «выживать» при $t \leq \tau$ будут все экситоны, а не только оказавшиеся в области малых концентраций примеси. При этом и роль флуктуаций, естественно, должна падать. Менее существенной роль флуктуаций оказывается в двумерных и еще менее в трехмерных кристаллах. Однако для этих случаев нет точного решения задачи. В связи с этим обсудим результаты [288] анализа асимптотического при $t \gg T$ поведения функции $c(t)$, который имеет так называемую «экспоненциальную точность» и который аналогичен анализу И. М. Лифшица [134] определения плотности состояний вблизи края зоны. При больших t экситон будет выживать только в достаточно больших областях, свободных от ловушек. Внутри этих областей концентрацию частиц $c(t, \mathbf{r})$ можно считать подчиняющейся уравнению диффузии, причем на границе области, где находятся ловушки, приближенно $c(t, \mathbf{r}) \approx 0$ (в действительности рельеф функции $c(t, \mathbf{r})$ на поверхности является рифленым с характерной длиной, равной среднему расстоянию между примесями. Учет этого обстоятельства не может, по-видимому, изменить приведенные

ниже результаты). При больших t концентрация экситонов

$$c(t, \mathbf{r}) \sim \exp(-Dk_0^2 t), \quad (6.81)$$

где k_0 — минимально возможное для данной области волновое число, имеющее порядок $V^{-1/3}$ ($S^{-1/2}$ — для двумерной области). Средняя концентрация $\bar{c}(t)$ равна сумме выражений вида (6.81) по всем возможным флуктуационным областям. Полагая эти области имеющими форму сферы (круга), можем считать, что $k_0 = \pi/R = \pi(4\pi/3V)^{1/3}$, а для круга $k_0 = \mu_0/R = \mu_0 \sqrt{\pi} S^{-1/2}$, $\mu_0 \approx 2,405$ — первый нуль функции Бесселя $J_0(\mu)$. Усредняя (6.81) по распределению Пуассона $f(V) = ne^{-nV}$ в трехмерном случае, получим (см. [288])

$$\bar{c}(t) \sim \exp[-\alpha_3 (na^3)^{2/3} (t/T)^{2/3}], \quad \alpha_3 = 4,7; \quad t \gg T (na^3)^{-2/3}.$$

Аналогично, в двумерном случае, когда $f(S) = ne^{-nS}$,

$$\bar{c}(t) \sim \exp[-\alpha_2 (na^2 t/T)^{1/2}], \quad \alpha_2 = 4,3; \quad t \gg T/na^2.$$

Сравним эти результаты с получающимися в приближении ячеек. Для этой модели в трехмерном случае

$$\bar{c}(t) = e^{-4\pi DRnt}.$$

Так как $4\pi DRnt \approx a^3 nt/T$, флуктуационный механизм становится основным, когда

$$\alpha_3 (na^3)^{2/3} (t/T)^{2/3} \ll na^3 t/T,$$

т. е. когда

$$t/T \gg (na^3)^{-3/2}. \quad (6.82)$$

Если относительная концентрация примеси равна, например, $na^3 = 10^{-4}$, неравенство (6.82) выполняется при $t/T \gg 10^6$. Таким образом, при концентрациях порядка сотых процента флуктуационный механизм для синглетных экситонов не успевает «сработать», ибо для синглетных экситонов $\tau/T \sim \max(t/T) \approx 10^3 - 10^5$. Для триплетных же экситонов влияние флуктуаций на кинетику тушения при больших $t \approx \tau$ в некоторых случаях может оказаться, вообще говоря, важным. Аналогично, конечно, можно оценить роль флуктуационного механизма и при иных концентрациях примеси.

В двумерном случае в методе ячеек (см. также [288])

$$\bar{c}(t) \sim \exp[-na^2 t/T \ln(1/na^2)]. \quad (6.83)$$

Следовательно, в данном случае флуктуационный механизм становится преобладающим при

$$\frac{na^2 t}{T \ln(1/na^2)} \gg (na^2 t)^{1/2},$$

т. е. при

$$t/T \gg (na^2)^{-1} \ln^2(1/na^2). \quad (6.84)$$

Например, при $na=10^{-4}$ это неравенство имеет вид

$$t/T \gg 6 \cdot 10^5,$$

т. е. опять-таки не может быть выполнено для синглетных экситонов.

В заключение заметим, что нам не известны какие-либо экспериментальные ситуации или результаты исследования кинетики свечения экситонов, которые бы определенно свидетельствовали о непригодности метода ячеек и требовали учета флуктуаций распределения ловушек. Тем не менее упомянутые выше проблемы влияния флуктуаций были здесь затронуты в связи с имеющим место постоянным совершенствованием методов эксперимента, а также расширением класса изучаемых объектов (например, изучением квазиодномерных кристаллов).

Иная ситуация может иметь место, как это подчеркивалось и в гл. II, в тринарных растворах, когда мала не только концентрация акцептора, но также и концентрация донора. В этих растворах может оказаться непригодной описание миграции энергии по донорам в диффузионном приближении. Возникающие при этом особенности указаны в § 2г гл. II (см. также [443]).

§ 5. Особенности кинетики конденсации экситонов в полупроводниках

Неравновесные электроны и дырки в полупроводниках при низких температурах под влиянием кулоновского притяжения связываются в экситоны. При достаточно высоких концентрациях экситонов становится существенным экситон-экситонное взаимодействие. Это взаимодействие в большинстве случаев (в кубических кристаллах и при изотропных эффективных массах электронов и дырок — всегда) приводит для двух экситонов к появлению состояний биэкситонов [290]. Так как биэкситон состоит из четырех частиц, а эффективные массы электронов и дырок в полупроводниках, вообще говоря, отличаются не очень сильно, использование адиабатического приближения, в отличие от случая молекулы водорода, во многих актуальных ситуациях оказывается необоснованным. Поэтому при расчетах энергии связи в биэкситоне обычно используются различного рода вариационные методы (обзор методов и результатов см., например, в [24]). Если бы в системе экситонов биэкситоны были бы единственно возможными образованиями с положительной энергией связи, то при температурах $T < \epsilon_{\text{об}}/k_B$, где $\epsilon_{\text{об}}$ — энергия связи экс-

тонов в биэкситоне, газ экситонов превратился бы в газ биэкситонов.

Однако, как показал Л. В. Келдыш [25, 291], возможны также ситуации, когда газ экситонов распадается не на биэкситоны, а на электронно-дырочные капли. Согласно [291], электронно-дырочные капли (ЭДК) — это сгустки новой равновесной фазы, в которой электроны и дырки образуют вырожденную электронно-дырочную плазму. Поэтому ЭДК должны образовываться при низких температурах в тех случаях, когда энергия связи в ЭДК в пересчете на одну электрон-дырочную пару оказывается большей соответствующей энергии связи в биэкситоне (т. е. величины $1/2 \epsilon_{60}$). Именно такая ситуация имеет место в кремнии и германии, которым как раз и посвящено подавляющее большинство как экспериментальных, так и теоретических исследований.

В этом параграфе, следуя [292, 293], мы рассмотрим некоторые особенности теории зарождения и роста ЭДК при объемном возбуждении экситонов.

Изменение числа частиц в сферической ЭДК радиуса R определяется уравнением

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{4\pi}{3} R^3 n_0 \right) = I - \frac{4\pi}{3} R^3 \frac{n_0}{\tau_0}, \quad (6.85)$$

где n_0 и τ_0 — равновесная плотность и время жизни носителей в капле, I — полный поток экситонов через поверхность капли, $I = I_1 - I_2$, где I_1 — поток экситонов, втекающий в каплю, а I_2 — поток экситонов, из нее вытекающий. Так как, например, в германии при $T = 7^\circ \text{K}$, согласно [294], коэффициент диффузии $D = 1500 \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$, длина пробега экситона оказывается много большей среднего размера капли ($\sim 10 \mu$). В этих условиях (см. § 2)

$$I_1 = 4\pi R^2 \gamma v c, \quad (6.86)$$

где c — концентрация экситонов в месте расположения капли, v — тепловая скорость экситона, γ — «коэффициент прилипания» экситонов к капле. Поток I_2 , связанный с уходом экситонов из капли, определяется обычной формулой скорости испарения

$$I_2 = 4\pi R^2 \gamma v c_T(R), \quad (6.87)$$

где

$$c_T(R) = v \left(\frac{k_B T M}{2\pi \hbar^4} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{\Delta}{k_B T} + \frac{2\alpha}{n_0 R k_B T} \right) \quad (6.88)$$

— термодинамически равновесная концентрация экситонов над каплей радиуса R . В (6.88) Δ — работа выхода экситонов из ЭДК при $R \rightarrow \infty$, M — эффективная масса экситона, α — коэффициент поверхностного натяжения электронно-дырочной жидкости, v — кратность вырождения основного состояния экситона.

Слагаемое $2\alpha/n_0 R k_B T$ в показателе экспоненты в (6.88) отвечает увеличению скорости испарения за счет поверхностного натяжения, с чем обычно связана коалесценция капель (рост крупных капель за счет гибели мелких). В стационарном случае уравнение (6.85) определяет зависимость концентрации экситонов от R

$$c = c_T(R) + n_0 \frac{R}{2\gamma\tau_0\nu} \left(1 + \gamma \frac{\nu R}{D}\right), \quad (6.89)$$

имеющую характер кривой с минимумами и изображенную на рис. 6.2.

На плоскости переменных c , R (рис. 6.2) точки, не попадающие на зависимость $c(R)$, описываемую выражением (6.89), не могут

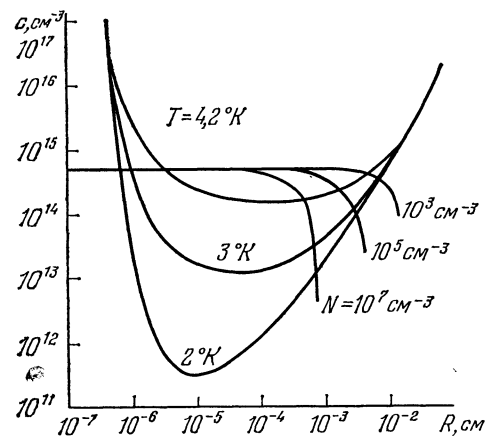


Рис. 6.2. Зависимости c от R . Кривые рассчитаны по формуле (6.89) при трех различных температурах, по формуле (6.91) для трех концентраций ЭДК N при $\tau = 5 \cdot 10^{-6}$ сек, $I = 10^{20}$ см $^{-3}$ сек $^{-1}$, $\gamma = 1$, $D = 1500$ см 2 /сек при $T = 7^\circ$ К [294], учтено, что $D \sim T^{-1/2}$ (см. гл. V), $\alpha \sim 2 \cdot 10^{-4}$ эрг/см 2 , $M \approx 4 \cdot 10^{-28}$ г, $\tau_0 = 40 \cdot 10^{-6}$ сек, $n_0 = 2 \times 10^{17}$ см $^{-3}$, $\nu = 16$, $\Delta = 2,1 \cdot 10^{-3}$ эв.

что в обсуждаемом здесь случае, когда длина свободного пробега экситона l велика по сравнению с радиусом капле R , в области каждой из капель не возникает «выедания» концентрации экситонов. Поэтому, например, в случае пространственно однородного возбуждения величина c в (6.86) совпадает со средней концентрацией экситонов и все капли, следовательно, должны иметь один и тот же радиус. Для нахождения фигурирующей в (6.86) концентрации c можно использовать условие

соответствовать стационарным состояниям системы. При этом для точек, лежащих выше этой кривой, радиус капель растет со временем ($\frac{dR}{dt} > 0$), а для точек лежащих ниже — убывает ($\frac{dR}{dt} < 0$). Поэтому устойчивы только состояния на правой восходящей ветви кривой c от R при $R > R_{\min}$, тогда как на нисходящей (левой) части любые малые отклонения c или R приводят к тому, что R начинает меняться со временем, еще более удаляясь от кривой равновесия [293]. Таким образом, при каждой заданной температуре существует некоторый минимальный, определяемый (6.89), радиус. Интересно,

баланса

$$NI + \frac{c}{\tau} = P, \quad (6.90)$$

где τ — время жизни экситона, N — число капель, P — скорость накачки экситонов. Принимая во внимание (6.85), соотношение (6.90) можно также записать в виде

$$\frac{c}{\tau} + \frac{4\pi}{3} R^3 \frac{n_0}{\tau_0} N = P. \quad (6.91)$$

Графики зависимости средней концентрации экситонов c от радиуса ЭДК, рассчитанные с помощью (6.91), также приведены на рис. 6.2. Точки пересечения этих кривых с устойчивой ветвью кривых c от R , описываемых выражением (6.89), дают величину радиуса ЭДК при заданной концентрации капель и данном уровне генерации, а с неустойчивой ветвью — величину «критического» радиуса зародышей.

В работе [293] предполагалось, что в условиях стационарного возбуждения за счет рождения все новых ЭДК их концентрация N будет с течением времени возрастать, а c и R убывать, постепенно стремясь к своим предельно малым, но совместимым с (6.89) и (6.91) значениям R_{\min} и $c(R_{\min})$, когда, в соответствии с (6.91),

$$N_{\max}(P) = \frac{3}{4\pi} \frac{\tau_0}{n_0 R_{\min}^3} \left(P - \frac{c(R_{\min})}{\tau} \right). \quad (6.92)$$

Однако в [292] было показано, что такое предельно равновесное состояние если и достигается в германии, то лишь при $T \approx 4^\circ \text{K}$, т. е. при достаточно высоких температурах ($T > \Delta/k_B$). При меньших температурах наблюдаемые размеры капель $R \leq 10 \mu$, однако $R > R_{\min}$, число капель также оказывается много меньшим значения (6.92). В [292] подчеркивается, что полученные для германия экспериментальные данные свидетельствуют, по-видимому, о существовании какого-то механизма, резко ограничивающего рост радиуса ЭДК при $R \sim 10 \mu$. Из многих рассмотренных возможностей (уменьшение коэффициента диффузии экситонов вследствие экситон-экситонных столкновений, перегрев ЭДК и т. д.) как наиболее правдоподобным в [292] указывается механизм торможения питающего ЭДК потока экситонов, исходящим из капли потоком неравновесных фононов, который рождается внутри капли в процессе рекомбинации носителей. В работе Л. В. Келдыша [295] показано, что этот же механизм делает нестабильными большие ЭДК. Фононный ветер приводит к появлению объемных сил, эквивалентных объемным силам кулоновского отталкивания, разрывающих изнутри большие ЭДК. Наличие фононного ветра существенно изменяет характер кинетики развития ЭДК. С возникающими при этом особенностями читатель

может ознакомиться по цитированным выше работам, а также работе [296], где указанные вопросы обсуждаются в связи с новыми экспериментальными данными.

Попытка оценки размеров гипотетических диэлектрических капель в молекулярном кристалле — антрацене содержится в [408].

§ 6. Влияние лучистого переноса энергии на распределение экситонов в пространстве и времени. Макроскопические характеристики экситонной люминесценции

Область применимости уравнения (6.1) не включает кристаллы, в которых существен механизм лучистого переноса энергии. Если свет экситонной люминесценции может быть поглощен в кристалле с образованием экситонов, т. е. если в кристалле возможна реабсорбция, то этот эффект также должен быть отражен в уравнении для функции $c(\mathbf{r}, t)$ (это обстоятельство было учтено в работах [30, 31]).

Пренебрежем, ради простоты, анизотропией среды и, кроме того, будем считать, что люминесценция не поляризована. Тогда каждый элемент объема dv_1 в результате распада экситонов будет излучать изотропно за единицу времени в момент времени t в интервале частот $d\nu$ фотоны (поляритоны в области $\hbar\nu = E < \hbar\Omega_1$, см. рис. 4.3, б, в), число которых равно $dv_1 c(\mathbf{r}, t) \rho(\nu) d\nu$. Здесь $\rho(\nu)$ — отнесенная к единице времени вероятность образования фотона с частотой ν при гибели экситона. Количество фотонов, образованных за 1 сек в элементе объема dv_1 и поглощенных в элементе объема dv , определяется выражением

$$c(\mathbf{r}, t) \rho(\nu) d\nu dv_1 dv \frac{\exp[-k(\nu)|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|]}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|^2} k(\nu), \quad (6.93)$$

где $k(\nu)$ — коэффициент поглощения света частоты ν в кристалле.

Однако, вообще говоря, не вся поглощенная в элементе объема dv энергия фотонов превращается в экситоны. Для того чтобы учесть это обстоятельство, выражение (6.93) надо умножить на $\beta(\nu)$ — величину, равную доле актов поглощения света частоты ν , в результате которых происходит возбуждение электронного (экситонного) состояния. Интегрируя теперь по всем объемам dv_1 , находим, что прирост числа экситонов, вызванный реабсорбцией, равен

$$\left. \frac{\partial c}{\partial t} \right|_{\text{реабс}} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\infty} \rho(\nu) \beta(\nu) k(\nu) d\nu \int_V c(\mathbf{r}_1, t) \frac{\exp[-k(\nu)|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|]}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|^2} dv_1. \quad (6.94)$$

Строго говоря, в этом выражении время t надо уменьшить на величину порядка $1/ck(\nu_0)$, где ν_0 — частота максимально реабсорбируемого света, c — скорость света в кристалле. Однако

эта поправка практически во всех случаях ничтожно мала по сравнению с временем затухания люминесценции, в течение которого происходит заметное изменение концентрации экситонов. Поэтому поправкой на такого рода запаздывание будем в дальнейшем пренебрегать.

Наряду с выражением (6.94) следует также учесть реабсорбцию света люминесценции, отраженного от поверхности кристалла. Здесь, однако, ради простоты, этот эффект мы пока учитывать не будем.

Принимая во внимание (6.1) и (6.94), находим, что при учете реабсорбции уравнение для концентрации экситонов (см. также [31]) имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c - Pc + \frac{1}{4\pi} \int_0^{\infty} \rho(\nu) \beta(\nu) k(\nu) d\nu \int_V c(\mathbf{r}_1, t) \frac{\exp[-k(\nu)|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^2} dV_1 + I_0(t) ke^{-kz}, \quad (6.95)$$

где k — коэффициент поглощения возбуждающего излучения.

Фигурирующая в (6.95) величина $\beta(\nu)$ непосредственно связана с квантовым выходом люминесценции $\eta(\nu)$ при возбуждении светом частоты ν . Действительно, величина $\eta(\nu)$ равна произведению относительной вероятности того, что при поглощении фотона частоты ν образуется экситон, на вероятность того, что этот экситон при своем исчезновении даст какой-либо фотон люминесценции. Таким образом,

$$\eta(\nu) = \beta(\nu) \frac{1}{P} \int_0^{\infty} \rho(\nu_1) d\nu_1,$$

где P — полная вероятность гибели экситона за 1 сек. Поэтому, если ввести нормированный спектр люминесценции

$$E(\nu) = \frac{\rho(\nu)}{\int_0^{\infty} \rho(\nu) d\nu}, \quad \int E(\nu) d\nu = 1, \quad (6.96)$$

получаем

$$\beta(\nu) \rho(\nu) \equiv PE(\nu) \eta(\nu). \quad (6.97)$$

Следует отметить, что с точки зрения феноменологического описания обсуждаемая здесь проблема не является специфической для экситонов в кристалле. Тот факт, что речь идет об экситонах, сказывается только на значениях параметров, входящих в уравнение для $c(\mathbf{r}, t)$. В частности, при $D=0$ уравнение (6.95) впервые встречается в работах Холстейна [297] (см. также [298—

300]). В этом случае оно описывает изменение концентраций возбуждений в изотропной среде, где имеет место только лучистый перенос излучения. Фундаментальные результаты по теории переноса излучения были получены В. А. Амбарцумяном [301], С. Чандрасекаром [302], В. В. Соболевым [303], которые исследовали перенос излучения в планетарных атмосферах. Однако в этих работах подробно была изучена только стационарная проблема, когда $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$.

В то же время в оптике, где экспериментально изучается, в частности, кинетика затухания люминесценции, актуально также исследование временной зависимости $c(r, t)$. В связи с этим в последующих параграфах будет изложена теория, развитая в работах [31, 304—306], позволившая вычислить времена затухания люминесценции, ее спектральный состав и изменение спектрального состава люминесценции во времени*). В основе этой теории лежит обобщение метода Амбарцумяна на нестационарные процессы. Ряд результатов в этом направлении был получен также Б. И. Степановым и А. М. Самсоном [307—310].

При анализе уравнения (6.95) будем различать два предельных случая**).

а) Случай сильной реабсорбции. В этом случае коэффициент диффузии экситонов D столь мал, что диффузионное слагаемое в (6.95) можно опустить.

б) Случай слабой реабсорбции. В этом случае в (6.95) можно опустить интегральные слагаемые. Более сложная ситуация, когда необходимо принимать во внимание как излучательный, так и безызлучательный перенос энергии, рассмотрена Ю. В. Конобеевым [311]. Ниже, однако, мы, ради простоты, ограничимся изложением результатов теории только в указанных простейших предельных случаях.

Следует, однако, иметь в виду, что даже в условиях сильной реабсорбции, когда в уравнении (6.95) можно опустить диффузионное слагаемое, безызлучательный диффузионный механизм переноса может играть важную роль при наличии в кристалле примесей, способных захватывать экситоны. В определенных условиях число захватов экситона примесью может лимитироваться именно диффузионным потоком экситонов к примеси, так что учет диффузии остается актуальным при расчете величины P_1 (см. § 2, 3).

Реоабсорбция света люминесценции приводит к тому, что даже в стационарных условиях и при $D=0$ распределение экситонов

*) Обобщение этой теории на анизотропные (одноосные) кристаллы содержится в [287].

**) В нижеследующем изложении, по сравнению с [117], добавлен ряд новых как теоретических, так и экспериментальных результатов.

в кристалле, т. е. функция $c(\mathbf{r}, t)$, не следует распределению внешних источников экситонов. Однако нахождение функции $c(\mathbf{r}, t)$, удовлетворяющей уравнению (6.95), даже при отсутствии диффузионного слагаемого является весьма сложной задачей. Ситуация упрощается в связи с тем, что для определения макроскопических характеристик люминесценции, таких, например, как спектральный состав и время затухания света люминесценции, вышедшего из кристалла, которые могут существенно отличаться от спектрального состава и времени затухания света люминесценции, возникающего в одном элементарном (молекулярном) акте испускания света, нет необходимости знать детально функцию $c(\mathbf{r}, t)$, а лишь некоторые интегральные величины. Действительно, пусть $I_0^{(\nu)}(\theta, t)$ — число фотонов люминесценции в интервале частот $d\nu$, которые выходят из кристалла под углом θ к внешней нормали через 1 см^2 плоскости $x=0$ в единицу телесного угла за 1 сек . Тогда, очевидно,

$$I_0^{(\nu)}(\theta, t) = \frac{\rho(\nu) [1 - r_\nu(\cos \theta)]}{4\pi} \int_0^d c(x, t) \exp[-k(\nu) x \sec \theta] dx, \quad (6.98)$$

где $r_\nu(\cos \theta)$ — коэффициент отражения света частоты ν , падающего с внутренней стороны на поверхность кристалла под углом θ . Аналогичная величина, соответствующая поверхности $x=d$,

$$I_d^{(\nu)}(\theta, t) = \frac{\rho(\nu) [1 - r_\nu(\cos \theta)]}{4\pi} \int_0^d c(x, t) \exp[-k(\nu)(d - x \sec \theta)] dx. \quad (6.99)$$

В соотношениях (6.98) и (6.99) не принято во внимание то обстоятельство, что излучение, вышедшее из кристалла в момент времени t , определяется значениями функции $c(x, t)$ при более ранних временах. Однако если толщина плоскопараллельной пластины даже порядка 1 см , а угол θ не аномально велик, время запаздывания не превышает величину порядка $d/c \sim 3 \cdot 10^{-11} \text{ сек}$, что значительно меньше времени существенного изменения функции $c(x, t)$ (фактически характерная длина $d \sim 1/k(\nu)$).

Перейдем теперь к времени затухания люминесценции.

Если возбуждение люминесценции прекращается в момент времени $t=0$, то измеряемое на опыте среднее время τ_0 или τ_d затухания люминесценции можно вычислить по формуле

$$\tau_{0, d}(\nu, \theta) = \frac{\int_0^d I_{0, d}^{(\nu)}(\theta, t) t dt}{\int_0^d I_{0, d}^{(\nu)}(\theta, t) dt}. \quad (6.100)$$

Введем, кроме того, время $\bar{\tau}_{0,a}(\nu, \theta)$, определяемое соотношением

$$\bar{\tau}_{0,a}(\nu, \theta) = \frac{\int_0^{\infty} I_{0,a}^{(\nu)}(\theta, t) dt}{I_{0,a}^{(\nu)}(\theta, 0)}. \quad (6.101)$$

Это время лишь приближенно характеризует спад люминесценции. Оно совпадает с $\tau_{0,a}(\nu, \theta)$ только в том случае, когда интенсивность $I_{0,a}^{(\nu)}(0, t)$ спадает со временем экспоненциально. Поэтому разность $|\tau - \bar{\tau}|$ может служить мерой отклонения спада величины $I_{0,a}^{(\nu)}(\theta, t)$ со временем от экспоненциального.

Таким образом, как это следует из соотношений (6.98)—(6.101), для определения макроскопических характеристик люминесценции достаточно знать интеграл от функции $c(x, t)$ вида

$$\int_0^a c(x, t) e^{-\eta x} dx$$

как функцию η . Именно это обстоятельство упрощает задачу, если такие исходные величины, как $D, P, \eta(\nu), k(\nu), E(\nu)$, входящие в уравнение (6.95) в качестве параметров, можно считать известными. Во многих случаях, однако, поступают наоборот, т. е. определяют некоторые из перечисленных параметров путем теоретической обработки экспериментальных данных по люминесценции. Так или иначе, во всех случаях оказывается необходимым знание соотношений, выражающих макроскопические характеристики люминесценции через значения упомянутых выше параметров и геометрические факторы.

Для дальнейшего анализа в уравнении (6.95) удобно перейти к безразмерным величинам

$$\begin{aligned} z &= k_0 x, & z_0 &= k_0 d, & \tau &= Pt, & c(z, \tau) &= \frac{Pc(x, t)}{k(\nu) I_0(\nu)}, \\ \gamma &= k/k_0, & b(\nu) &= k(\nu)/k_0, & a(\nu) &= 1/2 E(\nu) \eta(\nu), & \lambda^2 &= Dk_0^2/P. \end{aligned} \quad (6.102)$$

В этих соотношениях $k_0 \equiv k(\nu_0)$, где ν_0 — некоторая, вообще говоря, произвольная частота. Если функция $a(\nu)$ имеет колоколообразный вид, то частоту ν_0 удобно выбирать в точке максимума функции $a(\nu)$. В этом случае k_0 — коэффициент поглощения максимально реабсорбируемого света. В обозначениях (6.102) уравнение (6.95) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial c(z, \tau)}{\partial \tau} &= \lambda^2 \frac{\partial^2 c(z, \tau)}{\partial z^2} - c(z, \tau) + e^{-\gamma z} + \\ &+ \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{z_0} c(z_1, \tau) E_1(b(\nu) |z - z_1|) dz_1, \end{aligned} \quad (6.103)$$

где принято во внимание, что $c(r, t) \equiv c(x, t)$ и

$$E_1(z) = \int_1^{\infty} \frac{e^{-z\eta}}{\eta} d\eta. \quad (6.104)$$

Пренебрежение диффузионным слагаемым означает, что в (6.103) величину λ следует положить равной нулю.

В заключение учтем в уравнении для концентрации экситонов возможное отражение света люминесценции от плоскопараллельных поверхностей кристалла [304, 187, 312]. В связи с этим процессом заметим, что часть фотонов, изотропно испущенных экситонами в объеме dv_1 , может попасть в объем dv , окружающий точку \mathbf{r} , испытав однократное, двукратное и т. д. отражения от внутренних границ кристалла. Этот путь из точки \mathbf{r}_1 в точку \mathbf{r} , естественно, длиннее, чем прямой, и поток таких фотонов будет из-за их поглощения в кристалле более слабым, чем прямой. Учтем многократное отражение фотонов люминесценции от границ кристалла, предполагая, в соответствии с законами оптики, что это отражение происходит зеркально. В этом случае в зависимости от того, является ли число отражений от плоскостей $x=0$ и $x=d$ четным или нечетным, оказываются возможными четыре типа траекторий. Для того чтобы их описать, удобно ввести четыре бесконечные последовательности точек ($n=0, 1, 2, \dots$)

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_n^{(1)} &= \{-2dn - x_1, y_1, z_1\}, & \mathbf{r}_n^{(2)} &= \{2d(n+1) - x_1, y_1, z_1\}, \\ \mathbf{r}_n^{(3)} &= \{2d(n+1) + x_1, y_1, z_1\}, & \mathbf{r}_n^{(4)} &= \{-2d(n+1) + x_1, y_1, z_1\}, \end{aligned}$$

расстояние которых до точки \mathbf{r} равно тому расстоянию, которое прошел бы фотон по «зигзагообразному» пути, испытав некоторое число отражений от внутренних границ кристалла. Каждое отражение будем характеризовать коэффициентом отражения света $r_v(\cos \theta)$, зависящего от частоты падающего на него фотона и от косинуса угла падения θ , отсчитанного от нормали к соответствующей поверхности. Легко убедиться в том, что для приведенной выше совокупности точек $\mathbf{r}_n^{(k)}$, $k=1, 2, 3, 4$, косинусы углов падения равны

$$\cos \theta_n^{(k)} = \frac{X_n^{(k)}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_n^{(k)}|},$$

где

$$\begin{aligned} X_n^{(1)} &= 2dn + x + x_1, & X_n^{(2)} &= 2d(n+1) - x - x_1, \\ X_n^{(3)} &= 2d(n+1) - x + x_1, & X_n^{(4)} &= 2d(n+1) + x - x_1. \end{aligned}$$

Принимая во внимание сказанное, можно убедиться в том, что при учете отражения фотонов от поверхностей кристалла к ядру интегрального слагаемого в (6.95), т. е. к функции $\frac{\exp[-k(v)|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^2}$,

необходимо добавить сумму

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=1}^4 \frac{\exp[-k(\nu)|\mathbf{r}-\mathbf{r}_n^{(k)}|]}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_n^{(k)}|^2} r_{\nu}^{2n+l(k)} (\cos \theta_n^{(k)}),$$

где числа $l(1)=l(2)=1$, $l(3)=l(4)=2$. Если в этой сумме учесть только линейные по $r_{\nu}(\cos \theta)$ слагаемые, что справедливо для достаточно толстых образцов ($d \gg 1/k_0$, где k_0 — коэффициент поглощения максимально реабсорбируемого света), приходим к результату, полученному в [304]. Однако, как это было показано Ю. В. Конобеевым [187] (см. также [312]), для обсуждаемого здесь плоскопараллельного слоя в общем выражении сумма по n может быть свернута. Если учесть, что концентрация экситонов зависит только от x , можно показать, что после указанной свертки суммы уравнение для концентрации экситонов в безразмерных переменных принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial c(x, \tau)}{\partial \tau} = & \lambda^2 \frac{\partial^2 c(x, \tau)}{k_0^2 \partial x^2} - c(x, \tau) + f(t) e^{-kx} - \\ & - Ac^2(x, \tau) + \int_0^{\infty} a(\nu) k(\nu) d\nu \int_0^d c(x_1, \tau) dx_1 \left\{ E_1(k(\nu)|x-x_1|) + \right. \\ & + \int_1^{\infty} \frac{d\xi}{\xi} \frac{2r_{\nu}(1/\xi) \exp[-k(\nu)\xi d]}{1 - \exp[-2k(\nu)\xi d] \cdot r_{\nu}^2(1/\xi)} [\operatorname{ch} k(\nu)(d-x-x_1)\xi + \\ & \left. + r_{\nu}(1/\xi) \exp[-k(\nu)\xi d] \cdot \operatorname{ch} k(\nu)(x-x_1)\xi] \right\}, \end{aligned} \quad (6.105)$$

где

$$A = \gamma_b k J_0 / P^2. \quad (6.105a)$$

В этом уравнении, для общности, учтено также и слагаемое, отвечающее бимолекулярному тушению экситонов с коэффициентом аннигиляции γ_b , и, кроме того, введена функция $f(t)$, характеризующая режим подсветки: $f(t)=1$ при стационарном освещении и $f(t)=\delta(t)$ — при импульсном. В работе [312] уравнение (6.95) для стационарного режима и без учета диффузии экситонов (т. е. при $D=\lambda=0$), а также без учета бимолекулярного тушения ($A=0$) решалось численно. Полученные при этом результаты были использованы для интерпретации результатов экспериментальных исследований влияния электронного облучения (быстрые электроны бета-распада трития) на квантовый выход люминесценции антрацена.

Спектр люминесценции полубесконечного кристалла в стационарных условиях. В работе В. А. Амбарцумяна [301] было рассмотрено стационарное уравнение для функции $c_0(z)$ в полу-

бесконечной среде:

$$c_0(z) = e^{-\gamma z} + \frac{q}{2} \int_0^{\infty} c_0(z_1) E_1(|z - z_1|) dz_1, \quad (6.106)$$

где q — некоторое положительное число, меньшее единицы. Это уравнение является частным случаем более общего уравнения

$$c_0(z) = e^{-\gamma z} + \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{\infty} c_0(z_1) E_1(b(\nu)|z - z_1|) dz_1, \quad (6.107)$$

которое следует из (6.95), (6.105) и отвечает $\lambda=0$, $A=0$, $r_0=0$, а также зависимости

$$a(\nu) = \frac{q}{2} \delta(\nu - \nu_0). \quad (6.108)$$

При изложении метода В. А. Амбарцумяна [301] мы рассмотрим более общее уравнение (6.107).

Из уравнения (6.107) следует, что его решение зависит от величины γ . Поэтому (6.107) можно переписать также в следующем виде:

$$c_0(z, \gamma) = e^{-\gamma z} + \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{\infty} c_0(z_1, \gamma) E_1(b(\nu)|z - z_1|) dz_1. \quad (6.109)$$

Дифференцируя обе части этого уравнения по z , получаем

$$\begin{aligned} c'_0(z, \gamma) = & -\gamma e^{-\gamma z} + c_0(0, \gamma) \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_1^{\infty} \frac{\exp(-\eta b(\nu)z)}{\eta} d\eta + \\ & + \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{\infty} c'_0(z_1, \gamma) E_1(b(\nu)|z - z_1|) dz_1. \end{aligned} \quad (6.110)$$

Уравнение (6.110) для функции $c'_0(z, \gamma)$ отличается от уравнения (6.109), которому удовлетворяет функция $c_0(z, \gamma)$, только источниками. Поэтому, используя линейность этих уравнений, а также то, что уравнение (6.109), взятое без свободного члена, не имеет иных решений, кроме тривиального, находим, что

$$\begin{aligned} c'_0(z, \gamma) = \\ = -\gamma c_0(z, \gamma) + c_0(0, \gamma) \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_1^{\infty} \frac{1}{\eta} c_0(z, \eta b(\nu)) d\eta. \end{aligned} \quad (6.111)$$

Введем теперь новую функцию

$$R_0(\xi, \eta) = \int_0^{\infty} e^{-\xi z} c_0(z, \eta) dz, \quad (6.112)$$

которая полностью определяет в стационарном случае величину $I_0^{(\nu)}(\theta)$ (см. (6.98)). Для нахождения функции $R_0(\xi, \eta)$ умножим обе части соотношения (6.111) на $e^{-\xi z}$ и проинтегрируем их в пределах от $z=0$ до $z=\infty$. В результате находим

$$\int_0^{\infty} e^{-\xi z} c'_0(z, \gamma) dz = \\ = -\gamma R_0(\xi, \gamma) + c_0(0, \gamma) \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_1^{\infty} \frac{1}{\eta} R_0(\xi, \eta b(\nu)) d\eta.$$

Интегрируя теперь по частям, получаем

$$\int_0^{\infty} e^{-\xi z} c'_0(z, \gamma) dz = -c_0(0, \gamma) + \xi R_0(\xi, \gamma).$$

Поэтому

$$(\xi + \gamma) R_0(\xi, \gamma) = \\ = c_0(0, \gamma) \left[1 + \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_1^{\infty} \frac{1}{\eta} R_0(\xi, \eta b(\nu)) d\eta \right]. \quad (6.113)$$

Уравнение (6.109) при $z=0$ дает ($R(\xi, \eta) = R(\eta, \xi)$, см. (6.115))

$$c_0(0, \xi) = 1 + \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{\infty} \frac{1}{\eta} R_0(\xi, \eta b(\nu)) d\eta. \quad (6.114)$$

Это соотношение справедливо при произвольных ξ . Поэтому, сопоставляя его с (6.113), заключаем, что

$$R_0(\xi, \gamma) = \frac{c_0(0, \gamma) c_0(0, \xi)}{\xi + \gamma}. \quad (6.115)$$

Таким образом, функция $R_0(\xi, \gamma)$ полностью определяется значением функции $c_0(z, \gamma)$ при $z=0$. Для определения же значений $c_0(0, \gamma)$ подставим (6.115) в (6.114). Если теперь вместо $c_0(0, \gamma)$ ввести функцию $\varphi(x) = c_0(0, \gamma)$, где $x = 1/\gamma$, находим, что $\varphi(x)$ является решением нелинейного интегрального уравнения

$$\varphi(x) = 1 + x\varphi(x) \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{1/b(\nu)} \frac{\varphi(y)}{x+y} dy. \quad (6.116)$$

Знание функции $\varphi(x)$ позволяет найти спектр люминесценции, определяемый формулой (6.98). Действительно, используя (6.102), (6.112) и (6.115), находим

$$I_0^{(\nu)}(\theta) = \frac{\gamma I_{0P}(\nu) [1 - r_\nu(\cos \theta)]}{4\pi P [\gamma + b(\nu) \sec \theta]} \varphi\left(\frac{1}{\gamma}\right) \varphi\left(\frac{\cos \theta}{b(\nu)}\right). \quad (6.117)$$

Из этого соотношения следует, что форма спектра люминесценции существенно отличается от той формы спектра, возникающей в элементарном акте, которая характеризуется функцией $\rho(\nu)$. Кроме того, из (6.117) следует также сильная зависимость величины $I_0^{(\nu)}$ от угла θ .

Определение функции $\varphi(x)$ усложняется в связи с тем, что разные кристаллы характеризуются различными функциями $a(\nu)$ и $b(\nu)$. Ситуация упрощается лишь в тех случаях, когда функция $a(\nu)$ практически отлична от нуля в некоторой области частот $\nu \approx \nu_0$, так что в (6.116) функцию

$$b(\nu) \int_0^{1/b(\nu)} \frac{\varphi(y) dy}{x+y}$$

можно вынести из-под знака интеграла, положив $\nu = \nu_0$. В этом приближении, которое ниже будем называть q -приближением*), уравнение для определения функции $\varphi(x)$ упрощается и принимает вид

$$\varphi(x) = 1 + \frac{q}{2} x \varphi(x) \int_0^1 \frac{\varphi(y) dy}{x+y}, \quad (6.118)$$

где

$$q = 2 \int_0^{\infty} a(\nu) d\nu. \quad (6.119)$$

Из соотношения (6.102) следует, что $q \leq 1$. Если $q < 0,4$, значения функции $\varphi(x)$ можно находить, используя ее представление в виде ряда

$$\varphi(x) = 1 + \frac{q}{2} x \ln\left(1 + \frac{1}{x}\right) + \frac{q^2}{4} x^2 \ln^2\left(1 + \frac{1}{x}\right) + \dots \quad (6.120)$$

При $q \geq 0,4$ значения функции $\varphi(x)$ приведены в таблице 6.5. Если функция $a(\nu)$ имеет более сложную структуру, точность q -приближения может оказаться недостаточной. В этих случаях, используя значения $\varphi(x)$, найденные в q -приближении, можно получить достаточно точные решения уравнения (6.116) путем одной или двух последовательных итераций.

*) Для антрацена выход за рамки q -приближения был предпринят В. А. Бендерским [313]. При этом для коэффициента поглощения света в области длинноволнового края была использована экспоненциальная зависимость (правило Урбаха см. § 9 гл. IV). В частности, в [313] рассматривался также случай синусоидально-модулированного освещения.

Т а б л и ц а 6.5

Функция $\varphi(x)$

x	φ						
	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
0,1	1,07	1,07	1,09	1,11	1,14	1,17	1,19
0,2	1,09	1,11	1,15	1,18	1,23	1,29	1,34
0,3	1,11	1,14	1,19	1,24	1,30	1,39	1,46
0,4	1,13	1,17	1,22	1,28	1,36	1,48	1,57
0,5	1,14	1,19	1,25	1,32	1,41	1,56	1,67
0,6	1,15	1,20	1,27	1,35	1,46	1,63	1,76
0,7	1,16	1,22	1,29	1,38	1,50	1,69	1,85
0,8	1,17	1,23	1,31	1,40	1,54	1,75	1,93
0,9	1,18	1,24	1,32	1,42	1,57	1,80	2,01
1,0	1,18	1,25	1,34	1,44	1,60	1,85	2,08
2,0	1,22	1,31	1,40	1,57	1,79	2,19	2,60
3,0	1,24	1,34	1,46	1,63	1,89	2,38	2,93
4,0	1,25	1,35	1,48	1,67	1,96	2,52	3,16
5,0	1,26	1,36	1,50	1,69	2,00	2,63	3,34
6,0	1,26	1,37	1,51	1,71	2,03	2,69	3,47
7,0	1,27	1,37	1,52	1,73	2,06	2,74	3,57
8,0	1,27	1,38	1,53	1,74	2,08	2,78	3,65
9,0	1,27	1,38	1,53	1,74	2,09	2,82	3,74
10,0	1,28	1,39	1,54	1,75	2,10	2,84	3,78
30,0	1,29	1,40	1,57	1,80	2,18	3,05	4,20
50,0	1,29	1,41	1,57	1,81	2,20	3,09	4,29
100,0	1,29	1,41	1,58	1,83	2,21	3,12	4,36
∞	1,29	1,41	1,58	1,83	2,24	3,16	4,46

§ 7. Время затухания люминесценции полубесконечного кристалла

Если возбуждение люминесценции прекратить в момент времени *) $t=0$, то в последующие моменты времени концентрация экситонов будет удовлетворять уравнению

$$\frac{\partial c(z, \gamma, \tau)}{\partial \tau} = -c(z, \gamma, \tau) + \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{\infty} c(z_1, \gamma, \tau) E_1(b(\nu)|z - z_1|) dz_1 \quad (6.121)$$

при начальном условии

$$c(z, \gamma, \tau)|_{\tau=0} = c_0(z, \gamma). \quad (6.121a)$$

*) Предполагается, что при $t < 0$ люминесценция возбуждалась светом частоты ν постоянной интенсивности и была стационарна.

Из формул (6.100) и (6.101) для времен затухания люминесценции следует, что для определения этих величин достаточно знать интегральные выражения

$$\tilde{\varphi}(z, \gamma) = \int_0^{\infty} c(z, \gamma, \tau) d\tau \quad (6.122)$$

и

$$\tilde{\Psi}(z, \gamma) = \int_0^{\infty} c(z, \gamma, \tau) \tau d\tau. \quad (6.123)$$

Установим сначала вид уравнения, которому удовлетворяет функция $\tilde{\varphi}(z, \gamma)$. Для этого проинтегрируем по τ от нуля до бесконечности обе части уравнения (6.121). Используя начальное условие, находим

$$\begin{aligned} \tilde{\varphi}(z, \gamma) &= \\ &= c_0(z, \gamma) + \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{\infty} \tilde{\varphi}(z_1, \gamma) E_1(b(\nu) |z - z_1|) dz_1. \end{aligned} \quad (6.124)$$

Таким образом, функция $\tilde{\varphi}(z, \gamma)$ удовлетворяет уравнению типа (6.109) с той, однако, разницей, что в уравнении (6.124) вместо экспоненты стоит функция $c_0(z, \gamma)$, сама удовлетворяющая уравнению (6.109). Тем не менее идея метода Амбарцумяна, изложенного в предыдущем параграфе, как показано в [304], оказывается применимой и к уравнению (6.124). Действительно, возьмем от обеих частей уравнения (6.124) производную по z и воспользуемся соотношением (6.111). В результате находим

$$\begin{aligned} \tilde{\varphi}'(z, \gamma) &= -\gamma c_0(z, \gamma) + c_0(0, \gamma) \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_1^{\infty} \frac{1}{\eta} c_0(z, \eta b(\nu)) d\eta + \\ &+ \tilde{\varphi}(0, \gamma) \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_1^{\infty} \frac{1}{\eta} e^{-z\eta b(\nu)} d\eta + \\ &+ \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{\infty} \tilde{\varphi}'(z, \gamma) E_1(b(\nu) |z - z_1|) dz_1. \end{aligned} \quad (6.125)$$

Следовательно, функция $\tilde{\varphi}'(z, \gamma)$ удовлетворяет уравнению с таким же, как в уравнениях (6.109) и (6.124), ядром. Все эти уравнения имеют вид

$$\Phi(z) = f(z) + \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{\infty} \Phi(z_1) E_1(b(\nu) |z - z_1|) dz_1,$$

причем

$$\Phi(z) = \begin{cases} c_0(z_1, \gamma), & \text{если } f(z) = e^{-\gamma z}, \\ \tilde{\varphi}(z, \gamma), & \text{если } f(z) = c_0(z, \gamma). \end{cases}$$

Поскольку эти уравнения линейны, приходим к выводу, что

$$\begin{aligned} \tilde{\varphi}'(z, \gamma) = & -\gamma \tilde{\varphi}(z, \gamma) + c_0(0, \gamma) \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_1^{\infty} \frac{1}{\eta} \tilde{\varphi}(z, \eta b(\nu)) d\eta + \\ & + \tilde{\varphi}(0, \gamma) \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_1^{\infty} \frac{1}{\eta} c_0(z, \eta b(\nu)) d\eta. \end{aligned} \quad (6.126)$$

Введем теперь необходимую нам в дальнейшем функцию

$$R(\xi, \gamma) = \int_0^{\infty} e^{-\xi z} \tilde{\varphi}(z, \gamma) dz. \quad (6.127)$$

Для отыскания этой функции помножим обе части уравнения (6.126) на $e^{-\xi z}$ и проинтегрируем по z от нуля до бесконечности. В результате получаем

$$\begin{aligned} (\xi + \gamma) R(\xi, \gamma) = & \tilde{\varphi}(0, \gamma) \left[\int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_1^{\infty} \frac{1}{\eta} R_0(\xi, \eta b(\nu)) d\eta \right] + \\ & + c_0(0, \gamma) \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_1^{\infty} \frac{1}{\eta} R(\xi, \eta b(\nu)) d\eta. \end{aligned} \quad (6.128)$$

Это соотношение существенно упрощается, если учесть (6.114), а также уравнение (6.124) при $z=0$, которое в этом случае принимает вид

$$\varphi(0, \gamma) = c_0(0, \gamma) + \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_1^{\infty} \frac{1}{\eta} R(\gamma, \eta b(\nu)) d\eta. \quad (6.129)$$

Принимая все сказанное во внимание, вместо (6.128) получаем

$$\begin{aligned} (\xi + \gamma) R(\xi, \gamma) = \\ = \tilde{\varphi}(0, \gamma) c_0(0, \xi) + \tilde{\varphi}(0, \xi) c_0(0, \gamma) - c_0(0, \xi) c_0(0, \gamma). \end{aligned} \quad (6.130)$$

Таким образом, функция $R(\xi, \gamma)$ выражается через значения функций $\varphi(z, \gamma)$ и $c_0(z, \gamma)$ при $z=0$. Уравнение для $\varphi(0, \gamma)$ получается, если (6.130) подставить в (6.129) и воспользоваться уравнением, которому удовлетворяет функция $c_0(0, \gamma)$. После несложных преобразований находим искомое уравнение

$$\frac{\tilde{\varphi}(0, \gamma)}{c_0(0, \gamma)} = 1 + c_0(0, \gamma) \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_1^{\infty} \frac{1}{\eta} \tilde{\varphi}(0, \eta b(\nu)) d\eta.$$

Если теперь ввести функцию $\chi(x) \equiv \tilde{\varphi}(0, \gamma)$, $x = 1/\gamma$, это уравнение принимает вид

$$\frac{\chi(x)}{\varphi(x)} = 1 + x\varphi(x) \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{1/b(\nu)} \frac{\chi(y)}{x+y} dy. \quad (6.131)$$

Ясно, однако, что уравнение для $\chi(x)$ может быть также записано следующим образом:

$$\chi(x) = 1 + x \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{1/b(\nu)} \frac{\varphi(z)\chi(x) + \varphi(x)\chi(z)}{x+z} dz. \quad (6.131a)$$

Удобней, однако, использовать функцию $\theta(x) \equiv \chi(x)/\varphi(x)$. Согласно (6.131), функция $\theta(x)$ определяется уравнением

$$\theta(x) = 1 + x\varphi(x) \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{1/b(\nu)} \frac{\theta(y)\varphi(y)}{x+y} dy. \quad (6.132)$$

Знания функции $\theta(x)$ достаточно для определения приближенного времени затухания $\tau_0(\nu, \theta)$. В соответствии с определением (6.101)

$$\tau_0(\theta, \nu) = \frac{R(\gamma, b(\nu) \sec \theta)}{R_0(\gamma, b(\nu) \sec \theta)}. \quad (6.133)$$

Поэтому, используя (6.130) и (6.115), находим

$$\tau_0(\nu, \theta) = \theta\left(\frac{1}{\gamma}\right) + \theta\left(\frac{\cos \theta}{b(\nu)}\right) - 1. \quad (6.134)$$

В той области спектра излучения, где коэффициент поглощения очень мал [$b(\nu) \ll 1$], величина $\tau_0(\nu, \theta)$ не зависит ни от частоты ν , ни от угла θ , под которым производится наблюдение люминесценции. В этой области спектра

$$\tau_0 = \theta(1/\gamma) + \theta(\infty) - 1, \quad (6.135)$$

т. е. τ_0 полностью определяется величиной коэффициента поглощения света, возбуждающего люминесценцию.

Относительно функции $\theta(x)$ остаются в силе все те замечания, которые ранее были высказаны по поводу отыскания решения уравнения (6.116) для функции $\varphi(x)$.

В q -приближении уравнение (6.132) имеет вид

$$\theta(x) = 1 + \frac{q}{2} x\varphi(x) \int_0^1 \frac{\theta(y)\varphi(y)}{x+y} dy. \quad (6.136)$$

Если $q < 0,4$, функция $\theta(x)$ с точностью до 3% равна функции $\varphi(x)$. Значения функции $\theta(x)$ при больших значениях параметра q приведены в таблице 6.6. Для тех же значений q в таблице 6.7 приведены значения величины τ_0 , определяемые соотношением (6.135).

Т а б л и ц а 6.6

Функция $\theta(x)$

x	θ						
	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
0,1	1,07	1,09	1,12	1,15	1,21	1,32	1,47
0,2	1,10	1,13	1,18	1,24	1,34	1,54	1,78
0,3	1,12	1,17	1,23	1,32	1,45	1,74	2,10
0,4	1,14	1,20	1,27	1,38	1,55	1,92	2,30
0,5	1,16	1,22	1,31	1,43	1,63	2,07	2,65
0,6	1,17	1,24	1,34	1,48	1,71	2,22	2,90
0,7	1,19	1,26	1,36	1,52	1,77	2,35	3,14
0,8	1,19	1,28	1,38	1,55	1,83	2,47	3,35
0,9	1,20	1,29	1,40	1,58	1,88	2,61	3,55
1,0	1,21	1,30	1,42	1,61	1,94	2,73	3,76
2,0	1,25	1,35	1,53	1,76	2,25	3,45	5,21
3,0	1,28	1,40	1,59	1,85	2,43	3,86	6,13
4,0	1,28	1,42	1,62	1,94	2,54	4,13	6,74
5,0	1,30	1,43	1,64	1,97	2,61	4,35	7,25
6,0	1,30	1,44	1,66	2,00	2,67	4,49	7,62
7,0	1,31	1,45	1,67	2,03	2,71	4,60	7,92
8,0	1,31	1,46	1,68	2,04	2,73	4,68	8,12
9,0	1,31	1,46	1,69	2,05	2,76	4,74	8,37
10,0	1,31	1,46	1,69	2,06	2,78	4,82	8,51
30,0	1,33	1,49	1,73	2,08	2,91	5,26	9,67
50,0	1,33	1,49	1,74	2,14	2,94	5,35	9,92
100,0	1,33	1,49	1,74	2,15	2,96	5,43	10,13
∞	1,33	1,50	1,75	2,17	3,00	5,50	10,50

Перейдем теперь к рассмотрению функции $\tilde{\psi}(z, \gamma)$, необходимой для вычисления величины $\tau_0(\nu, \theta)$.

Умножая уравнение (6.121) на τ и интегрируя по τ от нуля до бесконечности, находим

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}(z, \gamma) &= \\ &= \tilde{\varphi}(z, \gamma) + \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{\infty} \tilde{\psi}(z_1, \gamma) E_1(b(\nu) |z - z_1|) dz_1. \end{aligned} \quad (6.137)$$

Это уравнение подобно уравнению (6.124). Поэтому с помощью процедуры, аналогичной использованной ранее, можно выразить функцию

$$T(\eta, \gamma) = \int_0^{\infty} e^{-\eta z} \tilde{\psi}(z, \gamma) dz \quad (6.138)$$

Т а б л и ц а 6.7

Функция $\bar{\tau}_0(\gamma)$, $x = 1/\gamma$

x	q						
	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95
0	1,33	1,50	1,75	2,17	3,00	5,50	10,50
0,1	1,40	1,59	1,87	2,32	3,17	5,82	10,97
0,2	1,43	1,63	1,93	2,41	3,30	6,04	11,28
0,3	1,45	1,67	1,98	2,49	3,41	6,24	11,60
0,4	1,47	1,70	2,02	2,55	3,51	6,42	11,89
0,5	1,49	1,72	2,06	2,60	3,59	6,57	12,15
0,6	1,50	1,74	2,09	2,65	3,67	6,72	12,40
0,7	1,52	1,76	2,11	2,69	3,73	6,85	12,64
0,8	1,52	1,78	2,13	2,72	3,79	6,97	12,85
0,9	1,53	1,79	2,15	2,75	3,84	7,11	13,05
1,0	1,54	1,80	2,17	2,78	3,90	7,23	13,26
2,0	1,58	1,85	2,28	2,93	4,22	7,95	14,71
3,0	1,61	1,90	2,34	3,02	4,39	8,36	15,63
4,0	1,61	1,92	2,37	3,11	4,50	8,63	16,24
5,0	1,63	1,93	2,39	3,14	4,57	8,85	16,75
6,0	1,63	1,94	2,41	3,17	4,63	8,99	17,12
7,0	1,64	1,95	2,42	3,20	4,67	9,10	17,42
8,0	1,64	1,96	2,43	3,21	4,69	9,18	17,62
9,0	1,64	1,96	2,44	3,22	4,72	9,24	17,87
10,0	1,65	1,96	2,44	3,23	4,74	9,32	18,01
30,0	1,66	1,99	2,48	3,25	4,87	9,76	19,17
50,0	1,66	1,99	2,49	3,31	4,90	9,85	19,42
100,0	1,66	1,99	2,49	3,32	4,92	9,93	19,63
∞	1,67	2,00	2,50	3,34	5,00	10,00	20,00

через значения функций $\bar{\psi}(z, \gamma)$, $\bar{\varphi}(z, \gamma)$ и $c_0(z, \gamma)$ при $z=0$. Соответствующее выражение имеет следующий вид:

$$T(\xi, \gamma) = \bar{\psi}(0, \gamma) c_0(0, \xi) + \bar{\psi}(0, \xi) c_0(0, \gamma) + \\ + \bar{\varphi}(0, \gamma) \bar{\varphi}(0, \xi) - c_0(0, \gamma) \bar{\varphi}(0, \xi) - c_0(0, \xi) \bar{\varphi}(0, \gamma). \quad (6.139)$$

Если вместо функции $\bar{\psi}(0, \gamma)$ ввести

$$\omega(x) = \bar{\psi}(0, \gamma) / c_0(0, \gamma), \quad x = 1/\gamma,$$

то аналогично предыдущему нетрудно показать, что функция $\omega(x)$ удовлетворяет уравнению

$$\omega(x) = 1 + \theta^2(x) - \theta(x) + x\varphi(x) \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{1/b(\nu)} \frac{\omega(y) \varphi(y)}{x+y} dy, \quad (6.140)$$

или в q -приближении

$$\omega(x) = 1 + \theta^2(x) - \theta(x) + \frac{q}{2} x\varphi(x) \int_0^1 \frac{\omega(y) \varphi(y)}{x+y} dy. \quad (6.141)$$

Таблица 6.8

Функция $\omega(x)$

x	q						
	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
0,1	1,15	1,20	1,29	1,39	1,61	2,25	3,81
0,2	1,22	1,31	1,45	1,66	2,07	2,35	6,42
0,3	1,27	1,40	1,59	1,90	2,49	4,44	9,09
0,4	1,32	1,48	1,71	2,10	2,88	5,46	11,71
0,5	1,36	1,54	1,82	2,28	3,22	6,41	14,27
0,6	1,39	1,59	1,91	2,45	3,56	7,36	16,80
0,7	1,43	1,64	1,98	2,59	3,83	8,17	19,35
0,8	1,45	1,69	2,05	2,71	4,11	9,08	21,74
0,9	1,47	1,72	2,11	2,82	4,35	10,00	24,12
1,0	1,49	1,76	2,17	2,94	4,62	10,86	26,56
2,0	1,61	1,94	2,56	3,55	6,29	17,04	46,35
3,0	1,68	2,07	2,75	3,97	7,26	20,99	61,18
4,0	1,69	2,12	2,86	4,29	7,92	23,83	72,13
5,0	1,73	2,17	2,94	4,45	8,35	26,20	81,61
6,0	1,74	2,19	3,00	4,58	8,72	27,75	88,85
7,0	1,76	2,22	3,04	4,67	8,98	29,01	94,85
8,0	1,77	2,23	3,07	4,75	9,14	29,95	99,18
9,0	1,77	2,25	3,10	4,80	9,32	30,73	104,4
10,0	1,77	2,26	3,17	4,86	9,45	31,58	107,4
30,0	1,82	2,33	3,26	5,03	10,33	37,03	134,1
50,0	1,82	2,34	3,30	5,23	10,54	38,20	140,3
∞	1,83	2,37	3,34	5,38	11,00	40,40	155,3

Можно показать, что при $q < 0,4$ приближенно $\omega(x) \approx 2\varphi(x) - 1$.
Значение функции $\omega(x)$ при $q > 0,4$ приведены в таблице 6.8.

В соответствии с (6.100) время затухания люминесценции

$$\tau_0(\nu, \theta) = \frac{T(\gamma, b(\nu) \sec \theta)}{R(\gamma, b(\nu) \sec \theta)}. \quad (6.142)$$

Поэтому, используя (6.139) и (6.130), находим

$$\tau_0(\nu, \theta) = \frac{\omega(1/\gamma) + \omega(\cos \theta/b(\nu)) + \theta(1/\gamma)\theta(\cos \theta/b(\nu)) - 1}{\theta(1/\gamma) + \theta(\cos \theta/b(\nu)) - 1} - 1. \quad (6.143)$$

В той области спектра, где поглощением света люминесценции можно пренебречь [$b(\nu) \ll 1$], величина τ_0 равна

$$\tau_0 = \frac{\omega(1/\gamma) + \omega(\infty) + \theta(1/\gamma)\theta(\infty) - 1}{\theta(1/\gamma) + \theta(\infty) - 1} - 1, \quad (6.144)$$

т. е. не зависит ни от частоты ν , ни от угла θ , под которым ведется наблюдение люминесценции. Значения величины τ_0 , определяемые соотношением (6.144) при $q > 0,4$, приведены в таблице 6.9.

Таблица 6.9

Функция $\tau_0(x)$, $x = 1/v$

x	q						
	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95
0,0	1,37	1,58	1,91	2,48	3,67	7,33	14,78
0,1	1,43	1,64	1,98	2,58	3,69	7,37	14,80
0,2	1,45	1,68	2,03	2,63	3,76	7,44	14,82
0,3	1,48	1,71	2,07	2,68	3,83	7,52	14,90
0,4	1,49	1,74	2,10	2,72	3,89	7,60	15,00
0,5	1,51	1,76	2,13	2,76	3,94	7,67	15,08
0,6	1,52	1,77	2,16	2,79	3,99	7,74	15,17
0,7	1,53	1,79	2,18	2,82	4,03	7,80	15,27
0,8	1,54	1,80	2,19	2,85	4,07	7,88	15,36
0,9	1,54	1,81	2,21	2,87	4,10	7,94	15,45
1,0	1,55	1,82	2,22	2,89	4,14	8,00	15,54
2,0	1,59	1,88	2,32	3,01	4,37	8,46	16,29
3,0	1,61	1,91	2,36	3,10	4,50	8,74	16,84
4,0	1,62	1,93	2,39	3,14	4,58	8,93	17,24
5,0	1,63	1,94	2,41	3,18	4,64	9,09	17,57
6,0	1,64	1,96	2,42	3,20	4,68	9,19	17,82
7,0	1,64	1,96	2,43	3,21	4,71	9,27	18,02
8,0	1,64	1,96	2,44	3,23	4,74	9,33	18,17
9,0	1,65	1,96	2,44	3,23	4,76	9,39	18,34
10,0	1,65	1,97	2,45	3,25	4,77	9,44	18,44
30,0	1,66	1,98	2,48	3,29	4,88	9,77	19,29
50,0	1,66	1,99	2,49	3,31	4,90	9,90	19,48
100,0	1,66	2,00	2,50	3,34	4,92	9,93	19,63
∞	1,67	2,00	2,50	3,34	5,00	10,00	20,00

Сравнение величин τ_0 и τ_0^* позволяет судить о том, является ли спад люминесценции близким к экспоненциальному. Как уже указывалось, если этот спад является экспоненциальным, то величины τ_0 и τ_0^* должны совпадать. Такое совпадение с точностью до 2—3% действительно имеет место при $q < 0,4$. В этой области значений q

$$\tau_0(v, \theta) \approx \tau_0^*(v, \theta) = 1 + \frac{1}{\gamma} \int_0^{\infty} a(v_1) b(v_1) dv_1 \ln \left(1 + \frac{\gamma}{b(v_1)} \right) + \frac{\cos \theta}{b(v)} \int_0^{\infty} a(v_1) b(v_1) dv_1 \ln \left(1 + \frac{b(v)}{b(v_1) \cos \theta} \right). \quad (6.145)$$

В той области спектра, где $b(v) \ll 1$, формула (6.145) переходит в формулу, полученную в [63],

$$\tau_0(\gamma) \approx \tau_0^*(\gamma) = 1 + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} E(v) \eta(v) dv \left[1 + \frac{b(v)}{\gamma} \ln \left(1 + \frac{\gamma}{b(v)} \right) \right]. \quad (6.146)$$

Изложенный выше подход, хотя и отвечает на вопрос о характеристиках излучения, вышедшего из среды, не приводит к эффективному методу расчета распределения экситонов по глубине. В то же время для исследования некоторых проблем, связанных с участием экситонов, знание этого распределения может оказаться существенным (см. § 7).

В настоящее время существует много различных методов решения уравнений переноса, которым удовлетворяет функция $c(z, \gamma)$. Обзор этих методов читатель может найти в монографиях по теории реакторов (см., например, [314]). Здесь мы остановимся лишь на одном удобном и простом приближенном методе, который был использован в работе [31]. В соответствии с [31] в уравнении (6.121), взятом в q -приближении, ядро интегрального уравнения, т. е. функция $E_1(|z-z_1|)$, заменяется более простым ядром вида $\mu e^{-\mu|z-z_1|}$, где $\mu=3$ определяется из условия минимума квадратичного отклонения*). После указанной замены уравнения (6.121) и (6.107) можно решить точно. Вычисление среднего «экспоненциального» времени затухания для той области спектра, где поглощение света люминесценции несущественно, приводит к соотношению

$$\tau_0 = \frac{\gamma \left(1 - \frac{q}{2}\right) + 3\sqrt{1-q}}{(1-q)(\gamma + 3\sqrt{1-q})}. \quad (6.147)$$

Если $\gamma = k/k_0 \gg 1$, то

$$\tau_0 = \left(1 - \frac{q}{2}\right) / (1-q). \quad (6.148)$$

Если же $\gamma \ll 1$, то

$$\tau_0 = 1/(1-q). \quad (6.149)$$

Формула (6.149) впервые была получена в [63], однако без критерия применимости ($\gamma \ll 1$).

В [63] для ее вывода процесс реабсорбции рассматривался как многоступенчатый, при котором созданные мгновенным внешним источником возбужденные молекулы, число которых n_1 затухает по экспоненте $e^{-t/\tau}$, являются источником возбуждения для других молекул и так далее.

В результате число возбужденных молекул «разных поколений» можно выразить следующей системой уравнений, принимая во внимание, что величина q дает относительную долю реабсорбируемого света и в случае $\gamma \ll 1$ одинакова на всех ступенях этого

*) Этот метод был также использован в [315] для определения закона затухания люминесценции антрацена при гамма-возбуждении.

процесса:

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{n_1}{\tau}, \quad \frac{dn_2}{dt} = -\frac{n_2}{\tau} + \frac{q}{\tau} n_1, \quad \frac{dn_3}{dt} = -\frac{n_3}{\tau} + \frac{q}{\tau} n_2$$

и так далее.

Решение для n_i имеет вид

$$n_i = \frac{n_0}{i!} \left(\frac{qt}{\tau}\right)^i e^{-t/\tau},$$

откуда находим, что

$$n(t) = \sum n_i(t) = n_0 \exp[-(1-q)t/\tau],$$

что и отвечает соотношению (6.149).

Приведем здесь для указанных выше условий явный вид зависимости от времени ($t \geq 0$) интенсивности люминесценции, нормированной к единице при $t=0$. В соответствии с [315] эта величина, определяемая соотношением

$$B_\gamma(t) = \frac{\int_0^\infty c(z, \gamma, t) dz}{\int_0^\infty c_0(z, \gamma) dz},$$

в результате указанной выше замены ядра интегрального уравнения может быть представлена следующим образом:

$$B_\gamma(t) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma s}{\gamma - \frac{s}{2}} e^{-\tau} \left[F_{s/2}(qt) - F_{\gamma - \frac{s}{2}}(qt) \right],$$

где

$$s = 2\sqrt{1-q}, \quad F_\gamma(z) = \int_0^\infty \frac{\exp\left(-\frac{z}{1+x^2}\right)}{\gamma^2 + x^2} dx.$$

В предельном случае больших $\gamma \gg \sqrt{1-q}$

$$B_\gamma(t) \approx B_\infty(t) = \frac{s}{\pi} e^{-t} F_{s/2}(qt).$$

Если же $\gamma \ll \sqrt{1-q}$, то

$$B_\gamma(t) \approx B_0(\tau) = \exp[-(1-q)t],$$

что соответствует (6.149) и вполне согласуется со сделанным ниже заключением об экспоненциальном характере спада люминесценции при ее возбуждении слабопоглощаемым светом.

Ю. В. Конобеевым было показано (см. также ниже), что соотношения (6.148) и (6.149), хотя и получены приближенным спосо-

бом, являются точными, причем это заключение остается справедливым и в том случае, когда q -приближение не используется. Что же касается соотношения (6.147), то оно для промежуточной области значений γ является удобной экстраполяцией, точность которой, по-видимому, не ниже, чем точность современных экспериментов по определению времени затухания люминесценции.

Для того чтобы оценить степень «неэкспоненциальности» затухания люминесценции в условиях сильной реабсорбции, сравним, следуя [187], найденные выше предельные значения τ_0 с соответствующими предельными значениями τ_0 (определения времен см. (6.100) и (6.101)). Из соотношения (6.134) следует, что в той области частот люминесценции, где $k(\nu) \ll k_0$ (т. е. где $b(\nu) \ll 1$), величина τ_0 , как уже указывалось, не зависит от угла наблюдения, причем (см. (6.135))

$$\tau_0 = 2\theta(\infty) - 1, \quad (6.150)$$

если коэффициент поглощения возбуждающей радиации $k \ll k_0$ (т. е. $\gamma \ll 1$) и

$$\tau_0 = \theta(\infty), \quad (6.151)$$

если $k \gg k_0$ ($\gamma \gg 1$). В тех же самых условиях наблюдения для величины τ_0 , используя (6.144), находим

$$\tau_0 = \frac{2\omega(\infty) + \theta^2(\infty) - 2\theta(\infty)}{2\theta(\infty) - 1}, \quad \gamma \ll 1, \quad (6.152)$$

и

$$\tau_0 = \omega(\infty)/\theta(\infty), \quad \gamma \gg 1. \quad (6.153)$$

Таким образом, для определения всех указанных выше предельных значений времен τ_0 и τ_0 необходимо знать значения функций $\theta(x)$ и $\omega(x)$ при $x \rightarrow \infty$.

Из соотношения (6.132) следует, что

$$\theta(\infty) = 1 + \varphi(\infty) \chi_0, \quad (6.154)$$

где χ_0 — нулевой момент функции $\chi(x)$,

$$\chi_m = \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{1/b(\nu)} \chi(x) x^m dx.$$

В то же время из соотношения (6.116) находим, что

$$\varphi(\infty) = 1 + \varphi(\infty) \varphi_0 = 1/(1 - \varphi_0)$$

и, кроме того, что

$$\varphi_0 = \frac{q}{2} + \frac{1}{2} \varphi_0^2.$$

Разрешая это уравнение относительно φ_0 и принимая во внимание, что $\varphi(\infty) > 0$, получаем

$$\varphi(\infty) = 1/\sqrt{1-q}, \quad \varphi_0 = 1 - \sqrt{1-q}. \quad (6.155)$$

Аналогичным образом, используя уравнение (6.131), находим, что

$$\chi_0 = q/2(1 - \varphi_0), \quad (6.156)$$

так что, принимая во внимание также (6.154) и (6.155), окончательно получаем, что

$$\theta(\infty) = \left(1 - \frac{q}{2}\right)/(1 - q). \quad (6.157)$$

Таким образом, для величины τ_0 (см. (6.150) и (6.151)) в предельных случаях сильного и слабого поглощений возбуждающей радиации действительно получаются соотношения (6.148) и (6.149). Найдем теперь соответствующие значения величины τ_0 .

Величина $\omega(\infty)$, фигурирующая в соотношениях (6.152) и (6.153), посредством аналогичной процедуры может быть найдена из уравнения (6.140). Элементарные выкладки, на которых мы здесь не будем останавливаться, приводят к следующему соотношению:

$$\omega(\infty) = 1 + \frac{q}{(1-q)^2} \left(1 - \frac{5q}{8}\right). \quad (6.158)$$

Поэтому, как это следует из (6.152), если учесть также (6.157), находим

$$\tau_0 = \begin{cases} 1/(1-q), & \gamma \ll 1, \\ \left(1 - \frac{q}{2}\right)/(1-q) + q^2/8(1-q)\left(1 - \frac{q}{2}\right), & \gamma \gg 1. \end{cases}$$

Следовательно, времена τ_0 и τ_0 совпадают при возбуждении кристалла слабопоглощающимся излучением, что свидетельствует в этом случае об экспоненциальном характере спада интенсивности люминесценции независимо от значения параметра q . При возбуждении же люминесценции сильнопоглощающимся излучением $\tau_0 \neq \tau_0$, что говорит о некоторой степени «неэкспоненциальности». Мера этой «неэкспоненциальности», которую можно приближенно характеризовать отношением $\Delta = (\tau_0 - \tau_0)/\tau_0$, максимальна при выполнении условия $\gamma \gg 1$. В этом случае она равна $\Delta = q^2/8(1-q/2)^2$, и, таким образом, возрастает с ростом q (при $q=0,72$ (антрацен) величина Δ составляет всего около 16%, если же $q \approx 1$, $\Delta \approx 0,5$).

**§ 8. Спектр и время затухания люминесценции
кристаллов конечной толщины.
Аннигиляция экситонов и роль реабсорбции**

Метод, аналогичный использованному в предыдущих параграфах, можно применить и для рассмотрения кристаллов конечной толщины [304]. В этом случае вместо (6.112) надо использовать функцию

$$R_0(\xi, \gamma) = \int_0^{z_0} e^{-\xi z} c_0(z, \gamma) dz. \quad (6.159)$$

Эта величина выражается через значения функции $c_0(z, \gamma)$ при $z=0$ и $z=z_0$ следующим образом:

$$R_0(\xi, \gamma) = \frac{c_0(0, \gamma) c_0(0, \xi) - c_0(z_0, \gamma) c_0(z_0, \xi)}{\xi + \gamma}, \quad (6.160)$$

где функции $\varphi(x) \equiv c_0(0, \gamma)$ и $\bar{\chi}(x) \equiv c_0(z_0, \gamma)$ удовлетворяют системе двух нелинейных уравнений

$$\begin{aligned} \varphi(x) &= 1 + x \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{1/b(\nu)} \frac{\varphi(x)\varphi(y) - \bar{\chi}(x)\bar{\chi}(y)}{x+y} dy, \\ \bar{\chi}(x) &= e^{-x_0/x} + x \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{1/b(\nu)} \frac{\varphi(x)\bar{\chi}(y) - \varphi(y)\bar{\chi}(x)}{y-x} dy. \end{aligned} \quad (6.161)$$

В q -приближении эти уравнения совпадают с полученными Чандрасекаром [302] при исследовании рассеяния света в планетарных атмосферах. Если безразмерная толщина кристалла $z_0 \rightarrow \infty$, то $\bar{\chi}(x) \rightarrow 0$. В этом случае уравнение для $\varphi(x)$ переходит в уравнение (6.116).

В нестационарном случае для определения τ_0 и τ_0 (см. (6.100) и (6.101)) аналогично предыдущему достаточно рассмотреть величины

$$R(\xi, \gamma) = \int_0^{z_0} e^{-\xi z} \bar{\varphi}(z, \gamma) dz, \quad (6.162)$$

$$T(\xi, \gamma) = \int_0^{z_0} e^{-\xi z} \bar{\psi}(z, \gamma) dz, \quad (6.163)$$

где функции $\bar{\varphi}(z, \gamma)$ и $\bar{\psi}(z, \gamma)$ определены соотношениями (6.122) и (6.123). Можно показать [304], что

$$\begin{aligned} R(\xi, \gamma) &= \frac{1}{\xi + \gamma} [\bar{\varphi}(0, \gamma) c_0(0, \xi) + \bar{\varphi}(0, \xi) c_0(0, \gamma) - \\ &\quad - \bar{\varphi}(z_0, \gamma) c_0(z_0, \xi) - \bar{\varphi}(z_0, \xi) c_0(z_0, \gamma)] - R_0(\xi, \gamma), \end{aligned} \quad (6.164)$$

$$T(\xi, \gamma) = \frac{1}{\xi + \gamma} [\tilde{\psi}(0, \gamma) c_0(0, \xi) + \tilde{\psi}(0, \xi) c_0(0, \gamma) - \\ - c_0(z_0, \gamma) \tilde{\psi}(z_0, \xi) - c_0(z_0, \xi) \tilde{\psi}(z_0, \gamma) + \tilde{\varphi}(0, \gamma) \tilde{\varphi}(0, \xi) - \\ - \tilde{\varphi}(z_0, \xi) \tilde{\varphi}(z_0, \gamma)] - R(\xi, \gamma) - R_0(\xi, \gamma). \quad (6.165)$$

Таким образом, величина $R(\xi, \gamma)$ определяется через значения функций $\tilde{\varphi}(0, \gamma) \equiv M(x)$ и $\tilde{\varphi}(z_0, \gamma) \equiv N(x)$, а величина $T(\xi, \gamma)$, кроме того, — через значения функций $\tilde{\psi}(0, \gamma) \equiv K(x)$ и $\tilde{\psi}(z_0, \gamma) \equiv L(x)$. Функции $M(x)$, $N(x)$, а также функции $K(x)$, $L(x)$ удовлетворяют попарно следующим системам линейных уравнений:

$$M(x) = 1 + x \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{1/b(\nu)} \left[\frac{\varphi(z) M(x) + \varphi(x) M(z)}{z+x} - \right. \\ \left. - \frac{\tilde{\chi}(x) N(z) + \tilde{\chi}(z) N(x)}{z+x} \right] dz, \quad (6.166a)$$

$$N(x) = e^{-z_0/x} + x \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{1/b(\nu)} \left[\frac{M(x) \tilde{\chi}(z) - \tilde{\chi}(x) M(z)}{z-x} + \right. \\ \left. + \frac{\varphi(x) N(z) - N(x) \varphi(z)}{z-x} \right] dz, \quad (6.166б)$$

$$K(x) = 1 + x \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{1/b(\nu)} \left[\frac{M(x) M(z) + N(x) N(z)}{z+x} + \right. \\ \left. + \frac{\varphi(x) K(z) + \varphi(z) K(x)}{x+z} - \frac{\tilde{\chi}(x) L(z) + \tilde{\chi}(z) L(x)}{z+x} \right] dz, \quad (6.167a)$$

$$L(x) = e^{-z_0/x} + x \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{1/b(\nu)} \left[\frac{M(x) N(z) - M(z) N(x)}{z-x} + \right. \\ \left. + \frac{\varphi(x) L(z) - \varphi(z) L(x)}{z-x} - \frac{\tilde{\chi}(x) K(z) - \tilde{\chi}(z) K(x)}{z-x} \right] dz. \quad (6.167б)$$

При $z_0 \rightarrow \infty$ функции $N(x)$ и $L(x) \rightarrow 0$. При этом $M(x) \rightarrow \chi(x)$, а $K(x) \rightarrow \varphi(x)\omega(x)$ (см. предыдущий параграф).

В q -приближении результаты численного расчета функций $\varphi(x)$, $\tilde{\chi}(x)$, $M(x)$, $N(x)$, $K(x)$ и $L(x)$ для значений $q=0,5$, $0,8$ и $0,9$ при различных z_0 приведены в работе [304]. Там же вычислены времена затухания. Если же величина $q < 0,4$, то эти функции можно найти из уравнений (6.166) и (6.167) методом последовательных приближений в виде разложений по степеням q .

А. М. Самсон [310] предложил весьма эффективный метод нахождения приближенных аналитических выражений для функций $\varphi(x)$ и $\tilde{\chi}(x)$. В основе этого метода, развитого для уравнений в q -приближении, лежит то обстоятельство, что подынтегральные выражения в (6.161) являются медленно изменяющимися функ-

циями y . Поэтому приближенно эти выражения можно вынести за знак интеграла в некоторой средней точке, выбор которой в значительной степени произволен. В работе [310] было показано, что если в качестве такой точки взять $y=1/2$, то отличие получаемых решений для φ и $\tilde{\chi}$ от точных составляет 2—3%. Проведя эту процедуру для уравнений (6.161), взятых в q -приближении, получаем

$$\varphi(x) = 1 + \frac{qx}{2x+1} \left[\varphi\left(\frac{1}{2}\right) - \tilde{\chi}(x) \tilde{\chi}\left(\frac{1}{2}\right) \right], \quad (6.168a)$$

$$\tilde{\chi}(x) = e^{-x_0/x} + \frac{q(x)}{2x-1} \left[\varphi\left(\frac{1}{2}\right) \tilde{\chi}(x) - \varphi(x) \tilde{\chi}\left(\frac{1}{2}\right) \right]. \quad (6.168б)$$

Разрешая эту систему уравнений относительно функций $\varphi(x)$ и $\tilde{\chi}(x)$, находим

$$\varphi(x) = \frac{1 - \frac{qx}{2x-1} \varphi\left(\frac{1}{2}\right) - \frac{qx}{2x+1} \tilde{\chi}\left(\frac{1}{2}\right) e^{-x_0/x}}{4(1-q)x^2 - 1} (4x^2 - 1). \quad (6.169)$$

Поскольку функция $\varphi(x)$ конечна при всех x , из (6.169) следует, что при $x=x_0 \equiv 1/2(1-q)^{-1/2}$ должен обращаться в нуль не только знаменатель, но и числитель. Отсюда следует, что

$$1 - \frac{qx_0}{2x_0-1} \varphi\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{qx_0}{2x_0+1} \tilde{\chi}\left(\frac{1}{2}\right) e^{-x_0/x_0}. \quad (6.170)$$

Второе уравнение, связывающее $\varphi(1/2)$ и $\tilde{\chi}(1/2)$, можно получить, положив в правой части уравнения (6.168a) $x=1/2$. Используя это уравнение, а также (6.170), получаем

$$\begin{aligned} \varphi\left(\frac{1}{2}\right) &= 4x_0 \frac{(2x_0+1) - (2x_0-1) e^{-2x_0/x_0}}{(2x_0+1)^2 - (2x_0-1)^2 e^{-2x_0/x_0}}, \\ \tilde{\chi}\left(\frac{1}{2}\right) &= \frac{8x_0 e^{-x_0/x_0}}{(2x_0+1)^2 - (2x_0-1)^2 e^{-2x_0/x_0}}. \end{aligned} \quad (6.171)$$

Выражения (6.171) совместно с (6.168) полностью в рассматриваемом приближении определяют функции $\varphi(x)$ и $\tilde{\chi}(x)$.

Ю. В. Конобеев [316] применил этот подход также для нахождения функций $M(x)$ и $N(x)$ и, таким образом, вычислил приближенно зависимость среднего «экспоненциального» времени затухания люминесценции от величины q и толщины кристалла.

На основе соотношений (6.133), (6.160) и (6.164) находим, что в той области частот, где поглощением света люминесценции можно пренебречь,

$$\tau_p = \frac{R(\gamma, 0)}{R_0(\gamma, 0)} = \frac{M(x) - N(x)}{\varphi(x) - \tilde{\chi}(x)} + \frac{M(\infty)}{\varphi(\infty)} - 1.$$

Используя это соотношение, Ю. В. Конобеев в [316] для величины τ_0 при $\gamma \gg 1$ получил явную зависимость $\tau_0 = \tau_0(\gamma)$:

$$\tau_0(\gamma) = \frac{1 - \frac{q}{2}}{1 - q} - 2qx_0^2 \frac{x_0(2x_0 + 1)^2 - (2x_0 - 1)^2 [z_0(2x_0 + 1) + 1]}{x_0(2x_0 + 1)^2 - (2x_0 - 1)^2 [z_0(2x_0 + 1) - 1]} e^{-x_0/x_0}. \quad (6.172)$$

Во многих экспериментальных исследованиях для возбуждения люминесценции используется свет, коэффициент поглощения которого намного превосходит коэффициент поглощения наиболее реабсорбируемого света. Поэтому мы здесь и ограничимся лишь формулой (6.172) для τ_0 при $\gamma \gg 1$, хотя формула и для более общего случая может быть получена аналогично.

В заключение отметим также работы Б. И. Степанова и А. М. Самсона [308, 309], в которых получен ряд удобных формул для времени затухания люминесценции при импульсном возбуждении, при наблюдении на просвет и т. д. В этих работах развивался также метод, основанный на учете различных порядков излучения (т. е. метод последовательных приближений), который достаточно эффективен лишь при малых q . Результаты этих исследований читатель может найти в обзоре А. М. Самсона [307], в котором приведена также соответствующая более подробная библиография.

Бимолекулярная аннигиляция экситонов и роль реабсорбции люминесценции. В гл. V, § 8 уже шла речь о различных процессах, которые оказываются возможными при экситон-экситонных столкновениях. Частота этих столкновений пропорциональна квадрату концентрации экситонов и, следовательно, должна быть особенно чувствительной к их распределению по глубине образца. Так как при этом идет речь о высоких концентрациях экситонов, ее определение требует, вообще говоря, решения уравнения (6.105).

Знание распределения экситонов в образце в любой момент времени позволяет определить экспериментально измеряемые величины — квантовый выход люминесценции B и время ее затухания τ . Можно показать (см., например, [317]), что имеет место соотношение

$$\tau/\tau_0 = B/B_0, \quad (6.173)$$

где B_0 и τ_0 — указанные выше величины при малых интенсивностях возбуждающего света, когда в (6.105) можно положить $A=0$. Поэтому в дальнейшем сосредоточим внимание на вычислении отношения B/B_0 как функции параметра A или, что то же (см. (6.105a)), как функции интенсивности накачки.

Так как в определение параметра A входит константа бимолекулярного тушения γ , наличие теоретической зависимости отно-

пения B/B_0 от A при известном значении J_0 позволяет определить и численное значение величины γ .

Имея в виду процесс синглет-синглетной аннигиляции, будем, кроме того, считать, что спектр люминесценции кристалла отвечает в основном его области прозрачности. В этом случае интенсивность свечения пропорциональна интегралу от концентрации экситонов, взятому по всей глубине кристалла (кристалл предполагаем имеющим форму плоскопараллельной пластинки толщины d). Если не принимать во внимание ни диффузию экситонов, ни реабсорбцию люминесценции, то в стационарном случае решение уравнения (6.105) имеет вид

Для достаточно толстого кристалла

$$c(x) = \frac{1}{2A} (\sqrt{1 + 4Ae^{-kx}} - 1).$$

Для достаточно толстого кристалла

$$B \sim \int_0^{\infty} c(x) dx$$

Рис. 6.3. Зависимость относительного выхода люминесценции от интенсивности возбуждения. $d, \text{мк}$: 1 — 50, 2 — 10, 3 — без учета реабсорбции света люминесценции в толстом кристалле.

и для отношения B/B_0 получаем (см. также [318])

$$\frac{B}{B_0} = \frac{1}{A} \left(\sqrt{1 + 4A} - 1 - \ln \frac{\sqrt{1 + 4A} + 1}{2} \right). \quad (6.174)$$

Для того чтобы проиллюстрировать роль реабсорбции, в (6.105) не будем принимать во внимание диффузию экситонов, а также отражение света люминесценции от границ кристалла. В этом случае безразмерная концентрация экситонов $c(x, \tau)$ (см. (6.102)) удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = e^{-kx} - c(x, \tau) - Ac^2(x, \tau) +$$

$$+ \int_0^{\infty} a(\nu) k(\nu) d\nu \int_0^{z_0} E_1(k(\nu) |x - x_1|) c(x, \tau) dx_1 = 0. \quad (6.175)$$

Если $z_0 \gg 1$, то в условиях сильной реабсорбции, какая имеет место, например, для антрацена, диффузия экситонов может не приниматься во внимание лишь в том случае, когда безразмерный

параметр $\lambda^2 = (Lk_0)^2$ ($L = \sqrt{D\tau}$ — длина диффузионного смещения экситона) мал по сравнению с единицей (для антрацена $Lk_0 \approx 10^{-2}$), а тушение экситонов на поверхности кристалла невелико. В дальнейшем указанные условия будем считать выполненными.

Зависимость B/B_0 от A при учете реабсорбции света в кристалле была вычислена в работе [317] для кристалла антрацена, где были использованы спектры поглощения и люминесценции, приведенные в гл. VII. Функция $s(x, 0)$, удовлетворяющая уравнению (6.175), вычислялась численно методом итераций, причем в качестве возмущения рассматривался в (6.175) интегральный член. Результаты расчета зависимости B/B_0 от A при $k = 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ приведены на рис. 6.3 (кривые 1 и 2). Там же пунктиром приведена зависимость (6.174). Сравнение кривых показывает, что учет реабсорбции весьма существен при нахождении величины γ .

В частности, в [318] для антрацена было найдено, что $B/B_0 = 0,4$ при $J_0 = 5 \cdot 10^{19} \text{ квантов см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ и $d = 50 \text{ мк}$. Указанному значению B/B_0 при $d = 50 \text{ мк}$ соответствует (см. рис. 6.3) $A \approx 3$. Так как в антраcene $1/P_0 \approx 10^{-8} \text{ сек}$, этому значению $A = \gamma k J_0 / P_0^2$ отвечает $\gamma \approx 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$. Если же не учитывать реабсорбцию, то, как это видно из рис. 6.3, получаем для γ значение, в три-четыре раза большее правильного.

В изложенной выше теории реабсорбции фактически предполагалось, что поляритонные эффекты, обсуждавшиеся в § 11, гл. IV, несущественны. Это допущение обосновано для окрестностей экситонных переходов с малой силой осциллятора, либо же при высоких температурах, когда $k_T \gg k_0$. Если эти условия не имеют места, то необходимо использовать уравнения Больцмана для поляритонов (речь идет о слабой экситон-фононной связи), принимая во внимание не только межзонные переходы, вызываемые поляритон-фононными неупругими процессами, но также возможность взаимных превращений поляритонов для одного и того же значения $E = \hbar\omega$ при отражении их от границ кристаллов. В этих же условиях важен учет поверхностных поляритонов.

Указанные факторы усложняют математическую структуру теории экситонной люминесценции, хотя и делают ее более интересной. Развитие этой теории в течение ближайших лет пойдет, скорее всего, именно в этом направлении.

Г л а в а VII

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ
ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ
ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ**

§ 1. Введение. Кооперативная люминесценция

К настоящему времени опубликовано большое количество экспериментальных исследований переноса энергии электронного возбуждения в кристаллах (обзор этих работ см. в [319—329]). Интенсивно развиваются также исследования переноса в биологически важных веществах и структурах (см. [330]).

Объем полученной при этом информации огромен. Возможности ее анализа, однако, весьма ограничены, ибо сравнительно немногие результаты экспериментов получены в условиях, допускающих более или менее убедительное их сопоставление с результатами теории.

В связи с этим ниже будут указаны лишь основные направления ведущихся ныне экспериментальных исследований переноса энергии в кристаллах, а также основные экспериментальные методы, которые при этом используются. В то же время более подробно и полно будут обсуждаться те имеющие принципиальное значение экспериментальные результаты, которые оказываются важными для оценки относительной роли различных механизмов переноса энергии (лучистый перенос, перенос энергии экситонами и т. д.), для суждений об условиях реализации когерентных и некогерентных экситонов, для исследования механизмов взаимодействия экситонов с примесями и дефектами решетки, а также для изучения экситон-экситонных столкновений и вообще свойств экситонов при их высоких концентрациях. Большинство из упомянутых выше экспериментов выполнено на молекулярных кристаллах, являющихся весьма удобными модельными системами. Однако в связи с поисками новых лазерных материалов в последние годы интенсивно развиваются также исследования переноса

энергии в примесных неорганических кристаллах, особенно в кристаллах, активированных редкоземельными ионами. В этих кристаллах В. В. Овсянкин и П. П. Феофилов [331] впервые наблюдали процессы кооперативной люминесценции, обусловленной кумуляцией энергии нескольких примесных редкоземельных ионов на одном из них.

Теория кооперативной люминесценции развивалась в работах Тулуба и Патцера [332], Ю. А. Ивлиева [333], Миякавы и Декстера [334], а также В. Б. Кирия и В. Л. Шехтмана [335]. В частности, в работе [334] была развита теория передачи энергии возбуждения пары идентичных ионов третьему иону другого сорта *). Обычно такие процессы характеризуются большим дефектом резонанса, в связи с чем в [334] были учтены многофононные процессы.

В отличие от молекулярных кристаллов, где наибольший интерес представляют исследования экситонного механизма переноса энергии, в лазерных кристаллах, таких как рубин, YAG-Nd^{3+} и других, основное внимание уделяется обычно изучению особенностей резонансного переноса энергии в неупорядоченной системе примесных редкоземельных ионов. Возникающие при этом вопросы уже обсуждались в гл. I, II, а также в гл. IV, V. Отсылая читателя за дальнейшими подробностями к цитированным выше теоретическим и экспериментальным исследованиям, сосредоточимся ниже только на исследованиях экситонного механизма переноса.

В этих исследованиях в настоящее время можно выделить следующие направления:

I. Исследования лучистого переноса энергии (процессы: экситон \rightarrow фотон \rightarrow экситон). В этих исследованиях определяется время жизни фотона в среде в зависимости от его энергии, а также от размеров и формы кристалла. Основной экспериментальный метод — изучение кинетики спада флуоресценции при различных способах ее возбуждения.

II. Исследования подвижности экситонов. Цель этих исследований — нахождение величины коэффициента диффузии экситона D , а также определение вида ее температурной зависимости.

В настоящее время имеется много разнообразных методов определения величины D (см. § 3). По температурной зависимости D можно судить о когерентном или некогерентном характере движения экситона (см. гл. V).

III. Исследования физических процессов, возникающих при взаимодействии экситонов с примесными молекулами. Основная

*) Как показано в [432], иногда могут быть существенными, идущие в одном акте, процесс поглощения фотона некоторым ионом и передача ему же энергии от ранее возбужденного соседнего иона (см. также [441]).

цель этих исследований — определение сечения захвата экситона примесью (или же ее эффективного радиуса захвата R ; см. гл. VI) и его температурной зависимости. Основным экспериментальным методом — изучение сенсibilизированной люминесценции.

IV. Исследования экситон-экситонных столкновений. В этих исследованиях определяются различные константы экситон-экситонной аннигиляции (синглет+синглет, синглет+триплет и т. д.). Более подробно о полученных при этом результатах см. § 3.

V. Коллективные свойства экситонов. Эти исследования находятся еще только в начальной стадии своего развития. В результате этих исследований должны быть выяснены возможности образования френкелевских биэкситонов, а также возможности наблюдения фазовых переходов в системе экситонов (экситонные капли, бозе-эйнштейновская конденсация экситонов, структурные фазовые переходы в кристаллах с высокой концентрацией экситонов, лазерные эффекты и т. д.). Некоторые из затронутых вопросов обсуждаются в [117], гл. X. В последние годы попытки экспериментального исследования этих явлений были предприняты в работах [336—338, 408] (см. также теоретическую работу [409]).

§ 2. Лучистый перенос энергии. Сравнение с теорией реабсорбции

При наличии перекрытия спектров испускания и поглощения излучательный механизм переноса существенно влияет на характеристики люминесценции и, в частности, значительно увеличивает время жизни фотона в кристалле.

Для того чтобы сравнить результаты теории реабсорбции люминесценции, изложенной в гл. VI, с результатами эксперимента, необходимо знать такие спектральные характеристики, как «молекулярный» спектр свечения $\rho(\nu)$, коэффициент поглощения возбуждающего света $k(\nu)$ и квантовый выход люминесценции $\eta(\nu)$ при возбуждении светом частоты ν . Величины $\rho(\nu)$ и $\eta(\nu)$ должны быть независимо определены в опытах с очень тонкими кристаллами, когда реабсорбция несущественна.

Перечисленные характеристики для антрацена при комнатной температуре были измерены в [339]. На рис. 7.1 по данным [339] приведены 1 — спектр люминесценции очень тонкого кристалла (практически без реабсорбции), 2 — спектр поглощения $k(\lambda)$ и 3 — спектр выхода. Расчет по формуле (6.119) с использованием этих данных приводит к значению $q=0,72$. Время затухания люминесценции для антрацена было измерено Райтом [340]. При освещении светом в области сильного поглощения (3000—3900 Å) для толстого кристалла он нашел, что время затухания люминесценции $\tau_{\text{крит}} = \tau/P = (18,0 \pm 0,5) \times 10^{-9}$ сек. С другой стороны, по измерениям Райта, время затухания люминесценции в условиях,

когда реабсорбция несущественна (тонкие пленки), составляет $t_{\text{мол}} = 1/P_0 = (6,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$ сек. Таким образом, отношение $t_{\text{крист}}/t_{\text{мол}} = \tau_0 = 2,8 \pm 0,1$.

Из рис. 7.1 следует, что в области сильной реабсорбции $k = k_0 = 0,5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$. В то же время в интервале длин волн $3000 \text{ \AA} < \lambda < 3900 \text{ \AA}$ величина коэффициента поглощения $k \geq 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, в рассматриваемом интервале длин волн величина $\gamma = k/k_0$ равна примерно 10. Используя данные, представленные в таблице 6.9, находим, что при $x = 1/\gamma = 0,1$ и $q = 0,72$ значение

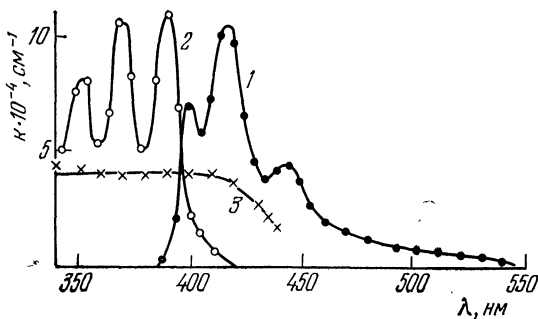


Рис. 7.1. Спектры кристаллического антрацена по данным [339].

τ_0 (т. е. время затухания люминесценции кристалла в единицах $t_{\text{мол}} = 1/P_0$) равно $\tau_0 \approx 2,8$ в хорошем согласии с результатом эксперимента.

Выше речь шла о времени затухания τ_0 для длинноволновой области спектра, где поглощением света флуоресценции можно пренебречь (6.144). Если, однако, воспользоваться более общим соотношением (6.143), то можно также проследить и зависимость времени τ_0 от частоты излучения ν . Из (6.143) следует, что для той области флуоресценции, где

$$b(\nu) \equiv k(\nu)/k_0 \gg 1, \quad \tau(\nu) \approx \omega(1/\gamma)^{\theta} (1/\gamma),$$

так что при $\gamma = k/k_0 \gg 1$ (напоминаем, что здесь k — коэффициент поглощения возбуждающего света), $\tau_0(\nu) \approx \omega(0)/\theta(0) = 1$. Из приведенных оценок, таким образом, следует, что по мере увеличения частоты флуоресценции, т. е. при переходе от области спектра, где поглощение флуоресценции слабо, к той его области, где это поглощение является сильным, время затухания флуоресценции должно упасть примерно в 2,8 раза.

Это заключение довольно хорошо соответствует результатам измерений Гаммилля и Пауэлла [341] (рис. 7.2; см. также [342]): $\tau_{\text{max}}/\tau_{\text{min}} \approx 22/8 \approx 2,75$.

Сравнение теории с экспериментом для того случая, когда необходимо учитывать конечность толщины кристалла, проведено Ю. В. Конобеевым [316]. Используя полученное им соотношение (6.172), которое при $z_0 \rightarrow 0$ дает $\tau_0 = 1$, а при $z_0 \rightarrow \infty$ переходит в соотношение (6.148), Ю. В. Конобеев показал, что эксперименты Кареха и Вольфа [343] по измерению времени затухания люминесценции нафталина в зависимости от толщины кристалла с большой точностью описываются формулой (6.172), если $q \approx 0,73$. Это значение не произвольно. Оно получается, если воспользоваться таблицей 6.9 и экспериментальными значениями Кареха и Вольфа (рис. 7.3), в соответствии с которыми время затухания люминесценции, вызванной интенсивно поглощающимся в нафталине светом ($k/k_0 \approx 10$), для очень тонких кристаллов равно $t_{\text{мол}} = 1/P_0 =$

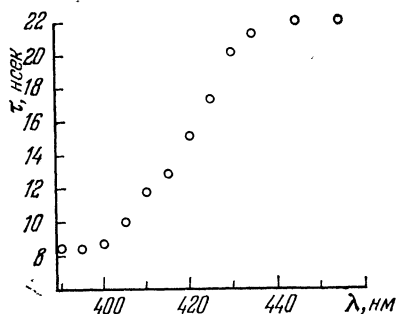


Рис. 7.2. Зависимость времени затухания флуоресценции антрацена от длины волны в спектре флуоресценции (возбуждение ультрафиолетовым светом) по [341].

$= 4 \cdot 10^{-8}$ сек, а для очень толстых $t_{\text{крист}} = 11,5 \cdot 10^{-8}$ сек, так что их отношение равно $\tau_0 = 11,5/4 \approx 2,9$. При указанном значении величины q наилучшее согласие с результатами эксперимента (отклонение порядка 1—2%) достигается, если коэффициент

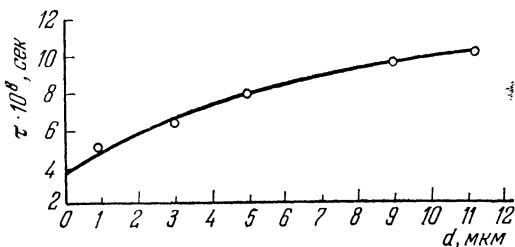


Рис. 7.3. Время затухания люминесценции нафталина τ в зависимости от толщины кристалла d . Кривая по формуле (6.172), точки — данные Кареха и Вольфа [343].

поглощения наиболее реабсорбируемого света, который определяет величину z_0 , фигурирующую в формуле (6.102), $z_0 = dk_0$, принять равным $k_0 = 3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, независимое измерение этой величины представляло бы интерес.

В связи с проблемой реабсорбции света в конденсированных средах, которая выше обсуждалась с использованием интеграль-

ных уравнений переноса излучения (гл. VI), обратим внимание на результаты полуэмпирического учета реабсорбции, проведенного Бирксом [344], а также Бирксом и Мауро [345]. В [344, 345] исходным является простейшее кинетическое уравнение для числа возбужденных молекул: $-\frac{dn}{dt} = (k_f + k_i)n$, где k_f и k_i — вероятность процесса излучения фотона и процесса тушения в единицу времени. Процессы перепоглощения света в [344, 345] принимаются во внимание посредством введения параметра a , $1 > a > 0$, в силу чего уравнение для числа возбужденных молекул принимает вид

$$-\frac{dn}{dt} = [(1-a)k_f + k_i]n.$$

Это уравнение для времени затухания флуоресценции t приводит к соотношению

$$t = \frac{1}{(1-a)k_f + k_i} = \frac{t_0}{1-aQ}, \quad (7.1)$$

где $t_0 = 1/(k_i + k_f)$ — время затухания флуоресценции в условиях, когда реабсорбция отсутствует, а $Q = k_f/(k_i + k_f)$ — квантовый выход флуоресценции.

В гл. VI было показано, что при однородном возбуждении соотношение (7.1) действительно следует из последовательной теории реабсорбции (см. (6.149)), при этом произведение aQ оказывается равным величине q , определяемой соотношением (6.119). В [344—346] величина q определяется методом «нормированных площадей спектров излучения». В спектре излучения всегда может быть указана некоторая длина волны λ_n , делящая спектр излучения на области сильной ($\lambda < \lambda_n$) и слабой ($\lambda > \lambda_n$) реабсорбции. В [344—346] предполагается, что величина a , фигурирующая в (7.1), может быть найдена с помощью соотношения $a = 1 - L/L'$, где L и L' , отвечающие области длин волн $\lambda > \lambda_n$, площади под нормированными к единице спектрами излучения, найденные для достаточно тонких

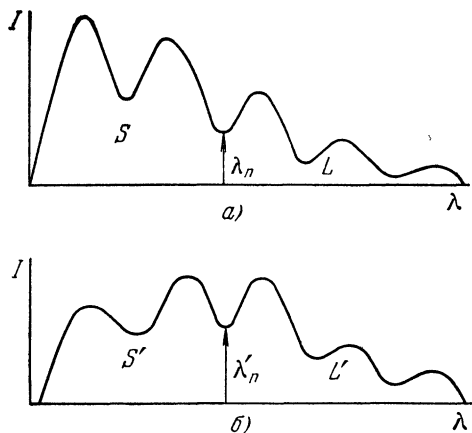


Рис. 7.4. Диаграмма, иллюстрирующая использование в [344—346] спектральных площадей для расчета эмпирического фактора реабсорбции a . Предполагается, что реабсорбция имеет место при $\lambda < \lambda_n$ и что $\lambda_n = \lambda_{n'}$. После нормировки $L + S = L' + S' = 1$, так что $a = 1 - L/L'$. а) Разбавленный раствор, реабсорбция отсутствует; б) кристалл.

(нет реабсорбции) и соответственно толстых образцов (реабсорбция есть). Процедура нахождения величины a указана также на рис. 7.4. В [346] было показано, что этот метод в ряде случаев оказывается успешным.

§ 3. Экспериментальные исследования диффузии экситонов в молекулярных кристаллах

Перейдем теперь к обсуждению результатов тех экспериментальных работ, в которых определялись кинетические параметры, характеризующие безызлучательный экситонный механизм переноса энергии электронного возбуждения в молекулярных кристаллах.

Первые четыре работы этого направления были опубликованы в 1956—1957 гг. Три из них, хотя и относились к кристаллу антрацена, были выполнены с помощью различных методик.

В работе [29] исследовалась сенсibilизированная люминесценция нафтацена (тетрацена), растворенного в кристалле антрацена. Яркая зеленая люминесценция нафтацена в антрацене неоднократно изучалась и ранее (например, [319]). Как впервые было показано в [347], очень незначительная примесь нафтацена (порядка 10^{-6} — 10^{-5} моль/моль) приводит к резкому уменьшению интенсивности люминесценции антрацена и к появлению сильной люминесценции нафтацена. При указанных концентрациях возбуждающий свет поглощается преимущественно в антрацене, что непосредственно приводит к заключению о переносе энергии возбуждения. Наблюдавшееся при этом уменьшение времени жизни возбужденного состояния молекул антрацена говорит о том, что этот перенос энергии возбуждения не сводится к поглощению света люминесценции антрацена нафтаценом, а является безызлучательным резонансным переносом.

В соответствии с (6.26), (6.35) при малых концентрациях примеси время жизни экситона в основном веществе $\tau = 1/P$ определяется соотношением

$$\tau/\tau_0 = 1 - 4\pi DRn\tau_0, \quad (7.2)$$

где $\tau_0 = 1/P_0$ — время жизни возбуждения при отсутствии примеси *). Величины τ и τ_0 определялись экспериментально. При этом для произведения DR было получено значение $DR = 0,7 \cdot 10^{-10}$ см³/сек.

Как уже подчеркивалось в § 2 гл. VI, соотношение (6.35), а значит, и (7.2) пригодны лишь в случае, когда длина свободного пробега экситона мала по сравнению с радиусом захвата R . Однако для того чтобы правильно оценить величину R , необходимо знать, какими экситонами осуществляется перенос энергии от

*) Из (6.26) и (6.35) следует, что $\tau/\tau_0 \equiv P_0/P = 1/(1 + 4\pi DRn\tau_0)$. Поэтому (7.2) справедливо лишь при $4\pi DRn\tau_0 \ll 1$.

основного вещества к примеси. Если, как это предполагалось в [29], перенос осуществляют некогерентные экситоны, то для них формула (7.2) обоснована, причем величину R при этом можно оценить, используя соотношение (2.52) или (6.60), т. е.

$$R = 0,676R_0^{3/2}/(Dt_0)^{1/4},$$

где R_0 — ферстеровский радиус (1.34).

Используя формулу Ферстера в [29], было найдено, что $R_0 = 32 \text{ \AA}$. Отсюда получается, что $\sqrt{Dt_0} = 230 \text{ \AA}$ и $D \approx 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек}^{-1}$. (В [29] принималось, что радиус захвата $R \sim 0,5R_0$, что дало несколько более низкие значения.)

В дальнейшем экспериментальный метод нахождения длины диффузионного смещения экситона, применявшийся в [29], использовался неоднократно [324]. Основная трудность, свойственная этому методу, связана с необходимостью использовать соотношение вида (7.2), устанавливающее связь между изменением времени затухания люминесценции τ и коэффициентом диффузии экситона D . В гл. VI подчеркивалось, что это соотношение отнюдь не является универсальным. Не говоря уже о том, что в этом соотношении не учтена реabsорбция света флуоресценции (для достаточно тонких образцов это обосновано), при записи соотношений вида (7.2) всегда приходится делать некоторые априорные допущения о механизме захвата экситона примесью, а также относительно соотношения между эффективным радиусом захвата и длиной свободного пробега экситона l (для некогерентных экситонов l порядка постоянной решетки; соотношение (7.2), как указывалось, обосновано, если $R \gg l$, иные ситуации обсуждались в гл. VI).

В указанном смысле менее уязвимым является метод нахождения коэффициента диффузии экситона, который был использован в работе [28]. В этой работе длина диффузионного смещения экситона определялась из сопоставления экспериментально найденных зависимостей квантовых выходов основного вещества (антрацена) и примеси (нафтацена) от коэффициента поглощения возбуждающего света с теоретическими зависимостями, полученными на основе уравнения диффузии (6.1). В результате такого сопоставления найдено, что длина диффузионного смещения экситона равна примерно $0,15 \text{ мк}$, что значительно больше значения, найденного в работе [29]. Правда, фактически путем указанной процедуры можно определить лишь безразмерную величину — произведение длины диффузионного смещения экситона на коэффициент поглощения света, а в работе [28] для этого коэффициента при оценке D было использовано, по-видимому, заниженное в два-три раза значение *). Тем не менее даже

*) На это обстоятельство обратил наше внимание А. Н. Файдыш.

исправленное значение длины диффузионного смещения остается бóльшим найденного в [29].

Оба описанных выше экспериментальных метода нахождения длины диффузионного смещения требуют знания не только таких величин, как коэффициент поглощения света, но и концентрации примеси. Третий метод — метод Симпсона [348] — является, пожалуй, наиболее прямым и точным, и мы его опишем поэтому более подробно.

Допустим (рис. 7.5), что не содержащий каких-либо приме-

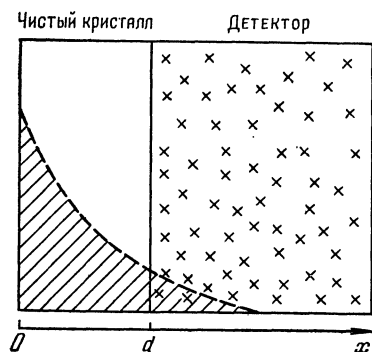


Рис. 7.5. Схема эксперимента для определения коэффициента диффузии по методу Симпсона [348]. Пунктирная кривая $I(x) = e^{-kx}$.

пластинки с толщиной d , вырезанной перпендикулярно оси x . Если на одну из поверхностей такого кристалла (например, на поверхность $x=d$) нанести слой детектора экситонов, например, кристалл антрацена с большой концентрацией люминесцирующей примеси — нафтацена, а вторую поверхность кристалла освещать светом, частота которого лежит в основной полосе поглощения кристалла антрацена, то в том случае, когда толщина кристалла d больше глубины проникновения возбуждающего люминесценцию света, по интенсивности характерного свечения детектора можно непосредственно судить о подвижности экситонов. Решая

уравнение диффузии (6.1) при граничных условиях

$$\left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=0} = 0, \quad c(x=d) = 0, \quad (7.3)$$

легко убедиться, что в стационарном случае ($\frac{dc}{dt} = 0$) поток экситонов на детектор

$$S = -D \left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=d} = \frac{Ik^2\lambda^2}{k^2\lambda^2 - 1} \left\{ \operatorname{sch} \frac{d}{\lambda} - e^{-kd} \left(1 + \frac{\operatorname{th} \frac{d}{\lambda}}{k\lambda} \right) \right\}. \quad (7.4)$$

Если каждый экситон, попавший в детектор, дает квант люминесценции нафтацена, то, сравнивая с формулой (7.4) экспериментальную зависимость интенсивности свечения нафтацена от толщины d , можно найти величину диффузионного смещения $\lambda = \sqrt{D/P_0}$. Полагая, что коэффициент поглощения света в основной полосе поглощения антрацена равен $k = 8,2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$, Симп-

сон для λ получил значение $\lambda=0,046$ мк, близкое к полученному в работе [28] *). В своей работе Симпсон использовал кристаллы, толщина которых d не превышала 0,6 мк. Поэтому реабсорбция света люминесценции антрацена в этих условиях вряд ли могла существенно повлиять на интенсивность переноса энергии от основного вещества к примеси. Принимая во внимание полученное Симпсоном значение λ , а также то, что время жизни экситона $1/P_0$ по уже упоминавшимся данным Райта равно $6 \cdot 10^{-9}$ сек, находим коэффициент диффузии экситона равным $D \approx 3,5 \times 10^{-3}$ см²/сек. При сравнении результатов Симпсона с результатами работы [28] следует иметь в виду, что в них при решении уравнения диффузии использовались различные граничные условия на освещенной поверхности кристалла.

Вид граничного условия зависит от состояния поверхности; условие полного отражения экситонов от границы кристалла, использованное Симпсоном, обосновано, если поверхность кристалла лишена загрязнений, а роль переходов объемных экситонов в поверхностные ничтожно мала. Сейчас трудно судить, насколько граничные условия в работах [28, 348] были выбраны верно. Отметим только, что, поскольку при $k=8,2 \cdot 10^3$ см⁻¹ большинство экситонов в кристалле образуется вблизи освещенной поверхности (на расстоянии порядка длины диффузионного смещения), вопрос этот весьма существен и требует специального рассмотрения.

В работе М. Д. Борисова и В. Н. Вишневого [353] была предпринята попытка определения длины диффузионного смещения экситона в нафталине по зависимости квантового выхода люминесценции примеси антрацена от коэффициента поглощения возбуждающего света. В этой работе предполагалось, что интенсивность примесной люминесценции уменьшалась с ростом коэффициента k из-за фотоокисления антрацена, имеющего место на поверхности кристалла. К сожалению, в этой работе использовались очень толстые кристаллы ($d=0,5$ см) и реабсорбция несколько увеличивала эффективность переноса. Кроме того, фотоокисление антрацена происходит и на некоторой глубине внутри кристалла, что не принималось во внимание. В результате найденное в работе [353] значение длины диффузионного смещения экситона оказалось весьма значительным: $\lambda=0,2-0,3$ мк.

Видоизменение метода Симпсона было предложено Ш. Д. Хан-Магометовой [349]. В этой работе вместо переноса к люминесцирующему детектору использовалось тушение экситонов на дефектах, созданных в тонком слое путем облучения электронами. Оценка диффузионной длины дала значение 0,13 мк, т. е. близкое к полученному в [28]. Такое же значение получено

*) Если учесть исправленное значение k .

методом Симпсона в работе М. В. Курика и Ю. П. Пирятинского [350]. В [350] было показано, что при 77 °К λ уменьшается до 0,09 мк. По-видимому, завышенное значение диффузионного смещения (0,85 мк) было получено Такахашии и Томура [351], которые исследовали время прохождения импульса в двуслойной системе Симпсона.

Таким образом, экспериментальные значения коэффициента диффузии синглетных экситонов в антрацене, полученные в перечисленных работах, довольно сильно различаются. Возможно, что это частично связано с экспериментальными трудностями этих измерений. Однако следует также иметь в виду, что, согласно [342, 352] (см. также § 4), диффузия экситонов в кристаллах антрацена сильно зависит от дефектов кристаллов, создающих мелкие ловушки экситонов. Поэтому возможно, что разброс результатов объясняется также различием исследованных образцов кристаллов*).

Галлус и Вольф [354], используя метод Симпсона, определили длину диффузионного смещения синглетных экситонов в кристалле фенантрена. Для того случая, когда на освещенной поверхности использовалось граничное условие $\left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=0} = 0$, было найдено значение $\lambda = 78 \pm 25 \text{ \AA}$. Если же использовалось граничное условие $c(0) = 0$, длина диффузионного смещения оказывалась равной $\lambda = 152 \pm 48 \text{ \AA}$. Вопрос о том, какое из этих двух граничных условий является более обоснованным в условиях их опытов, авторы работы [354] оставляют открытым.

Длина диффузионного смещения экситона может быть найдена также при изучении зависимости интенсивности металлического тушения экситонов от величины коэффициента поглощения возбуждающего света (эти эксперименты описаны в гл. VIII), а также при исследовании скорости бимолекулярного тушения экситонов. Ниже мы более подробно остановимся на результатах этих исследований, в частности, в связи с анализом температурных зависимостей коэффициента диффузии экситонов.

Ранее в гл. IV, V неоднократно подчеркивалось, что по виду температурной зависимости коэффициента диффузии экситона можно судить о характере его движения (является ли экситон когерентным или некогерентным и т. д.). В последние годы целый ряд интересных результатов в этой области был получен в работах японских [355—357] и советских [358] исследователей. Однако самые первые данные о температурной зависимости подвижности экситонов были получены Казасом и Цаланом [359], а также Хаммером и Вольфом [360]. В этих работах экспериментально

*) Оригинальный метод определения коэффициента диффузии триплетных экситонов использован в работе [232]. В соответствии с ее результатами в антрацене $D_T = 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$.

определялось в зависимости от температуры отношение интенсивности люминесценции примеси B_1 к интенсивности люминесценции основного вещества B_0 в кристаллах нафталина с примесью антрацена в условиях, когда возбуждающий люминесценцию свет поглощается только в основном веществе. В работе [359] концентрация примеси изменялась в широких пределах: от $n=4 \cdot 10^{-8} N_0$ до $n=4,8 \cdot 10^{-3} N_0$, где N_0 — число молекул основного вещества в единице объема. При этом было обнаружено,

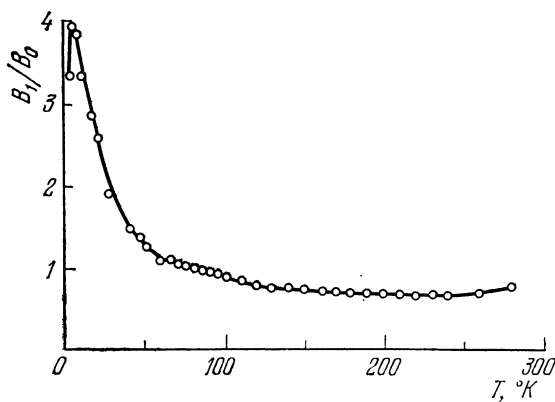


Рис. 7.6. Температурная зависимость скорости переноса энергии в нафталине [360].

что отношение интенсивностей B_1/B_0 в области высоких концентраций в интервале температур 125—300 °К практически не зависит от температуры, а при низкой концентрации $n=4 \cdot 10^{-8} N_0$ с ростом температуры в области низких T уменьшается в несколько раз.

При $n=4 \cdot 10^{-8} N_0$ среднее расстояние между молекулами примеси составляет примерно 300 постоянных решетки. Поскольку как эффективный радиус захвата экситона примесью, так и длина свободного пробега в нафталине в указанном интервале температур заведомо меньше расстояния между примесями, скорость захвата экситона действительно должна зависеть от его подвижности.

Еще более убедительное подтверждение этот вывод получил в работе Хаммера и Вольфа [360]. Эти авторы показали (рис. 7.6), что в интервале температур 6—100 °К отношение B_1/B_0 изменяется по закону $B_1/B_0 \sim 1/\sqrt{T}$, который соответствует зависимости от T коэффициента диффузии когерентных экситонов (см. гл. V, § 4).

В соответствии с (6.42а) отношение B_1/B_0 можно представить следующим образом:

$$\frac{B_1}{B_0} = \frac{\eta}{\eta_0} \frac{4\pi DR_n}{1 + \gamma l/R} \tau_0, \quad (7.5)$$

где $\tau_0 = (P_0 + P_T)^{-1}$ — время жизни экситона в основном веществе, а $\eta_0 = P_0/(P_0 + P_T)$ — «молекулярный» квантовый выход люминесценции в основном веществе в отсутствие примеси.

В интервале температур 6—100 °К, как это показывают независимые измерения, величины η , η_0 и t_0 изменяются очень слабо (на десятки процентов). Поэтому наблюдаемое изменение отношения B_1/B_0 в этом интервале температур может быть обусловлено только температурной зависимостью величин D , R и l .

Из результатов работы [360] можно сделать вывод о том, что в обсуждаемом интервале температур выполняется неравенство $l \leq R$. Действительно, если бы выполнялось неравенство $l > R$, то отношение $4\pi DR/(1 + \gamma l/R)$ было бы равно $v\pi R^2$, где v — средняя (тепловая) скорость экситона, т. е. вероятности захвата экситона примесью, найденной без учета эффекта «выедания» потока экситонов в окрестности примеси. При низких температурах эта вероятность должна слабо зависеть от температуры, поскольку при низких температурах захват экситона ловушкой сопровождается в основном не поглощением, а испусканием фононов. Кроме того, с повышением температуры эта вероятность должна возрастать*), тогда как экспериментально найденное отношение в этом случае падает.

Далее, на основании результатов работы В. Л. Броуде, Э. И. Рашбы и Е. Ф. Шеки [361] можно, по-видимому, сделать вывод о том, что минимум энергии в нижайшей синглетной экситонной зоне нафталина близок к точке $\mathbf{k}=0$. Тем не менее для суждений о том, в какой мере в указанном интервале температур имеет место найденный для этого случая закон $D \sim 1/\sqrt{T}$, необходимо также знать значение (фигурирующей в (5.29)) эффективной массы экситона.

Например, в кристалле антрацена для нижайшей экситонной зоны (давидовское расщепление $\Delta=250 \text{ см}^{-1}$) согласно [362] эффективная масса экситона m^* в ab плоскости имеет значение $m^*=4,2 m$ (для направления 010) и $m^*=7,8 m_0$ (для направления 100), m_0 — масса свободного электрона. В нафталине же величина давидовского расщепления $\Delta=150 \text{ см}^{-1}$, поэтому для оценок можно считать $m^* \approx 10 m_0$. В этом случае неравенство (5.29) выполняется практически во всем изученном в [360] интервале

*) Разность уровней примеси и основного вещества в рассматриваемом случае $\geq 0,5 \text{ эв}$. Поэтому антрацен в нафталине является глубокой ловушкой для экситонов.

температур, так что соотношение (5.31) можно считать имеющим место.

Итак, результаты экспериментов [360] свидетельствуют, по-видимому, о когерентном характере движения экситонов в нафталине в интервале температур 6—100 °К. При этом остается неясным вопрос о том, почему для длины свободного пробега l и радиуса ловушки R выполняется неравенство $l < R$. Для когерентных экситонов величина l много больше постоянной решетки. Поэтому неравенство $l < R$ свидетельствует о наличии какого-то механизма дальнего действия. Скорее всего этот механизм связан с наличием в области примеси не только глубокой, но и мелкой ловушки, отвечающей локальному состоянию экситона (см. гл. V, § 6). Возможно здесь играет какую-то роль создаваемая примесью деформация решетки. Не исключено и одновременное их влияние на скорость захвата экситона (о зависимости $D(T)$ в нафталине см. также [444]).

Отметим в этой связи, что в низкотемпературных спектрах примесных кристаллов такого рода состояния действительно наблюдаются. В [363, 364] локальные экситоны наблюдались, в частности, в кристаллах нафталина с примесями тионафта, индола и бензофурана. Глубина этих локальных состояний для отдельных примесей в зависимости от их расположения в ячейке, а также для различных примесных кластеров может изменяться в широких пределах от нескольких до десятков обратных сантиметров [365]. Более мелкие локальные экситоны могут играть роль ловушек при достаточно низких температурах. С повышением температуры в игру должны вступать все более глубокие ловушки, при этом эффективная величина R должна падать. Однако с повышением температуры падает также и длина свободного пробега l , так что неравенство $R > l$ может выполняться, вообще говоря, не только при низких, но и при «умеренно» высоких температурах (здесь мы говорим об области существования когерентных экситонов; неравенство $R > l$ может оказаться выполненным и для некогерентных экситонов, если только ферстеровский радиус $R_0 \approx R$ велик по сравнению с постоянной решетки, см. гл. VI).

Следует, однако, иметь в виду, что обсуждаемый механизм захвата экситона примесью, если он действительно реализуется, должен не только обеспечить достаточно большие эффективные значения $R > l$, но, в соответствии с экспериментальными данными, эти значения R не должны сколько-нибудь существенно изменяться в том интервале низких температур, где наблюдается зависимость $RD \sim 1/\sqrt{T}$. В связи с этим отметим, что интерпретация больших величин R и вообще механизма захвата могла бы кардинальным образом измениться, если бы было замечено влияние плотности дислокаций на скорость переноса

энергии экситонов к примеси. Такое наблюдение свидетельствовало бы о том, что захвату экситона примесью предшествует захват экситона дислокацией с последующим переносом его энергии к примеси вдоль дислокации. Ответить на возникающие в связи с этим вопросы могут только дальнейшие еще более тщательные экспериментальные исследования. При этом важно изучение влияния на перенос энергии распределений примесных кластеров по размерам, связь этих распределений с дислокационной структурой и многое другое.

Возвращаясь к обсуждению работы [360], отметим, что ее результаты, в соответствии со сказанным выше, делают также весьма актуальными не только качественные рассуждения о характере взаимодействия экситонов с примесями, но и количественные расчеты различных механизмов захвата. При этом может оказаться важным учет анизотропии экситонных зон, учет деформаций решетки, а также многие другие факторы*). Необходимость такого рода количественных расчетов подтверждается также и исследованиями температурной зависимости коэффициента диффузии экситонов, основанными на изучении скорости их бимолекулярной аннигиляции.

В гл. V уже были подчеркнуты те условия, при которых для скорости аннигиляции γ может быть использовано соотношение (5.88). Для некогерентных экситонов в синглет-синглетных и синглет-триплетных столкновениях может считаться справедливым соотношение (5.92), что, в соответствии с § 2 гл. VI (см. также (2.51)), приводит к $\gamma \sim D^{3/4}$. Так как для некогерентных экситонов имеет место формула Трлифая (5.15), то и для величины γ следует ожидать зависимости вида

$$\gamma = \gamma_0 e^{-\Delta E/kT}, \quad \Delta E = \frac{3}{4} \Delta E_a, \quad (7.6)$$

где ΔE_a — энергия активации диффузии экситона.

Для когерентных экситонов соотношение (5.92) уже не имеет места. В этом случае мы сталкиваемся с проблемами, аналогичными тем, которые возникают при анализе захвата когерентных экситонов глубокими ловушками. Одно из отличий состоит, в частности, в том, что в обсуждаемом случае вместо локальных экситонов при определенных условиях могут образовываться биэкситоны типа рассмотренных в гл. IV, § 6. Если такие состояния образуются и имеют энергию, меньшую энергии двух свободных экситонов, то фигурирующий в (5.88) радиус захвата должен быть связан с сечением связывания двух экситонов в биэкситон. Аналогия обсуждаемого процесса с процессом захвата примесью могла бы быть продолжена. Однако значительно боль-

*) В частности, при построении теории захвата может оказаться важным учет различного рода локальных или квазилокальных релаксационных процессов (о них см. [411]).

ший интерес здесь представляют сами эксперименты. В приводимой ниже таблице 7.1 содержатся результаты измерений температурной зависимости $\gamma(T)$, полученные японскими исследователями [355, 356]. Там же, в нижней стороне таблицы, указан результат Хаммера и Вольфа [360], полученный при изучении захвата экситонов в нафталине с примесью антрацена.

Таблица 7.1

Температурная зависимость скорости синглет-синглетной аннигиляции экситонов [355, 356]

Вещество	Зависимость
Антрацен	$1/\sqrt{T}$ (5—250 °К)
Нафталин	$1/\sqrt{T}$ (5—50 °К)
ТСNB	$\exp(-\Delta E/k_B T)$, $\Delta E \approx 160 \text{ см}^{-1}$ (120—300 °К)
Пирен	Константа (5—100 °К) $\exp(-\Delta E/k_B T)$, $\Delta E \approx 330 \text{ см}^{-1}$ (120—300 °К)
Нафталин [360]	$1/\sqrt{T}$ (6—100 °К)

Интересно, что в [366] при изучении захвата экситонов в пирене примесями в высокотемпературном интервале для отношения B_1/B_0 также была получена экспоненциальная зависимость с энергией активации $\Delta E \approx 440 \text{ см}^{-1}$. Так как в [355, 356] для $\gamma(T)$ в пирене получено значение энергии активации ΔE , равное $3/4$ от значения $\Delta E_a = 440 \text{ см}^{-1}$ (см. (7.6)), можно сделать заключение о том, что экспериментальные результаты для пирена (если, конечно, все они достаточно точны) свидетельствуют о наличии эффективного радиуса захвата экситона примесью — радиуса абсолютно черной сферы, практически не зависящего от скорости диффузии, и что энергия активации диффузии экситона $\Delta E_a = 440 \text{ см}^{-1}$.

Для того чтобы читатель имел возможность судить о разбросе экспериментальных значений $\gamma(T)$, приводим также рис. 7.7, заимствованный нами из [356].

Итак, в независимых экспериментах и при использовании совершенно различных методик в нафталине для скорости захвата экситона примесью [360] и скорости бимолекулярной аннигиляции [355, 356] в области низких температур получена одна и та же температурная зависимость, совпадающая с теоретически найденной зависимостью коэффициента диффузии $D = D(T)$. Это обстоятельство, по-видимому, свидетельствует

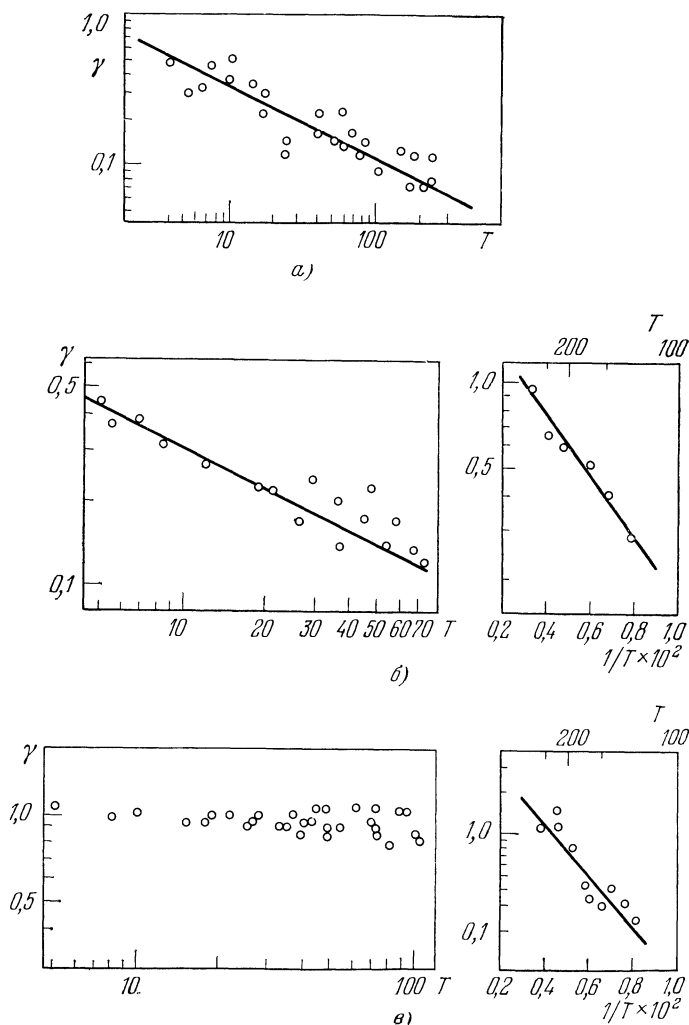


Рис. 7.7. Температурная зависимость константы бимолекулярного тушения по данным [356]. *a)* кристалл антрацена (дважды логарифмический масштаб, наклон прямой равен $-0,5$); *б)* кристалл нафталина TCNB (на левом рис. дважды логарифмический масштаб, наклон прямой равен $-0,5$, на правом рис. $\lg \gamma$ как функция $1/T$; *в)* кристалл пирена (масштаб такой же, как у соответствующих рис. 7,6; правому рис. отвечает энергия активации $\Delta E = 330 \text{ см}^{-1}$).

о независимости соответствующих радиусов захвата от температуры, причем аналогичная ситуация имеет место скорее всего и для антрацена, где, согласно [356], также $\gamma \sim 1/\sqrt{T}$.

Однако в области высоких температур (некогерентные экситоны) для бимолекулярной аннигиляции с ее большими значениями ферстеровского радиуса ситуация изменяется, о чем, по видимому, свидетельствует обсуждавшийся выше случай пирена с $\Delta E = 3/4 \Delta E_a$.

Экспериментальные исследования скорости бимолекулярного тушения в зависимости от различных факторов (структуры кристалла, примесей, температуры) имеют принципиальное значение и безусловно должны быть продолжены.

При очень высоких концентрациях экситонов, когда среднее расстояние между ними оказывается примерно равным радиусу бимолекулярного тушения R , диффузия экситонов должна стать незначительной (эта возможность подчеркнута в [367]). В этом случае бимолекулярное тушение может возрасти и, в частности, с этим явлением в [367] связывается ряд наблюдаемых особенностей зависимости скорости бимолекулярного тушения от интенсивности накачки. Согласно [367] эти явления в антрацене имеют место при $n \geq 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, так что из условия $4\pi R^3 n / 3 \approx 1$ определяется значение $R \leq 40 \text{ \AA}$, т. е. значение, близкое полученному Рахман и Ноксом [262] (см. гл. V, § 8).

В заключение отметим, что при обсуждении упомянутых выше экспериментальных данных о захвате экситонов примесями и о бимолекулярном тушении мы исходили из выражений для стационарных вероятностей захвата. Вопрос о применимости этих выражений при интерпретации тех или иных быстропротекающих процессов диффузии экситонов и их захвата ловушками возникал неоднократно. Однако только в последние годы развитие экспериментальных методов исследования кинетики свечения позволило по крайней мере для ряда кристаллов на этот вопрос ответить достаточно определенно. Полученные при этом результаты обсуждаются в следующем параграфе. В то же время аналогичная проблема для бимолекулярного тушения в экспериментальном плане совершенно не изучена (ее теоретический анализ только начинается, см. [271]).

§ 4. Исследования переноса энергии электронного возбуждения в кристаллах методами спектроскопии с временным разрешением

Начиная с 1969 г. Пауэлл с сотрудниками опубликовал результаты серии исследований [329, 368—370], в которых для ряда кристаллов использовался метод спектроскопии с временным разрешением (time resolved spectroscopy). В этих исследо-

ваниях прослеживалась во времени эволюция вызванного импульсным возбуждением свечения донора и акцептора, позволяющая установить зависимость от времени скорости переноса энергии от основного вещества к примеси. Так как различные механизмы переноса приводят, вообще говоря, к разным зависи-

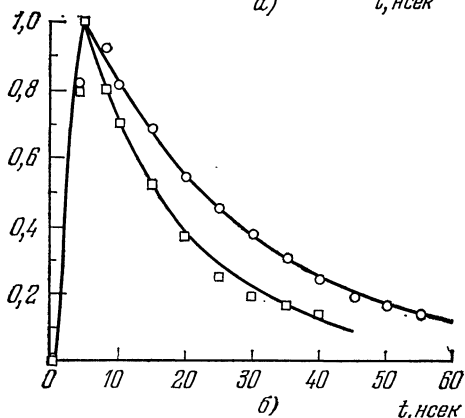
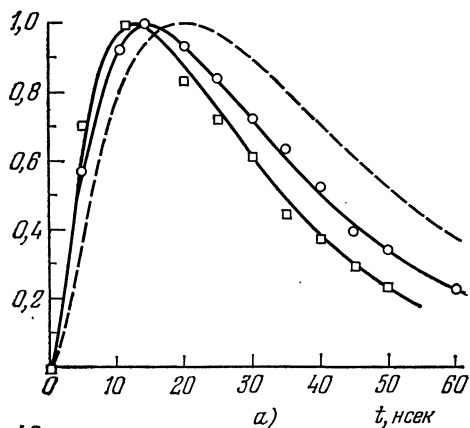


Рис. 7.8. Кинетические кривые по данным [369]. а) Для тетрацена; б) для антрацена. Пунктирной кривой отвечает теоретическая зависимость с $P_1 = \text{const}$. Концентрация тетрацена $\circ - 10^{-6}$, $\square - 12 \cdot 10^{-6}$ ([368]—[370]).

мостям скорости переноса энергии от времени, ее экспериментальное изучение весьма актуально.

Типичный пример кинетических кривых, показанный на рис. 7.8, отвечает кристаллу антрацена с примесью 10^{-6} тетрацена [369]. Для того, чтобы из такого рода кривых получить интересующую нас информацию о кинетике элементарных процессов, этим кривым следует дать интерпретацию с помощью кинетических уравнений, описывающих изменение во времени концентраций возбуждений донора c_1 и акцептора c_2 .

При однородном возбуждении и без учета бимолекулярного тушения эти уравнения линейны

$$\begin{aligned} \frac{dc_1}{dt} = G(t) - \frac{1}{\tau_S} c_1(t) - \\ - P_1(t) c_1(t) N_A, \end{aligned} \quad (7.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_2}{dt} = P_1(t) N_A c_1(t) - \\ - \frac{1}{\tau_A} c_2(t), \end{aligned}$$

где N_A — концентрация акцептора, τ_S — время жизни возбуждения в чистом кристалле, τ_A — время жизни акцептора в матрице, $P_1(t) N_A$ — скорость переноса энергии от донора (матрицы) к примеси, $G(t)$ — форма импульса накачки. В результате численных расчетов было показано, что полученные

в [329, 368—370] экспериментальные данные описываются решениями уравнений (7.7), если величину $P_1(t)$ считать равной

$$P_1(t) = (a + bt^{-1/2}), \quad (7.8)$$

где величины a и b являются постоянными (рис. 7.9 и 7.10).

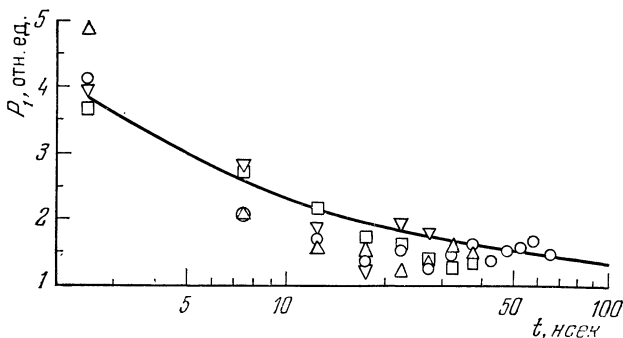


Рис. 7.9. Эмпирически найденная зависимость $P_1(t)$ для антрацена.

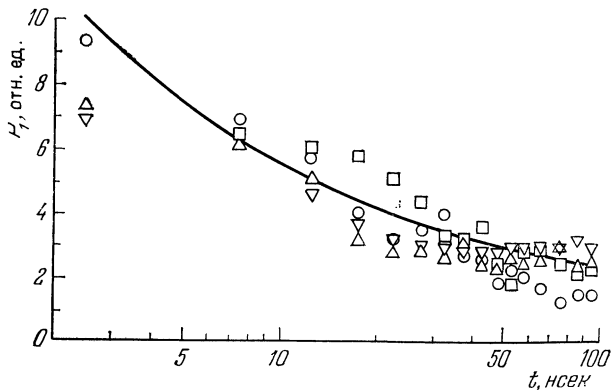


Рис. 7.10. Эмпирически найденная зависимость $P_1(t)$ для нафталина.

В приближении абсолютно черной сферы захвата величина $P_1(t)$ (см. гл. VI) определяется соотношением

$$P_1(t) = 4\pi DR \left(1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}} \right), \quad (7.9)$$

поэтому наблюдение нестационарной скорости захвата позволяет, вообще говоря, находить не только произведение DR (по зна-

чению фигурирующей в (7.8) величины a), но также сами значения *) R и D . Если же $D=0$ и действует механизм Ферстера, то $P_1(t) \sim 1/\sqrt{t}$ (см. (2.12)).

Для сравнения рассмотрим теперь, следуя [371], скорость переноса энергии от основного вещества к примеси, обусловленную реабсорбцией света флуоресценции. По аналогии с (6.94) имеет место следующее соотношение:

$$\left. \frac{\partial c_2}{\partial t} \right|_{\text{реабс}} = \frac{1}{4\pi} \int \rho(\nu) \beta_A(\nu) k_A(\nu) d\nu \int c_1(\mathbf{r}_1, t) \frac{e^{-k(\nu)|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|^2} d\nu_1, \quad (7.10)$$

где $k(\nu) = k_0(\nu) + k_A(\nu)$, $k_0(\nu)$ и $k_A(\nu)$ — коэффициенты поглощения света частоты ν молекулами основы и молекулами акцептора соответственно, $k_A(\nu) = k'_A(\nu) N_A$, $\beta_A^{(\nu)}$ — доля актов поглощения света частоты ν молекулой акцептора, в которых происходит ее электронное возбуждение, $\rho(\nu)$ — отнесенная к единице времени вероятность образования фотона люминесценции с частотой ν при гибели экситона.

Для оценки максимальной скорости излучательного переноса энергии к примеси будем считать величину $c_1(\mathbf{r}_1, t)$ слабо зависящей от \mathbf{r}_1 (однородная в пространстве накачка, толстые кристаллы). В этом случае

$$\left. \frac{\partial c_2}{\partial t} \right|_{\text{реабс}} = P' c_1(t) N_A, \quad (7.11)$$

где

$$P' = \int_0^\infty \rho(\nu) \beta_A(\nu) \frac{k'_A(\nu)}{k(\nu)} d\nu. \quad (7.12)$$

Так как

$$\rho(\nu) = P_0 E(\nu) = \frac{1}{\tau_0} E(\nu), \quad (7.13)$$

где $E(\nu)$ — нормированный к единице спектр излучения экситона, а $P_0 = 1/\tau_0$ — полная вероятность его гибели в кристалле без примесей,

$$P' = \frac{1}{\tau_0} \int_0^\infty E(\nu) \beta_A(\nu) \frac{k'_A(\nu)}{k(\nu)} d\nu. \quad (7.14)$$

Таким образом, при однородной в пространстве накачке лучистый перенос энергии к примеси приводит к не зависящей от времени

*) В цитированных работах для R были получены необычно большие значения (например, для тетрацена в антраcene $R = 108 \text{ \AA}$ и т. д.). Это вызвало бурную дискуссию (см. [426] и приведенную там литературу).

скорости переноса P' . Этот перенос может быть существен лишь в тех случаях, когда отношение $P'/P_1 \geq 1$, т. е. когда (см. (7.12))

$$\frac{1}{4\pi DR\tau_0} \int_0^{\infty} E(\nu) \beta_A(\nu) \frac{k'_A(\nu)}{k(\nu)} d\nu \geq 1. \quad (7.15)$$

В выражение (7.14) основной вклад вносит область частот ν , отвечающая максимальному перекрытию спектров $\rho(\nu)$ и $k_A(\nu)$. Поэтому соотношение (7.15), как и соотношения (7.12)—(7.14), справедливы лишь для кристаллов, толщина d которых в указанной области спектра удовлетворяет условию

$$dk(\nu) \geq 1. \quad (7.16)$$

С ростом концентрации примеси N_A величина $k(\nu)$ растет, при этом, как это видно из (7.14), роль лучистого переноса энергии к примеси падает (при очень малых N_A под интегралом в (7.14) можно считать $k(\nu) \approx k_0(\nu)$).

Учет не зависящей от времени скорости лучистого переноса изменяет смысл определяемой из экспериментальных данных величины a (см. (7.8)). При этом использование соотношения (7.9) приводит для эффективных значений R и D к меньшим значениям.

В тех случаях, когда функцию $c(r_1, t)$ нельзя в (7.10) считать не зависящей от r_1 , скорость захвата P' оказывается зависящей от t . В этом случае переопределяется смысл в (7.8) не только величины a , но и величины b (если, конечно, по-прежнему экспериментальные данные экстраполировать соотношением вида (7.8)). Характер зависимости $P'(t)$ должен при этом быть связанным с размерами и формой исследуемых кристаллов и не может быть изучен в общем виде.

Выше мы столь подробно обсуждали возможную роль лучистого переноса в связи с тем, что в работах [368—370] исследованные образцы были, по-видимому, довольно толстыми.

В то же время в работах [342, 352, 372] аналогичные измерения кинетики свечения основного вещества и примеси (антрацен, активированный тетраценом) были проведены также и на очень тонких кристаллах с толщиной $\sim 0,5$ мк и менее, полученных возгонкой (концентрации тетрацена 10^{-6} — 10^{-5} моль/моль). На одном и том же кристалле статистическим однофотонным методом (временное разрешение установки равно 0,2 нсек) измерялись кривые нарастания и затухания люминесценции в линиях, соответствующих излучению основного вещества и примеси. Измерения в [342, 352, 372] были проведены при комнатных температурах, когда экситоны в антраcene являются некогерентными (см. § 3), а также при низкой температуре ($T=4,2$ °К), когда экситоны когерентны. Обсудим сначала те результаты, которые были получены при комнатных температурах,

сделав предварительно несколько замечаний, касающихся методики обработки полученных в [342, 352, 372] результатов.

Если фигурирующая в (7.7) величина P_1 не зависит от времени, то при импульсном возбуждении основы (начальная концентрация $c(0) = c_0$) уравнения (7.7) имеют следующие решения:

$$c_1(t) = c_0 \exp[-(P_1 N_A + 1/\tau_S)t],$$

$$c_2(t) = \frac{P_1 c_0 N_A}{\frac{1}{\tau_A} - P_1 N_A - \frac{1}{\tau_S}} \left[\exp\left(-\frac{1}{\tau_A}t\right) - \exp\left(-\left(P_1 N_A + \frac{1}{\tau_S}\right)t\right) \right]. \quad (7.17)$$

Поэтому полученные в [342, 352, 372] экспериментальные кривые аппроксимировались сверткой экспонент с возбуждающим импульсом. При этом кривая высвечивания для тетрацена аппроксимировалась в соответствии с (7.17) разностью двух экспонент: $\exp(-t/\tau_2) - \exp(-t/\tau_1)$, где $\tau_1 = 1/(P_1 N_A + 1/\tau_S)$ — время жизни экситонов (т. е. время затухания люминесценции антрацена при данной концентрации тетрацена), а $\tau_2 \equiv \tau_A$ — время жизни возбуждения примеси. Успех такой аппроксимации зависит от того, можно ли в (7.9) ограничиться слагаемым, не зависящим от времени. Как видно из показанных на рис. 7.11 результатов сравнения экспериментальных кривых с расчетными, такая аппроксимация удается с хорошей точностью (только для тонких кристаллов). Это означает, что для антрацена с тетраценом в условиях, когда лучистый перенос энергии от основы к примеси не играет существенной роли, скорость переноса практически от времени не зависит*).

Обратимся теперь к обсуждению тех результатов работ [342, 352, 372], которые были получены при $T = 4,2$ °К. Сначала было показано, что в спектре люминесценции чистых кристаллов антрацена при низкой температуре проявляются два типа возбуждений с двумя различными временами жизни. Были обнаружены экситоны с временем жизни около 1 *нсек*, которые исчезают, переходя в возбуждения другого рода с временем жизни (при 4,2 °К) около 3,5 *нсек*. В связи с этими наблюдениями сразу же возникает вопрос о том, какова природа обнаруженных экситонных состояний и какие из этих состояний ответственны за перенос энергии к примеси.

Хотя впервые этот вопрос был поставлен уже давно [29], ответ на него получен лишь для немногих кристаллов. Ранее мы уже упоминали о работе [360], в которой для примеси антрацена в нафталине была получена в области низких температур (6—60 °К) зависимость $P_1(T) \sim 1/\sqrt{T}$. Это наблюдение доказывает, как уже отмечалось, что в указанной системе перенос к примеси

*) Этот результат эксперимента противоречит предложенному в [426] объяснению результатов работ [329].

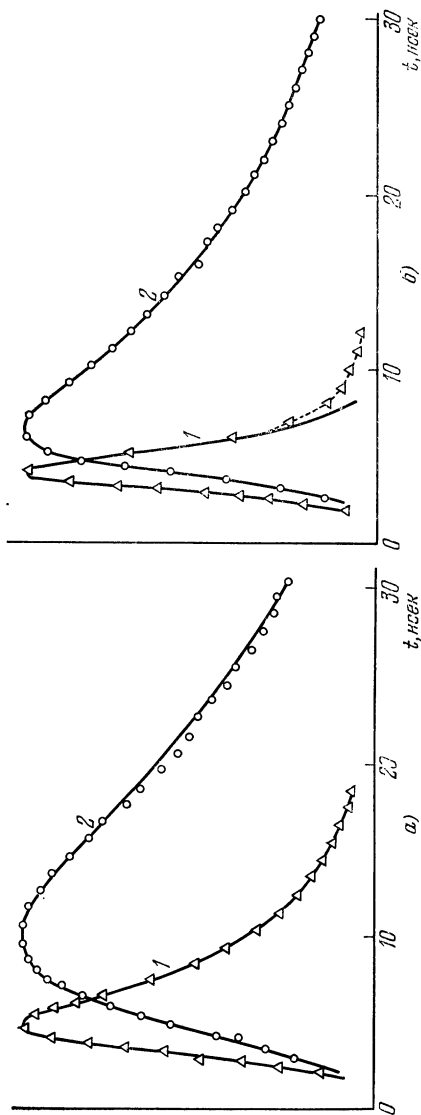


Рис. 7.11. Кинетические кривые люминесценции кристаллов антрацена с примесью тетрацена при комнатной температуре. а) Кристаллы с малым количеством мелких ловушек экситонов при $\tau_A=12$ нсек, $\tau_1=4,5$ нсек (концентрация тетрацена 10^{-6} г/г); б) кристаллы с большим числом ловушек при $\tau_A=12$ нсек, $\tau_1=1$ нсек (концентрация тетрацена 10^{-5} г/г). Кривые 1 — люминесценция антрацена, кривые 2 — люминесценция тетрацена. Сплошные кривые вычислены как свертки экспонент (7.17) с возбуждающим импульсом. Точки — эксперимент.

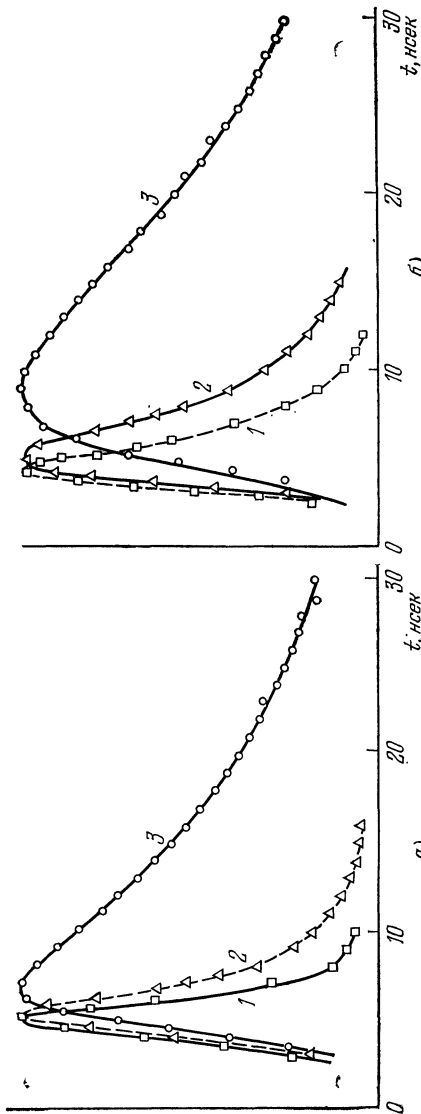


Рис. 7.12. Кинетические кривые люминесценции кристаллов антрацена с примесью тетраена при гелиевой температуре. *a)* Кристаллы с малым количеством мелких ловушек экзптонов при $\tau_A = 12$ нсек, $\tau_1' = 1$ нсек, $\tau_2' = 1,5$ нсек (концентрация тетраена 10^{-6} г/г); *б)* кристаллы с большим числом ловушек при $\tau_A = 12$ нсек, $\tau_1' = 1$ нсек, $\tau_2' = 4$ нсек (концентрация тетраена 10^{-5} г/г). Кривые 1, 2 — люминесценция антрацена, кривые 3 — люминесценция тетраена. Сплошные кривые вычислены как свертки экспонент (7.17) с возбуждающим импульсом.

осуществляют когерентные экситоны. Однако в антраcene, как это выяснилось в [342, 352, 372], ситуация оказалась в некотором смысле более сложной. При обработке кривых нарастания и затухания люминесценции примеси (тетрацена) в расчетную свертку подставлялась разность двух экспонент с $\tau_1 = \tau_1'$ или $\tau_1 = \tau_1''$, а также $\tau_2 = 12$ нсек, что соответствует времени жизни возбуждения тетрацена. Оказалось, что особенности кинетики свечения зависят от концентрации мелких ловушек экситонов (X-центров по Вольфу [324]) (рис. 7.12). В тех случаях, когда их концентрация мала (кристаллы I типа), когерентные экситоны практически не захватываются X-центрами, и они в этих условиях оказываются ответственными за перенос энергии тетрацену (эксперименту отвечает $\tau_1 = \tau_1'$; при этом перенос энергии к примеси относительно слабо зависит от температуры). Если же концентрация X-центров велика (кристаллы II типа), когерентные экситоны захватываются этими ловушками. В этом случае эксперименту отвечает $\tau_1 = \tau_1''$, что свидетельствует о переносе энергии к тетрацену от экситонов, локализованных на X-центрах (от локальных экситонов).

В этом случае с ростом температуры наблюдается сильное возрастание эффективности переноса энергии к примеси. Это обстоятельство свидетельствует, по-видимому, о том, что в процессе переноса локализованный на X-центре экситон «высвобождается» и уже как свободный и когерентный диффундирует к молекулам тетрацена. В связи с затронутыми выше вопросами большой интерес представляет работа [439]. В ней изучена кинетика переноса энергии экситонами в кристаллах тетрацена с примесью пентацена. Использование пикосекундных импульсов накачки позволило, как и в [342, 352, 372] для антрацена, сделать вывод о независимости от времени скоростей передачи энергии примеси. Дальнейшие исследования возникающих при этом вопросов представляют большой интерес.

Глава VIII

МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ ТУШЕНИЕ ЭКСИТОНОВ. ЭКСИТОННЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ И ЭКСИТОННЫЕ РЕАКЦИИ НА ГРАНИЦЕ С МЕТАЛЛОМ

§ 1. Введение. Перенос энергии электронного возбуждения к поверхности

Выше при обсуждении особенностей переноса энергии экситонами наличие границы кристалла было учтено лишь однажды, а именно в гл. VI, при формулировке граничных условий для концентрации экситонов. В диффузионном приближении влияние границы характеризуется скоростью поверхностной аннигиляции экситона ν (см. (6.1a)), являющейся некоторой феноменологической величиной, для расчета которой требуется выход за рамки диффузионного приближения. Однако независимо от этого обстоятельства, которое подчеркивалось и ранее, наиболее интересным моментом, возникающим в связи с влиянием поверхности кристалла (или же границы раздела сред) *) на диффузию и время жизни экситонов, является сильная зависимость величины ν от электронной структуры приповерхностного слоя молекулярного кристалла, а также от электронной структуры среды, с которой молекулярный кристалл граничит. Особенно интересным в этой связи является изучение различных физических явлений, возникающих на границе молекулярный кристалл—металл или узкозонный полупроводник. В этом случае экситоны в области границы двух сред могут гибнуть, взаимодействуя с континуумом состояний электронов проводимости. Анализ возникающих при этом эффектов важен не только для физики экситонов, но представляет и более широкий интерес в связи с некоторыми тенденциями развития современного материаловедения. Дело в том, что в последние годы благодаря успехам технологии появилась возможность создания довольно сложных неоднородных

*) Влияние границы кристалла на спектры примеси наблюдалось в [434].

систем, для которых характерно сосуществование диэлектрических и металлических компонент.

Такого рода системы в связи с поисками высокотемпературных сверхпроводников сейчас создаются путем внедрения сложных органических молекул в металлические матрицы*) дихалькогенидов [373], при одновременной конденсации паров металла и органических молекул на охлажденные подложки [374], при помещении металлических пленок между обкладками диэлектрика [375], а также при выращивании кристаллов, состоящих из полимерных цепочек с одномерным характером проводимости и имеющих поляризующиеся отростки [376].

В настоящее время ведется интенсивное исследование различных физических свойств металлоорганических сред указанного выше типа. Область же контакта металл — молекулярный кристалл является, в известном смысле, довольно удобной модельной системой, которая может быть использована и для изучения некоторых явлений (например, связанных с гибридизацией молекулярных состояний и состояний электронов в зоне проводимости), имеющих место и в неоднородных периодических металлоорганических структурах [373—376].

Возвращаясь к обсуждению эффектов взаимодействия экситонов с электронами проводимости металлической подложки, отметим, что само наличие такой подложки, как это будет показано ниже (см. также [377]), кардинальным образом влияет на спектр поверхностных экситонов. Если же экситоны не когерентны, то наличие металла или какой-либо иной сильно поляризующейся подложки приводит к появлению сил, содействующих возникновению направленной к подложке диффузии экситонов [378].

В этих же условиях заметно уменьшается время жизни экситона, поскольку появляется новый канал их гибели, сопровождающийся рождением в металле поверхностных плазмонов и электрон-дырочных пар [377—380] (металлическое тушение экситонов). Металлическое тушение экситонов наблюдается экспериментально [381—383], оказываясь особенно интенсивным для синглетных экситонов, для которых этот процесс обусловлен диполь-дипольным механизмом безызлучательного переноса энергии от экситона к металлу.

Наряду с металлическим тушением экспериментально изучаются также и процессы диссоциации экситона, в результате которых электрон или дырка инжектируется в металл [384]. Интенсивность этого процесса для синглетных экситонов значительно слабее, чем интенсивность металлического тушения, однако именно процесс диссоциации экситона на границе с металлом оказывается причиной появления собственной фотопрово-

*) Оптические свойства таких молекул обсуждаются в [419, 420].

димости молекулярного кристалла в условиях, когда фотопроводимость возбуждается через полупрозрачный металлический контакт светом с большим коэффициентом поглощения. Для триплетных экситонов диссоциация является основным каналом распада, ибо безызлучательный перенос энергии в металл оказывается в этом случае значительно более медленным.

Обсуждение затронутых выше вопросов будем вести, полагая, что эффекты гибридизации электронных состояний молекул и состояний электронов металла отсутствуют. В этом случае молекулы в приповерхностном слое кристалла сохраняют нейтральность, а их взаимодействие с электронами металла является чисто электродинамическим *). Однако уже в этом приближении наличие металлической подложки приводит к ряду эффектов, среди которых, наряду с металлическим тушением, о котором уже шла речь ранее, весьма существенным является влияние металлической подложки на спектр поверхностных экситонов молекулярного кристалла.

Состояния поверхностных экситонов, расположенные ниже энергетической зоны объемных экситонов, при достаточно низких температурах могут играть роль ловушек для экситонов объемных, что должно приводить в указанных условиях к возрастанию скорости поверхностной аннигиляции экситонов. Именно поэтому анализ спектра поверхностных экситонов является необходимым при построении теории взаимодействия экситонов с границей раздела сред.

Качественно механизм влияния металлического контакта на спектр поверхностных экситонов легко понять (см. также [377]) на примере модели диэлектрика, содержащего в узлах решетки дипольные осцилляторы с частотой колебаний ω , малой по сравнению с частотой плазменных колебаний металла ω_p ($\hbar\omega_p \approx 10$ эВ).

В первом приближении при $\omega \ll \omega_p$ можно считать электроны металла адиабатически следующими за распределением зарядов в диэлектрике и использовать квазистатическое приближение.

Если P_n — дипольный момент осциллятора, расположенного в узле n диэлектрика на расстоянии z_n от границы с металлом, то под влиянием сил электростатического изображения у осциллятора возникает понижение потенциальной энергии, равное $\delta U = -\alpha P_n^2 / (2z_n)^3$, где α — положительный множитель, зависящий от ориентации диполя (речь, очевидно, идет об энергии взаимодействия диполя P_n со своим электростатическим изображением). Так как величина $P_n = ex_n$, где x_n — смещение заряда в осцилляторе, найденное понижение потенциальной энергии $\delta U \sim -x_n^2$ и приводит к уменьшению собственной частоты осциллятора ω . Переходя же на квантовый язык, можно сказать,

*) Учет гибридизации проведен в [392, 420].

что под влиянием сил изображения у границы с металлом для экситона с энергией $E = \hbar\omega$ возникает потенциальная яма $U(z) = -A/z^3$, $A > 0$, в которой, вообще говоря, могут образовываться состояния поверхностных экситонов.

При построении количественной теории поверхностных состояний на границе с металлом [377] принимается во внимание взаимодействие колебаний зарядов в молекуле и с электрическими изображениями других молекул. Принимается во внимание проникновение электрического поля в металл (уже вне рамок электростатического приближения), что, говоря на прежнем языке, несколько размывает изображение и, кроме того, приводит к металлическому тушению экситонов. Обсуждение всех этих эффектов содержится в следующем параграфе.

Поскольку нас будут интересовать как длинноволновые, так и коротковолновые возбуждения диэлектрика, их рассмотрение будем вести в рамках микротехории. В то же время описание поля в металле будем проводить в рамках феноменологических уравнений Максвелла. Такой подход оправдан, так как среднее расстояние между электронами проводимости металла ($\approx 1 \text{ \AA}$) много меньше длин волн экситонов (минимальная длина волны $\lambda_{\min} = 2a = 10-20 \text{ \AA}$, a — постоянная решетки).

§ 2. Теория поверхностных экситонов малого радиуса при учете проникновения поля в металл.

Общие соотношения

Полный гамильтониан рассматриваемой нами системы молекулярный кристалл + металл может быть представлен в следующем виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{\text{int}}^{(1)} + H_{\text{int}}^{(2)}, \quad (8.1)$$

где \hat{H}_1 — гамильтониан металла, \hat{H}_2 — гамильтониан системы невзаимодействующих молекул, $\hat{H}_{\text{int}}^{(1)}$ — гамильтониан взаимодействия молекулы с металлом, $H_{\text{int}}^{(2)}$ — гамильтониан межмолекулярного взаимодействия. Если $\varphi(\mathbf{r})$ — потенциал электрического поля в точке \mathbf{r} диэлектрика ($z > 0$), создаваемого металлом, заполняющим полупространство $z < 0$, то гамильтониан взаимодействия металла с диэлектриком

$$\hat{H}_{\text{int}}^{(1)} = \sum_n \int \varphi(\mathbf{r}) \hat{\rho}_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (8.2)$$

где $\hat{\rho}_n(\mathbf{r})$ — оператор плотности заряда молекулы, расположенной в n -м узле кристаллической решетки. В то же время оператор $\hat{H}_{\text{int}}^{(2)}$ может быть записан следующим образом:

$$\hat{H}_{\text{int}}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \hat{V}_{n,m}, \quad (8.3)$$

где $\hat{V}_{n,m}$ — оператор взаимодействия молекул, расположенных в узлах n и m .

Наличие оператора (8.2) приводит к тому, что под влиянием металла, наряду с обычным межмолекулярным взаимодействием (8.3), возникает также межмолекулярное взаимодействие, обусловленное обменом виртуальными возбуждениями металла. Именно такого типа взаимодействие на границе двух сред приводит к возникновению сил Ван-дер-Ваальса, которые при низких температурах определяются главным образом перенормировкой основного состояния системы. В обсуждаемом нами случае становится актуальным также изменение энергии возбужденного состояния диэлектрика. Кроме того, как уже отмечалось, взаимодействие молекул с металлом приводит к металлическому тушению экситонов.

Так как металл предполагается нейтральным, среднее значение создаваемого им потенциала $\varphi(\mathbf{r})$, т. е. величина $\langle \varphi(\mathbf{r}) \rangle$, равно нулю. Поэтому оператор (8.2) вносит вклад в энергию взаимодействия молекул с металлом только во втором и более высоких порядках теории возмущений.

Нас в дальнейшем будут интересовать возбужденные состояния диэлектрика с энергиями, близкими к энергии одного из возбужденных состояний f изолированной молекулы. Поскольку как межмолекулярное взаимодействие, так и взаимодействие молекул с металлом являются слабыми по сравнению с внутримолекулярным, операторы (8.2) и (8.3) при нахождении экситонных состояний могут быть учтены в рамках теории возмущений, как это обычно и делается в отношении оператора $\hat{H}_{\text{int}}^{(2)}$ в теории экситонов малого радиуса. Можно показать (см. [377]), что в указанном приближении гамильтониан, определяющий возбужденные состояния кристалла в обсуждаемом случае, может быть записан в следующем виде (сравни с (4.34)):

$$\Delta \hat{H} = \sum_n (\Delta \epsilon_f + D_f(n)) B_n^+ B_n + \sum'_{n \neq m} \tilde{M}_{nm}^f B_m^+ B_n, \quad (8.4)$$

где

$$\tilde{M}_{nm}^f = M_{nm}^f + \int \{K(\mathbf{r}', \mathbf{r}, -\omega_{0f}) + K(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_{0f})\} \rho_n^{f0}(\mathbf{r}') \rho_m^{0f}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (8.5a)$$

$$D_f(n) = \sum_{i=1}^4 D_f^{(i)}(n), \quad (8.5b)$$

$$D_f^{(1)}(n) = \sum'_m \{ \langle 0f | \hat{V}_{nm} | 0f \rangle - \langle 00 | \hat{V}_{nm} | 00 \rangle \}, \quad (8.5b)$$

$$D_f^{(2)}(n) = \sum'_m \int \{ K(\mathbf{r}', \mathbf{r}, 0) + \\ + K(\mathbf{r}, \mathbf{r}'0) \} [\rho_n^{ff}(\mathbf{r}') - \rho_n^{00}(\mathbf{r}')] \rho_m^{00}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (8.5г)$$

$$D_f^{(3)}(n) = \int K(r, r', 0) [\rho_n^{ff}(r') \rho_n^{ff}(r) - \rho_n^{00}(r) \rho_n^{00}(r')] dr dr', \quad (8.5d)$$

$$D_f^{(4)}(n) = \sum_{f' \neq f} \int K(r', r, -\omega_{ff'}) \rho_n^{ff'}(r') \rho_n^{f'f}(r) dr dr' - \\ - \sum_{f' \neq 0} \int K(r', r, -\omega_{f'0}) \rho_n^{0f'}(r') \rho_n^{f'0}(r) dr dr'. \quad (8.5e)$$

В этих соотношениях

$$\rho_n^{ff'}(r) \equiv \langle f | \hat{\rho}_n(r) | f' \rangle, \quad \omega_{ff'} = \frac{1}{\hbar} (\varepsilon_f - \varepsilon_{f'}), \quad (8.6)$$

тогда как корреляционная функция

$$K(r, r', \omega) = -i \int_0^{\infty} \langle \varphi(r, t) \varphi(r', 0) \rangle e^{i\omega t} dt,$$

причем усреднение оператора, стоящего под интегралом, производится по основному состоянию металла.

Если в (8.5) положить $K=0$, то приходим к гамильтониану для полубесконечного кристалла, граничащего с вакуумом*) $\tilde{M} \rightarrow M$, $D_f \rightarrow D_f^{(1)}$, причем и в этом случае величина $D_f^{(1)}$ оказывается зависящей от n (чего нет в неограниченном кристалле; см. (4.22a)).

Как показано в [377], корреляционная функция $K(r, r', \omega)$ может быть выражена через диэлектрическую проницаемость металла. Именно

$$K(r, r', \omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\text{Im } D(r, r', \omega') d\omega'}{\omega - \omega' + i\delta}, \quad (8.7)$$

где $\delta \rightarrow +0$, причем

$$\text{Re } D(r, r', \omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im } D(r, r', \omega') d\omega'}{\omega' - \omega}, \quad (8.7a)$$

тогда как

$$D(r', r, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int \frac{dk_{\perp}}{k_{\perp}} \left(\frac{1 - f(\omega, \mathbf{k}_{\perp})}{1 + f(\omega, \mathbf{k}_{\perp})} \right) \exp [i\mathbf{k}_{\perp}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - |\mathbf{k}_{\perp}|(z + z')], \quad (8.8)$$

$$f(\omega, \mathbf{k}_{\perp}) = \frac{\omega^2}{\pi c^2 k_{\perp}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_z}{k^2} \left[\frac{k_{\perp}^2}{(\omega^2/c^2) \varepsilon_l(\omega, \mathbf{k})} + \frac{k_z^2}{(\omega^2/c^2) \varepsilon_t(\omega, \mathbf{k}) - k^2} \right], \quad (8.8a)$$

*) Для такого случая теория поверхностных экситонов развита в [421]. Там же можно найти ссылки и на более ранние работы (см. также [117]).

где $\varepsilon_l(\omega, \mathbf{k})$ и $\varepsilon_z(\omega, \mathbf{k})$ — «продольная» и «поперечная» диэлектрические проницаемости металла.

В этих формулах использованы следующие обозначения для векторов: $\mathbf{r} \equiv (x, y, z)$, $\mathbf{k} \equiv (k_1, k_2, k_3) \equiv (\mathbf{k}_\perp, k_3)$; как уже указывалось ранее, ось z направлена по нормали к поверхности раздела сред.

Волновая функция возбужденного состояния кристалла с энергией E ($E \approx \Delta\varepsilon_f$) в обсуждаемом случае может быть записана в следующем виде:

$$\Psi = \sum_n U_n B_n^+ |0\rangle, \quad (8.9)$$

где коэффициенты U_n удовлетворяют системе уравнений

$$[E - \Delta\varepsilon_f - D_f(n)]U_n = \sum_m' \tilde{M}_{nm}^f U_m. \quad (8.10)$$

Так как функция $K(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ (8.7), определяющая эффективное межмолекулярное взаимодействие, является комплексной, экситонные состояния в диэлектрике оказываются затухающими (металлическое тушение). Однако отвечающая этому затуханию ширина уровня экситона Γ мала по сравнению с его энергией. Поэтому в первом приближении при решении системы уравнений (8.10) это затухание можно не принимать во внимание. Однако уже в следующем приближении из соотношения (8.10) находим, что $E \rightarrow E + i\Gamma$, причем

$$\Gamma(E) = \sum_n \text{Im } D_f(n) |U_n|^2 + \sum_{np}' U_n^* U_p \text{Im } \tilde{M}_{np}^f. \quad (8.11)$$

Из соотношения (8.7) находим, что

$$\text{Re } K(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{\text{Im } D(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega')}{\omega - \omega'} d\omega', \quad (8.12)$$

тогда как

$$\text{Im } K(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \begin{cases} -\text{Im } D(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) & \text{при } \omega > 0, \\ 0 & \text{при } \omega \leq 0. \end{cases} \quad (8.13a)$$

$$(8.13b)$$

Таким образом, как это следует из (8.5) и (8.13),

$$\begin{aligned} \text{Im } D_f(\mathbf{n}) &= \text{Im } D_f^z(\mathbf{n}) = \\ &= - \int \text{Im } D(\mathbf{r}', \mathbf{r}, \omega_{f0}) \rho_n^{f0}(\mathbf{r}') \rho_n^{0f}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \end{aligned} \quad (8.14)$$

$$\text{Im } \tilde{M}_{nm}^f = - \int \text{Im } D(\mathbf{r}', \mathbf{r}, \omega_{f0}) \rho_n^{f0}(\mathbf{r}') \rho_m^{0f}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}',$$

так что

$$\Gamma(E) = - \int \text{Im } D(\mathbf{r}', \mathbf{r}, \omega_{f0}) \Phi(\mathbf{r}', \mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (8.15)$$

где

$$\Phi(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \sum_{nm} U_n^* U_m \rho_n^{f_0}(\mathbf{r}') \rho_m^{0f}(\mathbf{r}). \quad (8.15a)$$

Таким образом, величина $\Gamma(E)$ полностью определяется мнимой частью функции $D(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$.

Если учесть теперь, что частоты поверхностных плазмонов в металле на границе с вакуумом удовлетворяют уравнению [445]

$$1 + f(\omega, \mathbf{k}_\perp) = 0,$$

приходим к выводу (см. (8.8)), что $\text{Im } D(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ имеет острый максимум на частотах поверхностного плазмона $\omega \approx \omega_p$. Поэтому при $\omega \ll \omega_p$ приближенно можно пренебречь зависимостью величины $\text{Re } K(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ от ω , положив $\omega = 0$. В этом приближении (см. также (8.7a))

$$\begin{aligned} \text{Re } K(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &\approx \text{Re } K(\mathbf{r}, \mathbf{r}', 0) = K(\mathbf{r}, \mathbf{r}', 0) = \\ &= -1/2 \text{Re } D(\mathbf{r}, \mathbf{r}', 0). \end{aligned} \quad (8.16)$$

При нахождении величины $\text{Re } D(\mathbf{r}, \mathbf{r}', 0)$ воспользуемся для электронов металла соотношением $\varepsilon_l(0, \mathbf{k}) = 1 + \frac{k_D^2}{k^2}$, где $\hbar k_D$ — дебаевский импульс, $k_D \approx 10^8 \text{ см}^{-1}$. Принимая во внимание это соотношение, из (8.8a) находим, что $f(0, \mathbf{k}_\perp) \approx 2k_\perp/k_D \ll 1$ при $k_\perp \ll k_D$. Следовательно, согласно (8.8),

$$\begin{aligned} \text{Re } D(\mathbf{r}', \mathbf{r}, 0) &= D(\mathbf{r}', \mathbf{r}, 0) \approx \\ &\approx \frac{1}{2\pi} \int \frac{d\mathbf{k}_\perp}{k_\perp} \exp[i\mathbf{k}_\perp(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - |k_\perp|(z + z')] = \frac{1}{|\mathbf{r} - \tilde{\mathbf{r}}'|}, \end{aligned} \quad (8.17)$$

где вектор $\tilde{\mathbf{r}}' \equiv (x', y', -z')$ определяет положение зеркального изображения точки \mathbf{r}' .

Для нахождения величины $\text{Im } D(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ пренебрегать частотной зависимостью величины $f(\omega, \mathbf{k}_\perp)$ нельзя. Однако при $\omega < \omega_p$ $|f(\omega, \mathbf{k}_\perp)| < 1$. Поэтому (см. (8.8))

$$D(\mathbf{r}', \mathbf{r}, \omega) \approx \frac{1}{2\pi} \int \frac{d\mathbf{k}_\perp}{k_\perp} [1 - 2f(\omega, \mathbf{k}_\perp)] \exp[i\mathbf{k}_\perp(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - |k_\perp|(z + z')],$$

так что

$$\begin{aligned} \text{Im } D(\mathbf{r}', \mathbf{r}, \omega) &\approx \\ &\approx -\frac{1}{\pi} \int \frac{d\mathbf{k}_\perp}{k_\perp} \text{Im } f(\omega, \mathbf{k}_\perp) \exp[i\mathbf{k}_\perp(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - |k_\perp|(z + z')], \end{aligned}$$

или окончательно

$$\begin{aligned} \text{Im } D(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \frac{1}{\pi^2} \int \left\{ \frac{\varepsilon_l''(\omega, \mathbf{k})}{|\varepsilon_l(\omega, \mathbf{k})|^2} + \frac{k_\parallel^2}{k_\perp^2} \frac{\varepsilon_l''(\omega, \mathbf{k})}{|\varepsilon_l(\omega, \mathbf{k}) - c^2 k^2 / \omega^2|^2} \right\} \times \\ &\times \exp[i\mathbf{k}_\perp(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - |k_\perp|(z + z')] \frac{d\mathbf{k}}{k^2}. \end{aligned} \quad (8.18)$$

Отметим, что рассматриваемый здесь механизм затухания экситонных состояний обусловлен джоулевыми потерями, возникающими при проникновении в металл электрического поля экситона, и, таким образом, совершенно аналогичен обсуждаемому в гл. II, § 2, а также в гл. V, § 9 (в указанных случаях рассматривалось затухание возбужденных состояний отдельных молекул).

Особенно прост расчет величины $\Gamma(E)$ для некогерентных экситонов. Именно, если такой экситон находится, например, в узле n_0 , то $U_n = \delta_{nn_0}$, и поэтому, согласно (8.15),

$$\Gamma_{n_0}(E) = \int \text{Im } D(\mathbf{r}', \mathbf{r}_0, \omega_{f_0}) \rho_{n_0}^{f_0}(\mathbf{r}') \rho_{n_0}^{0f}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (8.19)$$

Более сложным, вообще говоря, оказывается расчет затухания когерентных как поверхностных, так и объемных экситонов, поскольку требует решения уравнений (8.10) при учете матричных элементов резонансного переноса энергии между молекулами \hat{M}_{nm}^f . В связи с этим в следующем параграфе мы займемся нахождением вида волновых функций поверхностных когерентных экситонов (т. е. нахождением коэффициентов U_n) и определением структуры их спектра. Рассмотрению же металлического тушения таких экситонов, а также ряда вопросов, с ним связанных, посвящены последующие параграфы этой главы.

§ 3. Поверхностные экситоны в области частот внутримолекулярных переходов

Переходя к рассмотрению возбужденных состояний диэлектрика в области спектра электронных переходов, напомним, что в энергию экситонов, наряду с диполь-дипольным, существенный вклад вносят также межмолекулярные взаимодействия более высокой мультипольности. Поэтому с целью упростить дальнейшее изложение будем считать молекулы диэлектрика обладающими центром инверсии. Для таких молекул у оператора дипольного момента могут быть отличными от нуля только недиагональные матричные элементы, так что величины $\langle 0f | \hat{V}_{nm} | 0f \rangle$, $\langle 00 | \hat{V}_{nm} | 00 \rangle$ (а также $\rho_n^{00}(\mathbf{r})$, $\rho_n^{ff}(\mathbf{r})$) оказываются зависящими только от значений квадрупольного момента и моментов более высокой мультипольности. Поэтому указанные величины матричных элементов оператора \hat{V}_{nm} быстро убывают с ростом $|\mathbf{n} - \mathbf{m}|$ и при вычислении их вклада в энергию экситонов оказывается достаточным учет взаимодействия ближайших соседей. Полагая, что кристалл обладает простейшей кубической решеткой (постоянная решетки a) и что молекулярные слои с $n_3 = 1, 2, 3, \dots$ параллельны поверхности раздела

металл — молекулярный кристалл (рис. 8.1), приходим к выводу, что в указанном приближении величина $D_f^{(1)}(n)$ (см. (8.5, в)) не зависит от n_3 уже при $n_3 \geq 2$. Величина $D_f^{(2)}(n)$ (см. (8.5, з)), в соответствии с (8.16) и (8.17), определяется энергией кулоновского взаимодействия зарядов с плотностью $\Delta\rho_n(\mathbf{r}) = \rho_n^{ff}(\mathbf{r}) - \rho_n^{00}(\mathbf{r})$ с электростатическими изображениями зарядов с плотностью $\rho_m^{00}(\mathbf{r})$, при $m \neq n$. Поэтому в приближении ближайших соседей величина $D_f^{(2)}(n)$ вообще

может быть опущена. При $n_3=1$ величина $D_f^{(1)}(n)$ отличается от своего «объемного» значения (т. е. значения при $n_3 \geq 2$) на величину энергии взаимодействия с одним (отсутствующим) ближайшим соседом. Вместо этого взаимодействия в (8.5б) содержится слагаемое $D_f^{(3)}(n)$, которое определяется изменением при переходе $0 \rightarrow f$ энергии взаимодействия молекулы со своим электростатическим изображением в металле. Если бы расстояние $2d$ было равно a , то сумма $D_f^{(1)}(n_3=1) + D_f^{(3)}(n_3=1)$ в приближении ближайших соседей была бы равна «объемному» значению величины $D_f^{(1)}(n)$. Однако, скорее всего, даже в условиях тесного контакта следует считать $2d > a$, так что указанное равенство не выполняется.

В рассматриваемом случае плоской границы раздела величины U_n , фигурирующие в (8.10), удобно искать в виде

$$U_n = U(n_3) e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{n}}. \quad (8.20)$$

Принимая во внимание сказанное и используя подстановку (8.20), систему уравнений (8.10) можно представить в следующем виде:

$$[E - \Delta\varepsilon_f - D^{(0)} - \Gamma_{\mathbf{k}_1}(0) - D^{(1)}\delta_{1n_3}] U(n_3) - \sum_{m_3} \Gamma_{\mathbf{k}_1}(n_3 - m_3) U(m_3) - \sum_{m_3} \tilde{\Gamma}_{\mathbf{k}_1}(n_3 + m_3) U(m_3) = A(n_3) U(n_3). \quad (8.21)$$

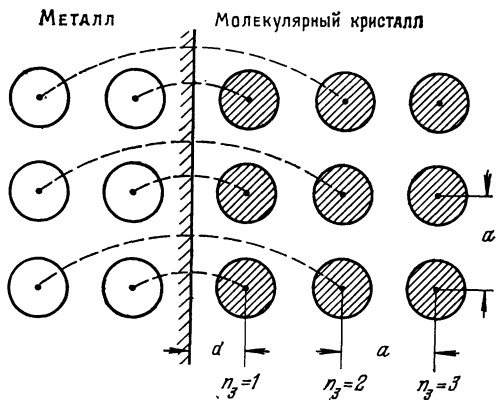


Рис. 8.1. Область контакта металл—молекулярный кристалл. Вертикальная линия — граница металла. Заштрихованные кружки — молекулы кристалла пунктиром соединены с пустыми кружками — их зеркальными изображениями. На рисунке указаны зеркальные изображения молекул, расположенных только в слоях $n_3=1$ и $n_3=2$.

Здесь $D^{(0)}$ — «объемное» значение $D_f^{(1)}(n)$, тогда как

$$D^{(1)} = \int \frac{\rho_n^{00}(\mathbf{r}) \rho_n^{00}(\mathbf{r}') - \rho_n^{ff}(\mathbf{r}) \rho_n^{ff}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \\ + \int \frac{\rho_n^{00}(\mathbf{r}) - \rho_n^{ff}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rho_m^{00}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (8.22)$$

где векторы $\mathbf{n} \equiv (n_1, n_2, 1)$, $\mathbf{m} \equiv (n_1, n_2, 2)$, $\tilde{\mathbf{r}}' = (x', y', -z')$. В отличие от $D^{(0)}$ и $D^{(1)}$, величины $A(n_3)$, $\Gamma_{\mathbf{k}_\perp}$, $\tilde{\Gamma}_{\mathbf{k}_\perp}$ выражаются через недиагональные матричные элементы оператора плотности заряда $\hat{\rho}_n(\mathbf{r})$ и не равны нулю уже в дипольном приближении. Ограничиваясь этим приближением и принимая во внимание, что $\rho_n^{ff'}(\mathbf{r}) = -\mathbf{p}^{ff'} \nabla \delta(\mathbf{r} - \mathbf{n})$, где $\mathbf{p}^{ff'}$ — дипольный момент перехода $f \rightarrow f'$ (вывод этого соотношения см. ниже), для указанных величин получаем

$$A(n_3) = D_f^{(4)}(n) - \int D(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_{f0}) \rho_n^{0f}(\mathbf{r}) \rho_n^{f0}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \\ \Gamma_{\mathbf{k}_\perp}(m_3 - n_3) = \sum_{\mathbf{m}_\perp} W_{\mathbf{nm}}^{0ff0} e^{i\mathbf{k}_\perp(\mathbf{m}-\mathbf{n})}, \quad (8.23)$$

$$\tilde{\Gamma}_{\mathbf{k}_\perp}(n_3 + m_3) = \sum_{\mathbf{m}_\perp} \int D(\mathbf{r}', \mathbf{r}, \omega_{0f}) \rho_n^{f0}(\mathbf{r}') \rho_m^{0f}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_\perp(\mathbf{m}-\mathbf{n})} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'.$$

Последние два выражения, как это показано в [377], можно представить также следующим образом:

$$\Gamma_{\mathbf{k}_\perp}(m_3 - n_3) = \Gamma_{\mathbf{k}_\perp}^*(n_3 - m_3) = \\ = \frac{2\pi}{a^2} \sum_{\mathbf{g}_\perp} \frac{[(\mathbf{p}^{0f}, \mathbf{g}_\perp + \mathbf{k}_\perp) + ip_3^{0f} |\mathbf{g}_\perp + \mathbf{k}_\perp|]^2}{|\mathbf{g}_\perp + \mathbf{k}_\perp|} \exp[-|\mathbf{g}_\perp + \mathbf{k}_\perp| |m_3 - n_3| a], \\ m_3 > n_3, \quad (8.24)$$

$$\tilde{\Gamma}_{\mathbf{k}_\perp}(n_3 + m_3) = \\ = -\frac{2\pi}{a^2} \sum_{\mathbf{g}_\perp} \frac{(\mathbf{p}^{0f}, \mathbf{g}_\perp + \mathbf{k}_\perp)^2 + (p_3^{0f})^2 |\mathbf{g}_\perp + \mathbf{k}_\perp|^2}{|\mathbf{g}_\perp + \mathbf{k}_\perp|} \frac{1 - f(\mathbf{g}_\perp + \mathbf{k}_\perp, \omega_{f0})}{1 + f(\mathbf{g}_\perp + \mathbf{k}_\perp, \omega_{f0})} \times \\ \times \exp\{-|\mathbf{g}_\perp + \mathbf{k}_\perp| [(n_3 + m_3)a + 2(d - a)]\}. \quad (8.25)$$

В соотношениях (8.24) и (8.25) производится суммирование по всевозможным значениям проекций векторов обратной решетки \mathbf{g} на плоскость (x, y) , а величина d , как уже указывалось (рис. 8.1), равна расстоянию плоскости $n_3 = 1$ до поверхности металла. Минимальное значение d при хорошем контакте диэлектрика с металлом можно, вероятно, считать равным $d \approx a/2$.

Величина $\Gamma_{\mathbf{k}_\perp}(m_3 - n_3)$ (8.24) равна энергии взаимодействия диполя \mathbf{p}^{0f} , расположенного в узле \mathbf{n} , с плоской сеткой диполей $\mathbf{p}^{0f} e^{i\mathbf{k}_\perp \mathbf{m}}$, расположенных в узлах решетки при постоянном m_3 . В то же время величина $\Gamma_{\mathbf{k}_\perp}(n_3 + m_3)$ при $m_3 \neq n_3$ равна энергии

взаимодействия того же диполя с зеркальным изображением сетки диполей $m_3 = \text{const}$, найденной при учете проникновения поля в металл. Если $m_3 = n_3$, то в (8.25) оказывается учтенной не вся энергия взаимодействия момента перехода в молекуле с зеркальным изображением сетки диполей, а лишь ее часть. Последнее связано с тем, что энергия взаимодействия диполя перехода со своим зеркальным изображением (величина $D_f^{(4)}(n)$ (8.5б)), определяемая всей совокупностью возбужденных состояний молекулы, отличается, вообще говоря, от энергии взаимодействия с чужим зеркальным изображением (второе слагаемое в правой части соотношения (8.6)), даже если в этом слагаемом положить $m = n$. Именно с этим обстоятельством и связано наличие в уравнениях (8.21) члена с $A(n_3)$, учитывающего не включенную в $\tilde{\Gamma}_{\mathbf{k}_\perp}(n_3 + m_3)$ часть энергии взаимодействия. Из (8.23) следует, что величина $A(n_3)$ с ростом n_3 убывает по закону $A(n_3) \sim (2z_n)^{-3}$, где $z_n = n_3 a + d - a$.

Переходя к решению системы уравнений (8.21), рассмотрим сначала поверхностные состояния в диэлектрике в области частоты основного тона ($f = 1$) дипольно-активного невырожденного внутримолекулярного колебания ядер. Для такого рода возбуждений матричные элементы $\rho_n^{f,f'}(\mathbf{r})$ отличны от нуля только в том случае, если $f' = f \pm 1$ (правила отбора для осциллятора), причем

$$\rho_n^{f+1, f}(\mathbf{r}) = \rho_n^{f, f+1}(\mathbf{r}) = -\sqrt{f+1} (\mathbf{p}^{01} \nabla \delta(\mathbf{r} - \mathbf{n})). \quad (8.26)$$

Принимая во внимание (8.16), а также (8.23), находим, что величина

$$A(n_3) = \int K(\mathbf{r}', \mathbf{r}, 0) \left\{ \sum_{p \neq 1} \rho_n^{1p}(\mathbf{r}') \rho_n^{p1}(\mathbf{r}) - \sum_{p \neq 0} \rho_n^{0p}(\mathbf{r}') \rho_n^{p0}(\mathbf{r}) - 2\rho_n^{01}(\mathbf{r}') \rho_n^{10}(\mathbf{r}) \right\} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

обращается тождественно в нуль, если учесть (8.26).

Из соотношений (8.24) и (8.25) следует, что при $\mathbf{k}_\perp = 0$, а также при $|\mathbf{k}_\perp| \leq \pi/a$ величины $\Gamma_{\mathbf{k}_\perp}(z)$ и $\tilde{\Gamma}_{\mathbf{k}_\perp}(z)$ экспоненциально убывают с ростом z . Поэтому при рассмотрении системы уравнений (8.21) с $k_\perp = 0$ и $k_\perp \leq \pi/a$ может быть использовано приближение ближайших соседей. В этом приближении волновая функция и энергия соответствующих поверхностных состояний равны

$$u(n_3) = e^{-x n_3}, \quad E(\mathbf{k}_\perp) = \hbar \omega_{f_0} + D^{(0)} + \Gamma_{\mathbf{k}_\perp}(0) + 2\Gamma_{\mathbf{k}_\perp}(1) \operatorname{ch} x, \\ e^{-x} = \frac{\Gamma_{\mathbf{k}_\perp}(1)}{D^{(1)} + \tilde{\Gamma}_{\mathbf{k}_\perp}(2)}. \quad (8.27)$$

Согласно (8.24) и (8.25), величины $\Gamma_{\mathbf{k}_\perp}$ и $\tilde{\Gamma}_{\mathbf{k}_\perp}$ зависят от направления диполя \mathbf{p}^{0f} . Поэтому поверхностные состояния рассматриваемого типа

оказываются возможными лишь при таких ориентациях молекул, когда $|e^{-z}| < 1$. Поскольку при тех же значениях \mathbf{k}_\perp для объемных состояний энергия

$$E(\mathbf{k}_\perp, k_3) = \hbar\omega_{f_0} + D^{(0)} + \Gamma_{\mathbf{k}_\perp}(0) + 2\Gamma_{\mathbf{k}_\perp}(1) \cos k_3 a,$$

глубина залегания поверхностных уровней, т. е. $\Delta \equiv E(\mathbf{k}_\perp, k_3) - E(\mathbf{k}_\perp)$, оказывается равной

$$\Delta = \frac{[D^{(1)} + \tilde{\Gamma}_{\mathbf{k}_\perp}(2) - \Gamma_{\mathbf{k}_\perp}(1)]^2}{|D^{(1)} + \tilde{\Gamma}_{\mathbf{k}_\perp}(2)|}. \quad (8.28)$$

В тех случаях, когда величина $\text{Re } z \ll 1$, поверхностные состояния с $\mathbf{k}_\perp = 0$ являются макроскопическими. Как показано в [377], эти состояния могут быть получены и в рамках феноменологических уравнений Максвелла при учете пространственной дисперсии, причем оказывается необходимым введение дополнительных граничных условий.

Заметим, кроме того, что при малых $|D^{(1)}|$ полная ширина зоны энергий объемных состояний (т. е. энергий при произвольных \mathbf{k}) может быть больше Δ . В этом случае найденные выше состояния поверхностных экситонов оказываются лежащими ниже зоны энергий всех объемных состояний только при таких ориентациях диполей, при которых абсолютному минимуму энергий объемных экситонов отвечает значение $k_\perp = 0$, либо же значения $|k_\perp| \leq \pi/a$.

Перейдем теперь к рассмотрению поверхностных состояний в области частот внутримолекулярных электронных переходов. В этом случае соотношения (8.26) уже не имеют места, и величина $A(n_3)$, вообще говоря, уже не обращается в нуль. Для ее вычисления необходимо знать поведение функции $K(\mathbf{r}, \mathbf{r}'(\omega))$ в широкой области частот, так как в $D_f^{(4)}(n)$ (см. (8.5)) вносит вклад весь спектр молекулярных возбуждений, уже не являющийся осцилляторным. Однако, как это видно из дисперсионных соотношений (8.7), для нахождения корреляционной функции K достаточно знать зависимость от ω мнимой части функции $D(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$, определяемой соотношением (8.8). В связи с этим учтем, что мнимая часть подынтегрального выражения (8.8) имеет максимум на частоте поверхностного плазмона $\omega_s(\mathbf{k}_\perp)$. В области малых $k_\perp \ll k_F$ поверхностные плазмоны являются хорошо определенными элементарными возбуждениями и указанный максимум имеет характер острого пика с малой шириной. Поскольку в подынтегральное выражение (8.8) дают вклад малые $k_\perp \ll (z + z')^{-1}$, приближенно имеет место соотношение

$$\text{Im} \frac{1 - f(\omega, \mathbf{k}_\perp)}{1 + f(\omega, \mathbf{k}_\perp)} = \tilde{A} \delta(\omega - \omega_s(\mathbf{k}_\perp)), \quad (8.29)$$

где \tilde{A} — некоторая константа.

При очень малых k_{\perp} , $k_{\perp} \ll \omega_p/c$, становятся существенными эффекты запаздывания, и частота $\omega_s(k_{\perp})$ быстро стремится к нулю. Так как нас здесь интересует область z , $z' \ll c/\omega_p \approx 300 \text{ \AA}$, где ω_p — частота объемного плазмона, в выражении (8.8) можно пренебречь областью малых $k_{\perp} \ll \omega_p/c$, где существенно запаздывание, ибо основная область интегрирования в (8.8) в указанном случае гораздо шире, а подынтегральное выражение не содержит особенностей. При этом $\omega_s \approx \omega_p/\sqrt{2}$ так, что

$$\text{Im } D(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{\bar{A} \delta(\omega - \omega_p/\sqrt{2})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (8.30)$$

Величина \bar{A} может быть найдена из дисперсионного соотношения (8.7а), если в этом соотношении положить $\omega = 0$ и для величин $D(\mathbf{r}, \mathbf{r}', 0)$ воспользоваться соотношением (8.17).

Подстановка выражения (8.30) в (8.7а) приводит к следующему результату:

$$\bar{A} = \frac{\pi}{2} \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}. \quad (8.31)$$

Используя теперь соотношения (8.23), (8.30), (8.31) и (8.7), находим, что

$$\text{Re } A(n_s) = R^f/16Z_n^3, \quad (8.32)$$

где

$$R^f = \sum_{f' \neq 0, f} \left\{ \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\omega_p}{\omega_{ff'} - \omega_p/\sqrt{2}} [|\mathbf{p}^{ff'}|^2 + (p_3^{ff'})^2] - \frac{\omega_p}{2\sqrt{2}} \frac{|\mathbf{p}^{0f'}|^2 + (p_3^{0f'})^2}{\omega_{0f'} - \omega_p/\sqrt{2}} \right\} - \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \frac{|\mathbf{p}^{0f}|^2 + (p_3^{0f})^2}{\omega_{0f} - \omega_p/\sqrt{2}}. \quad (8.33)$$

Знак величины R^f существенно зависит от структуры спектра электронных возбуждений молекулы. Если учесть только два молекулярных состояния 0 и f , то $R^f > 0$ (по предположению, $\omega_{0f} < \omega_p/\sqrt{2}$). Учет других молекулярных возбуждений может привести и к $|R^f| < 0$ (для спектра осциллятора $R^f \equiv 0$).

Если величина $|R_f| \ll |\mathbf{p}^{0f}|^2$, член с $A(n^3)$ в системе уравнений (8.21) может быть опущен. В этом случае мы переходим к ситуации, которая была ранее рассмотрена для колебательных поверхностных экситонов.

Наиболее интересные особенности спектра электронных поверхностных состояний возникают при

$$|R_f| \gg |\mathbf{p}^{0f}|^2,$$

когда глубина потенциальной ямы (или при $\text{Re } A(n_3) > 0$ — высота потенциального горба) велика по сравнению с шириной энергетической зоны объемных экситонов. В этом случае при небольших n_3 и по крайней мере для $k_{\perp} = 0$ и для $k_{\perp} \leq \pi/a$ (при этом величины Γ и $\tilde{\Gamma}$ экспоненциально малы (см. (8.27), (8.28)) выполняются неравенства

$$|\text{Re } A(n_3)| \gg |\Gamma_{k_{\perp}}(n_3 - m_3)|, \quad |\tilde{\Gamma}_{k_{\perp}}(n_3 + m_3)|.$$

Поэтому при указанных значениях n_3 в системе уравнений (8.21) могут быть в первом приближении опущены слагаемые, содержащие $\Gamma_{k_{\perp}}$ и $\tilde{\Gamma}_{k_{\perp}}$. Наличие члена с $A(n_3)$ приводит к поверхностным состояниям со значениями энергии

$$E_{n_3}(k_{\perp}) = \hbar\omega_{f_0} + D^{(0)} + \delta_{n_3} D^{(1)} + \text{Re } A(n_3) \quad (8.34a)$$

и волновыми функциями

$$\Psi(k_{\perp}, n_3) = \frac{1}{\sqrt{N_1 N_2}} \sum_{n_1 n_2} e^{i k_{\perp} n} \chi_{n_1 n_2}^f. \quad (8.34b)$$

Каждое из таких состояний охватывает практически только одну плоскость кристалла $n_3 = \text{const}$. Однако число этих состояний невелико и даже при $|R_f| = 10 |\mathbf{p}^{0f}|^2$ не превышает двух ($c n_3 = 1$ и $c n_3 = 2$).

Отметим, что, наряду с рассмотренными поверхностными состояниями типа (8.34), возможны также «макроскопические» поверхностные состояния, охватывающие большое число приповерхностных плоскостей молекул. Однако в силу того, что $A(n_3) \sim z_n^{-3}$, число этих состояний также конечно, причем по своим свойствам они близки к рассмотренным в [377] в рамках феноменологического подхода.

В заключение еще раз коснемся отмеченного выше различия поверхностных состояний диэлектрика, соответствующих электронным и колебательным внутримолекулярным возбуждениям. Как уже подчеркивалось ранее, эти поверхностные состояния обусловлены взаимодействием внутримолекулярного возбуждения с поверхностью металла. Естественно, что энергия этого взаимодействия, равная разности смещений термов основного и возбужденного состояний молекулы, зависит от структуры ее спектра и волновых функций стационарных состояний, что и отражено в соотношениях (8.5). В то же время рассмотренные выше поверхностные состояния лежат в области энергий низкайших молекулярных возбуждений, где квантовые особенности проявляются наиболее отчетливо. Не удивительно поэтому, что для внутримолекулярных возбуждений с различным характером спектра оказывается также различной и структура соответствующей

щих поверхностных состояний. Роль электронных поверхностных состояний в механизме взаимодействия объемных экситонов с поверхностью отмечалась ранее. О ней будет идти речь также в § 5, 6.

§ 4. Металлическое тушение некогерентных экситонов. Роль «мертвой» зоны

Для находящегося в узле n некогерентного экситона (именно этот случай изучался в экспериментальных работах [381—383]) парциальное уширение молекулярного терма, обусловленное металлическим тушением, определяется соотношением (8.19). Так как оператор плотности электронов в молекуле n

$$\hat{\rho}_n(\mathbf{r}) = -e \sum_y \delta(\mathbf{r} - \mathbf{n} - \mathbf{x}_y),$$

где \mathbf{x}_y — радиус-вектор, определяющий положение y -го электрона в молекуле n относительно узла решетки \mathbf{n} , то в линейном по \mathbf{x}_y приближении

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{n} - \mathbf{x}_y) = -\mathbf{x}_y \nabla \delta(\mathbf{r} - \mathbf{n}), \quad (8.35)$$

так что матричный элемент оператора плотности

$$\rho_n^{0f}(\mathbf{r}) = -\mathbf{p}_n^{0f} \nabla \delta(\mathbf{r} - \mathbf{n}), \quad (8.36)$$

где \mathbf{p}_n^{0f} — матричный элемент оператора дипольного момента $\mathbf{p}_n = -\sum_y e \mathbf{x}_y$, отвечающий переходу $0 \rightarrow f$.

Соотношение (8.36) отвечает использованию дипольного приближения. Выход за его рамки требует учета в (8.35) следующих членов разложения по \mathbf{x}_y . При этом в (8.35) появились бы также слагаемые, содержащие высшие мультиполи.

Принимая теперь во внимание соотношение (8.18), находим, что

$$\Gamma_n = \Gamma_n^l + \Gamma_n^t, \quad (8.37)$$

$$\Gamma_n^l = \frac{1}{\pi^2} \int \frac{d\mathbf{k}}{k^2} \frac{\varepsilon_l''(\omega, \mathbf{k})}{|\varepsilon_l(\omega, \mathbf{k})|} |\mathbf{p}^{0f} \mathbf{K}|^2 e^{-2k_{\perp} z_n}, \quad (8.37a)$$

$$\Gamma_n^t = \frac{1}{\pi^2} \int \frac{d\mathbf{k}}{k^2} \frac{k_{\parallel}^2}{k_{\perp}^2} \frac{\varepsilon_t''(\omega, \mathbf{k})}{|\varepsilon_t(\omega, \mathbf{k}) - k^2 c^2 / \omega^2|} |\mathbf{p}^{0f} \mathbf{K}|^2 e^{-2k_{\perp} z_n}, \quad (8.37b)$$

где вектор $\mathbf{K} \equiv (\mathbf{k}_{\perp}, ik_{\parallel})$, $\omega \equiv \omega_{f0}$, а z_n — расстояние молекулы n до поверхности металла. Величины Γ_n^l и Γ_n^t обусловлены возбуждением в металле соответственно продольных и поперечных вынужденных колебаний, причем $\Gamma_n^t \rightarrow 0$ при неучете запаздывания (т. е. при $c \rightarrow \infty$).

Результаты расчета величин Γ_n^l и Γ_n^t существенно зависят от того, в какой мере для обсуждаемой области частот существен учет зависимости диэлектрической проницаемости металла от волнового вектора \mathbf{k} . Для иллюстрации этого влияния рассмотрим сначала

случай нормального скин-эффекта, когда диэлектрическую проницаемость металла можно считать не зависящей от \mathbf{k} . При этом

$$\varepsilon_l(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon_t(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon(\omega), \quad (8.38)$$

так что в результате несложного интегрирования в (8.37а) получаем результат, найденный в [380], в соответствии с которым

$$\Gamma'_n = A/z_n^3, \quad (8.39)$$

где

$$A = \frac{1 + \cos^2 \theta}{4\pi} \frac{\varepsilon''(\omega)}{|\varepsilon(\omega)|^2} |\mathbf{p}^{0f}|^2, \quad (8.39a)$$

θ — угол, образованный вектором \mathbf{p}^{0f} с осью z . Так как радиационное время жизни возбужденного состояния f определяется соотношением

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{4\omega_{0f}^3}{3\hbar c^3} |\mathbf{p}^{0f}|^2, \quad (8.39б)$$

величину A можно также записать следующим образом:

$$A = \frac{3\hbar}{\tau_0} \frac{1 + \cos^2 \theta}{\pi} \left(\frac{c}{2\omega_{0f}} \right)^3 \frac{n\kappa}{(n^2 + \kappa^2)^2}, \quad (8.39в)$$

где n и κ — показатели преломления и поглощения света в металле на частоте $\omega = \omega_{0f}$; при этом $\varepsilon'' = 2n\kappa$, $|\varepsilon|^2 = (n^2 + \kappa^2)^2$.

Противоположный предельный случай (сильная зависимость ε от \mathbf{k}) имеет место для металлов, для которых выполняется неравенство $\omega \ll v_F k$, где v_F — скорость электрона на поверхности Ферми, а \mathbf{k} — характерные (см. ниже) значения волнового вектора. В этом случае продольная диэлектрическая проницаемость обеспечивает дебаевское экранирование ($k \leq k_D$)

$$\varepsilon'_l \approx 1 + \frac{k_D^2}{k^2}, \quad (8.40)$$

где $k_D \approx k_F \equiv mv_F/\hbar$. Из соотношения (8.37а) следует, что, хотя величина $k_{\perp} \approx 1/2z_n \ll k_D$ относительно мала, значения переменной k_3 , определяющие основной вклад в (8.37а), изменяются в широких пределах $k_3 \sim k_D$, так что $\omega_{f0} \ll v_F k_D \sim \omega_p$. Таким образом, для «хороших» металлов следует принимать во внимание зависимость ε_l от \mathbf{k} , однако при $z_n \gg 1/k_D$ в (8.37а) под знаком интеграла вместо функции $\varepsilon'_l/|\varepsilon_l|^2$ можно использовать ее значение при $k_{\perp} = 0$. В этом приближении (см. также [377])

$$\Gamma'_n = B/z_n^4, \quad (8.41)$$

где

$$B = \frac{3}{8\pi} [|\mathbf{p}^{0f}|^2 + (p_3^{0f})^2] \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon'_l(\omega, k_3, \mathbf{k}_{\perp}=0) dk_3}{k_3^2 |\varepsilon_l(\omega, k_3, \mathbf{k}_{\perp}=0)|^2}. \quad (8.41a)$$

Если теперь для металла использовать приближение плотного электронного газа, то наряду с (8.40) можно считать также, что [385]

$$\epsilon_l'' = \frac{e^2 \omega k_D^4}{2k^3 E_F^2} \quad \text{при } k < 2k_F, \quad \omega < \frac{k(2k_F - k)}{k_F^2} E_F \quad (8.40a)$$

и $\epsilon_l'' = 0$ во всех остальных случаях, так что использование (8.37a) приводит к соотношению

$$B \approx \frac{e^2 \hbar \omega}{30 E_F^2} |p^{0f}|^2 \ln \frac{E_F}{\hbar \omega}, \quad (8.41b)$$

где $E_F^{\bar{c}}$ — энергия Ферми для металла.

Сравнение соотношений (8.39) и (8.41) показывает, что из-за дебаевского характера экранировки металлическое тушение некогерентных экситонов на границе с «хорошим» металлом (длина свободного пробега $l \gg 1/k_D$; только в этом случае оправдано использование соотношений (8.40) и (8.40a)) сильнее зависит от их расстояния до металлической поверхности. Однако количественно при минимальных $z_n \approx a$ значения Γ_n^l отличаются незначительно.

Пусть $p^{0f} = e \text{ \AA}$, $\hbar \omega = 3 \text{ эв}$, $E_F = 10 \text{ эв}$, $z_n = 5 \text{ \AA}$. В этом случае значение (8.41a) по порядку величины равно $\Gamma_n^l = 3 \text{ см}^{-1}$. Если аналогичную оценку сделать для величины $\Gamma_n^{l'n}$, определяемой соотношением (8.39), то, например, при $n \approx 1$ и $\kappa = 5$ (типичные значения для грязных металлов) также находим значение $\Gamma_n^l \approx 3 \text{ см}^{-1}$.

При больших z_n (например, $z_n = 100 \text{ \AA}$) значения, определяемые соотношениями (8.39) и (8.41), различаются уже значительно. В частности, при указанных выше значениях входящих в (8.39) и (8.41) параметров, отношение обсуждаемых величин равно 20. Следует иметь в виду, что из-за дебаевского характера экранирования продольного поля в металлах соотношение вида (8.41) должно иметь место не только в условиях контакта молекулярного кристалла с толстым металлом, но также и при контакте с металлической пленкой, длина которой $L_0 \gg 1/k_D$. Так как в металлах длина дебаевского экранирования $1/k_D \approx 1 \text{ \AA}$, указанное условие выполняется для пленок с металлическим характером проводимости уже при их толщинах $L_0 \geq 10 \text{ \AA}$.

В отличие от (8.41), соотношение (8.39) верно только при значениях L_0 , много больших глубины скин-слоя. В противном случае, как это показано в [380], так же как и при сильной пространственной дисперсии в металле (см. (8.41)), $\Gamma_n^l \sim z_n^{-4}$,

$$\Gamma_n^l = \frac{\hbar}{\tau_0} \left(\frac{2\omega_0 \kappa}{c} \right) \left(\frac{c}{2\omega_0 \kappa z_n} \right)^4 \varphi(0) L_0, \quad (8.42)$$

где $\varphi(\theta)$ — множитель порядка единицы, зависящий от ориентации диполя. Переходя теперь к оценке величины Γ_n^t , не будем учитывать зависимость величины ε_t от \mathbf{k} (как при нормальном скин-эффекте; см. (8.38)).

В этом приближении

$$\Gamma_n^t = \frac{\delta^3}{2} \frac{\varepsilon''(\omega)}{|\varepsilon(\omega)|^2} [|\mathbf{p}^{0f}|^2 + (p_3^{0f})^2] \int_0^\infty \frac{x(x - \sqrt{x^2 + 1})^2}{(x^2 + i)^{1/2}} e^{-2x\delta z_n} dx, \quad (8.43)$$

где $\delta = \frac{\omega}{c} \sqrt{|\varepsilon'_t(\omega)|}$ — волновой вектор световой волны в металле на частоте ω . Из (8.43) следует, что при $z_n \ll 1/\delta$ величина Γ_n^t практически не зависит от z_n :

$$\Gamma_n^t \approx \frac{\delta^3 \varepsilon''(\omega)}{6 |\varepsilon(\omega)|^2} [|\mathbf{p}^{0f}|^2 + (p_3^{0f})^2] + O(\delta z_n). \quad (8.44)$$

Если же $z_n \gg 1/\delta$ (но по-прежнему $z_n < c/\omega$),

$$\Gamma_n^t \approx \frac{\delta^3 \varepsilon''(\omega)}{8 |\varepsilon(\omega)|^2} [|\mathbf{p}^{0f}|^2 + (p_3^{0f})^2] (\delta z_n)^{-2}. \quad (8.45)$$

При $\lambda = 2\pi c/\omega = 5 \cdot 10^3 \text{ \AA}$, $n = 1$, $x = 5$, $|\mathbf{p}^{0f}| = e\text{ \AA}$ и $z_n < 1/\delta$ величина $\Gamma_n^t \approx 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Следует, конечно, иметь в виду, что эта оценка справедлива лишь для достаточно «грязных» металлов или же при достаточно высоких температурах. В противном случае могут быть реализованы условия аномального скин-эффекта, когда формула (8.43) неверна.

Можно тем не менее ожидать, что и в условиях аномального скин-эффекта количественные расчеты величины Γ_n^t не опровергнут при $z_n \ll 1/\delta$ следующее из вышеприведенных оценок неравенство $\Gamma_n^t \ll \Gamma_n^l$.

Сделанные выше заключения позволяют не принимать во внимание величину Γ_n^t при вычислении скорости поверхностной аннигиляции, что и будет учтено нами в следующем параграфе.

Количество гибнущих из-за металлического тушения экситонов за 1 сек (без учета Γ_n^l) определяется соотношением

$$N = \sum_n \frac{1}{2\pi\hbar} \Gamma_n^l c_n,$$

где c_n — число экситонов в узле n .

При возбуждении экситонов светом функцию c_n можно считать зависящей только от расстояния до поверхности кристалла, т. е. считать $c_n \equiv c_{n_3}$. Если при этом величина c_n вообще слабо изменяется в приповерхностном слое*), то на единицу площади по-

*) Достаточно, чтобы величина c_{n_3} мало изменялась на длине существенного изменения функции Γ_n^l .

верхности раздела количество гибнущих экситонов равно $vc(0)$, где $c(0) = c_0/a^3$ — концентрация экситонов на границе раздела (т. е. при $z=0$), тогда как

$$v = \frac{a}{2\pi\hbar} \sum_{n_3=1}^{\infty} \Gamma_{n_3}^I \approx \frac{a\Gamma_1^I}{2\pi\hbar}. \quad (8.46)$$

При наличии металлического тушения функция c_n мало изменяется в приповерхностном слое только в том случае (случай слабого металлического тушения), когда тушение является медленным процессом, т. е. когда величина $\frac{1}{2\pi\hbar} \Gamma_1^I$ мала по сравнению со скоростью перескоков экситона $n_3 \rightarrow n_3 \pm 1$. Однако при наличии достаточно интенсивного металлического тушения величина c_{n_3} из-за быстрого убывания величины Γ_n^I при малых n_3 может испытывать сильные изменения. В этом случае соотношение (8.46) может быть использовано только для весьма грубой оценки скорости поверхностной аннигиляции v . В условиях, когда металлическое тушение интенсивно, для нахождения величины v требуется выход за рамки диффузионного приближения. Полученные при этом результаты обсуждаются в следующем параграфе.

Здесь же для оценки скорости v воспользуемся соотношением (8.46). Полагая, например, $\Gamma_1^I \approx 3 \text{ см}^{-1}$, $a \approx 5 \text{ \AA}$, получаем $v \approx 5000 \text{ см/сек}$, что по порядку величины согласуется с данными экспериментальных исследований металлического тушения в кристалле антрацена [381, 382].

§ 5. Тушение и адсорбция некогерентных экситонов малого радиуса на границе раздела молекулярный кристалл—металл или полупроводник

В предыдущем параграфе уже подчеркивалось, что для нахождения скорости поверхностной аннигиляции некогерентных экситонов требуется выход за рамки диффузионного приближения. Н. А. Ефремов и А. Г. Мальшуков [378] для расчета скорости поверхностной аннигиляции использовали уравнение случайных блужданий (см. гл. V, VI). При этом в [378] была также учтена зависимость энергии некогерентного экситона от расстояния до поверхности раздела. Зависимость эта следует из системы уравнений (8.10), если в этих уравнениях положить $\tilde{M}_{nm} = 0$ и, таким образом, не принимать во внимание их правую часть, содержащую матричные элементы резонансного межмолекулярного взаимодействия.

В этом приближении энергия экситона, находящегося в n -м узле молекулы,

$$E_n = \Delta\varepsilon_f + D_f(n), \quad (8.47)$$

где величина $D_f(n)$ определяется соотношением (8.56). Мнимая часть величины $D_f(n)$, определяющая скорость металлического тушения некогерентного экситона, рассматривалась в § 4. Что же касается ее вещественной части $\text{Re } D_f(n)$, то, в соответствии со сказанным в § 3,

$$\text{Re } D_f(n) = D^{(0)} + D^{(1)}\delta_{1n_3} + \text{Re } D_f^{(4)}(n). \quad (8.48)$$

Если для молекулы использовать модель гармонического осциллятора, то вычисление величины $\text{Re } D_f^{(4)}(n)$ без учета проникновения поля в металл приводит к результату, указанному во введении к этой главе. В соответствии с этим результатом

$$\text{Re } D_f^{(4)}(n) = -E_0 a^3 / z_n^3, \quad (8.49)$$

где $E_0 = |\mathbf{p}^{01}|^2 \alpha(\theta) / a^3$, $\alpha(\theta) \sim 1$, a — постоянная решетки, отвечающая кристаллографическому направлению вдоль оси z . Однако для электронных состояний f результат расчета величины $\text{Re } D_f^{(4)}(n)$, как уже указывалось, существенно зависит от структуры спектра электронных возбуждений и в одних случаях приводит для экситонов к появлению потенциальной ямы, в других — к появлению потенциального барьера. Естественно, что в тех случаях, когда глубина упомянутой ямы (или же высота барьера) не очень мала по сравнению с шириной энергетического уровня экситона, ее наличие должно оказывать влияние на кинетику металлического тушения некогерентных экситонов. Для когерентных экситонов указанные эффекты (см. § 3) также, конечно, играют роль, ибо могут приводить к появлению поверхностного уровня. При этом возникает дополнительный канал тушения экситонов, связанный с переходом на поверхностный уровень обменных экситонов.

Для некогерентных экситонов механизм влияния подложки иной. В этом случае наличие потенциальной ямы (или потенциального барьера) приводит к возникновению сил, действующих на экситоны и увлекающих их к (от) поверхности металла. Наиболее интересен, конечно, случай притяжения экситонов к подложке. В этом случае увлечение экситонов к поверхности (для когерентных экситонов — это захват на поверхностный уровень) приводит к увеличению концентрации экситонов около границы раздела. С другой стороны, металлическое тушение уменьшает ее. Поэтому в зависимости от свойств подложки и от свойств экситона возможно различное соотношение между этими двумя конкурирующими процессами. Ниже, следуя [378], возникающие при этом возмож-

ности обсуждаются на примере некогерентных экситонов. В частности, в зависимости от интенсивности притяжения экситонов к границе раздела вычисляется скорость их поверхностной аннигиляции.

Будем считать, что интенсивность накачки экситонов I постоянна в пространстве и времени и что молекулярный кристалл занимает область $z \geq 0$, а металл — область $z < d$ (d — ширина зазора). В этом случае заселенность узла решетки c_n зависит только от n_3 , так что уравнение случайных блужданий некогерентных возбуждений является одномерным (заселенность узла в дальнейшем обозначаем как c_n , $n \equiv n_3$). При учете перескоков только между ближайшими соседями это уравнение может быть записано следующим образом:

$$-(W_{n-1}^n + W_{n+1}^n)c_n + W_{n-1}^{n-1}c_{n-1} + W_{n+1}^{n+1}c_{n+1} - \left(\frac{1}{\tau_n} + \frac{1}{\tau}\right)c_n + I = 0, \quad (8.50)$$

где τ — время жизни экситона вдали от границы раздела сред, $\frac{1}{\tau_n} = \frac{1}{2\pi\hbar} \Gamma_n$ — вероятность металлического тушения в узле n , $W_{n'}^n$ — вероятность перескока $n' \rightarrow n$.

Имея в виду в дальнейшем кристаллы типа кристаллов антрацена или нафталина, для которых (см. гл. VII) при достаточно высоких температурах экситоны являются некогерентными с температурной зависимостью коэффициента диффузии (5.15), воспользуемся для вероятности перескока соотношением (4.117). В рассматриваемом нами случае это соотношение может быть переписано следующим образом*):

$$W_{n'}^n = 2\hbar^{-1} |M_{nn'}|^2 \sqrt{\frac{\pi}{B}} \exp\left[-\frac{(E_n - E_{n'} + A)^2}{B}\right], \quad (8.51)$$

где энергия E_n определяется формулами (8.47) и (8.48).

В неограниченном кристалле $E_n = E_{n'}$ и при учете перескоков только на соседний узел (см. (8.50)) для коэффициента диффузии $D_{zz} \equiv D$ находим, полагая величины c_n слабо изменяющимися на длинах порядка постоянной решетки a , следующее выражение:

$$D = a^2 W_{n+1}^n \equiv a^2/t = D_0 \exp(-E_a/k_B T),$$

где $E_a = k_B T A^2/B$ — высота активационного барьера (см. (5.15)), T — температура, $t = (W_{n+1}^n)^{-1}$ — среднее время перескока. При этом в рассматриваемом диффузионном приближении вместо функции дискретного аргумента, какой является заселенность c_n , используется концентрация экситонов $c(z) = c_n/a^3$, a^3 — объем элементарной ячейки.

*) Мы здесь отвлекаемся от вопроса о влиянии корреляций смещений на вероятность перескока и поэтому пишем A, B вместо \bar{A}, \bar{B} (см. гл. IV, § 10).

Функция $c(z)$, очевидно, удовлетворяет следующему уравнению:

$$Dc''(z) - \frac{1}{\tau} c(z) + \frac{I}{a^3} = 0. \quad (8.52)$$

При учете металлической подложки уравнение (8.52) также может быть использовано, если только размер граничащей с металлом области, где следует принимать во внимание отличия величин Γ_n и $E_n - E_{n'}$ от нуля, намного меньше, чем характерные длины задачи, такие, как длина диффузии экситонов $L = \sqrt{D\tau}$ и толщина молекулярного кристалла. В этом случае, как это уже неоднократно подчеркивалось, уравнение (8.52) следует решать при учете граничного условия (6.1а).

Из (8.50) следует, что полное число гибнущих за единицу времени экситонов (на 1 см^2 поверхности раздела) определяется соотношением

$$\frac{1}{2\pi\hbar a^3} \sum_n \Gamma_n c_n + \frac{1}{\tau a^3} \sum_n c_n = \frac{I}{a^3}. \quad (8.53)$$

Аналогичное уравнение баланса с использованием функции $c(z)$ имеет вид

$$vc(0) + \frac{1}{\tau} \sum_n c(na) = \frac{I}{a^3}. \quad (8.54)$$

Следовательно, скорость поверхностной аннигиляции должна удовлетворять условию

$$vc(0) = \frac{1}{2\pi\hbar a^3} \sum_n \Gamma_n c_n + \frac{1}{\tau} \sum_n \left[\frac{c_n}{a^3} - c(na) \right]. \quad (8.55)$$

Функция $c(z)$, удовлетворяющая уравнению (8.52) с граничным условием (6.1а), параметрически зависит от v :

$$c(z) = \frac{I\tau}{a^3} \left[1 - \frac{v\tau}{v + L} e^{-z/L} \right]. \quad (8.56)$$

Следовательно, если система уравнений (8.50) решена, то использование соотношения (8.55) позволяет определить скорость поверхностной аннигиляции в зависимости от интенсивности металлического тушения, а также учесть эффекты электростатического взаимодействия экситонов с поверхностью металла.

В уже цитированной ранее работе Н. А. Ефремова и А. Г. Малышкова [378] уравнение (8.50) решалось численно. При этом для энергии экситона E_n использовалось соотношение (сравни с (8.49))

$$E_n = \Delta\varepsilon_f + D^0 - \frac{E}{(\gamma + n)^3}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (8.57)$$

где энергия $E > 0$, что отвечает притяжению экситонов к границе раздела, тогда как интенсивность тушения принималась равной

(см. (8.41))

$$\Gamma_n = \Gamma'_n = 2\pi\hbar\Gamma/(n + \gamma)^4. \quad (8.58)$$

Фигурирующий в соотношениях (8.57) и (8.58) параметр γ определяет ширину зазора $d = \gamma a$ (a — постоянная решетки молекулярного кристалла) между металлом и диэлектриком.

Результаты расчета скорости поверхностной аннигиляции v в зависимости от указанных выше факторов приведены в таблицах 8.1 и 8.2. В частности, в таблице 8.1 приведены значения величины v , найденной в отсутствие эффектов электростатического взаимодействия экситона с металлом (т. е. при $E=0$; см. (8.57)), однако для разных значений отношения параметра $\xi = \Gamma t / \hbar$, определяющего отношение времени перескока t к времени металлического тушения экситона, локализованного на ближайшей к металлу молекуле кристалла (т. е. при $n=0$ и $\gamma=1$; см. (8.58), $\xi = \tau\Gamma\left(\frac{a}{L}\right)^2$).

Таблица 8.1

Скорость металлического тушения при $E=0$ и различных значениях параметра Γ и длины диффузии L (принято $\gamma=1$)

$\tau\Gamma$	750	1500		3000	6000	
$\frac{L}{a}$	100	40	100	200	100	100
$\tau \frac{a\Gamma}{L} \varphi(1)$	8,11	40,5	16,2	8,17	32,4	64,9
$\frac{v\tau}{L}$	8,23	61,0	17,0	8,45	35,6	86,1

Таблица 8.2

Зависимость величины μ от параметра притяжения E , расстояния до металла d и длины диффузии L при значении параметра затухания $\Gamma = 1500/\tau$. Скорость металлического тушения $v = \mu L/\tau$

$\gamma \equiv \frac{d}{a}$	$\frac{L}{a}$	$\frac{\tau v_0(\gamma)}{L}$	$E=0$	$E=E_0$	$E=3E_0$
1	40	40,5	62,0	475	—
1	100	16,2	17	28,5	131
1	200	8,17	8,45	12,7	49,3
3	40	0,743	0,783	0,852	—
3	100	0,297	0,301	0,299	0,312
3	200	0,149	0,149	0,146	—

В расчетах использовались следующие параметры кристалла: $a=5 \text{ \AA}$, $E_0 = |\mathbf{p}^{0f}|^2/8a^3 = 100 \text{ см}^{-1}$ ($p^{0f} = e\text{\AA}$), величина активационного барьера $E_a = 300 \text{ см}^{-1}$.

Подстановка соотношения (8.58) в (8.46) позволяет определить скорость поверхностной аннигиляции при слабом металлическом тушении (см. § 4). Это значение скорости ниже будем обозначать через v_0 , дабы отличить ее от более точного значения v , определяемого уравнением (8.55). Согласно (8.46) и (8.58)

$$v_0 = a\Gamma\varphi(\gamma), \quad (8.59)$$

где

$$\varphi(\gamma) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+\gamma)^4}. \quad (8.59a)$$

Прежде чем обратиться к обсуждению результатов расчета, содержащихся в таблицах 8.1 и 8.2, отметим, что при больших $\gamma \gg 1$ в сумме (8.59a) можно перейти к интегралу, который легко вычисляется. В результате находим, что при $\gamma \gg 1$

$$\varphi(\gamma) = \int_0^{\infty} \frac{dn}{(n+\gamma)^4} = \frac{1}{3} \frac{1}{\gamma^3}. \quad (8.60)$$

Таким образом, для достаточно широких зазоров между металлом и диэлектриком, когда тушение заведомо слабо, его скорость $v_0 \approx v$ оказывается обратно пропорциональной кубу ширины зазора, что и наблюдается экспериментально (см. ниже).

На основании данных, приведенных в таблице 8.1, приходим к заключению, что, как и следовало ожидать, значения v и v_0 оказываются близкими, когда параметр $\Gamma t \equiv \tau\Gamma (a/L)^2 \ll 1$. Если же это неравенство не выполняется, то $v > v_0$.

Данные в таблице 8.2 иллюстрируют влияние притяжения экситонов к металлу на их металлическое тушение. Особенно сильным это влияние оказывается при малых зазорах между металлом и диэлектриком (т. е. при малых γ). При этом имеет место также сильное расхождение между точным (v) и приближенным (v_0) значениями скорости поверхностной аннигиляции. Такое расхождение значений v и v_0 связано с тем, что сильное притяжение экситонов к металлу приводит к резкому изменению концентрации экситонов у поверхности металла, когда использование формулы (8.46) становится необоснованным. Однако с ростом ширины зазора между металлом и диэлектриком влияние притяжения экситонов на металлическое тушение быстро уменьшается, так что формула (8.46) становится достаточно точной.

Экспериментальные исследования металлического тушения экситонов в настоящее время еще только начинаются и имеющиеся

здесь результаты немногочисленны [381—383]. В частности, в первой из упомянутых работ изучалось влияние металлического тушения экситонов в антрацене на интенсивность люминесценции, возбуждаемой светом с различными коэффициентами поглощения $k=1/l_a$, где l_a — глубина проникновения. В стационарном случае концентрация экситонов $c(z)$ удовлетворяет уравнению

$$Dc''(z) - \frac{1}{\tau}c(z) + I_0 k e^{-kz} = 0.$$

Решая это уравнение при граничном условии (6.1а), нетрудно найти величину $F(v)$, которая определяет интенсивность люминесценции при наличии металлического тушения

$$F(v) = \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} c(z) dz,$$

а также величину $F(0)$, найденную в условиях, когда металлическое тушение отсутствует. Относительное изменение интенсивности удобно характеризовать отношением

$$\eta = F(0)/[F(0) - F(v)],$$

которое оказывается равным

$$\eta = \frac{l_a + L}{L} \left(1 + \frac{L}{v\tau} \right), \quad L = \sqrt{D\tau}. \quad (8.61)$$

В работе [381] на одну из поверхностей монокристалла антрацена, выращенного в виде плоскопараллельной пластинки, напылялась тонкая пленка алюминия, пропускавшая 10% возбуждающего люминесценцию света. На таком образце исследовалась зависимость интенсивности люминесценции $F(v)$ от глубины проникновения возбуждающего света l_a . Затем аналогичная зависимость изучалась при возбуждении люминесценции со стороны непокрытой металлом поверхности, когда металлическое тушение отсутствовало (т. е. при $v=0$). С помощью найденных указанным образом значений $F(v)$ и $F(0)$ находилась зависимость функции $\eta = \eta(l_a)$ (рис. 8.2). Таким образом, как это следует из приведенных данных, величина η приблизительно оказывается, в согласии с (8.61), линейной функцией l_a , пересекающей ось абсцисс ($l_a \approx 0$) при $\eta = 1 + L/v\tau = 1 \pm 0,1$, так что $L/v\tau \leq 0,1$ или $v \geq 10 L/\tau$. С другой стороны, согласно (8.61), наклон прямой

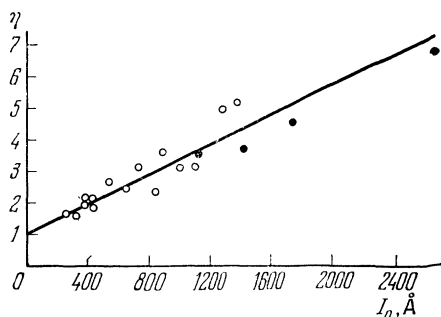


Рис. 8.2. Зависимость величины $\eta = F(0)/[F(0) - F(v)]^3$ от глубины проникновения возбуждающего света (кристалл антрацена покрыт полупрозрачным слоем серебра).

$\eta = \eta(l_a)$ равен $\alpha = \frac{1}{L} \left(1 + \frac{L}{v\tau}\right)$, или, принимая во внимание вышесказанное, $\alpha = (1 \pm 0,1)/L$. Сравнение этого выражения с экспериментально найденной величиной наклона позволило найти длину диффузионного смещения $L = 420 \pm 20 \text{ \AA}$, что находится в хорошем согласии с результатами, полученными ранее (см. гл. VII). Знание же величины L позволило найти также и нижнюю оценку для величины $v \geq 10 L/\tau$, которая при $\tau \approx 10^{-8} \text{ сек}$ имеет вид $v \geq 4 \cdot 10^3 \text{ см/сек}$.

В работе [382] описанные выше измерения величины η были проведены для аналогичных образцов, в которых, однако, между металлической пленкой и антраценом внедрялся слой прозрачного диэлектрика (в [382] использовались препараты чистых жирных кислот C_{14} , C_{18} , C_{20} и C_{22}).

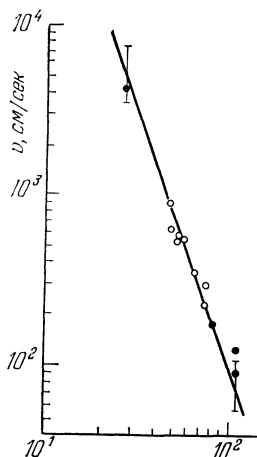
Толщина слоя в разных образцах варьировалась, что позволило определить зависимость скорости поверхностной аннигиляции от ширины зазора d между металлом и молекулярным кристаллом.

Рис. 8.3. Зависимость скорости металлического тушения некогерентного экситона на v от толщины зазора.

Выше уже подчеркивалось, что при $\gamma = d/a \geq 1$ тушение является слабым, так что $v \approx v_0$. Принимая это во внимание, на основании соотношений (8.61), (8.59) и (8.60), приходим к выводу, что величина η как функция d может быть записана в следующем виде:

$$\eta = \frac{l_a + L}{L} \left(1 + \frac{d^3}{d_0^3}\right), \quad (8.61a)$$

где $d_0 = (a^4 \tau \Gamma / 3L)^{1/3}$. Экспериментальные данные, полученные в [382], находятся в согласии с (8.61a) и, таким образом, подтверждают зависимость $v_0 \sim d^{-3}$ (см. рис. 8.3). Фигурирующая в (8.61a) длина d_0 оказалась равной $d_0 \approx 62 \pm 4 \text{ \AA}$. Так как перпендикулярная ab -плоскости антрацена постоянная решетки $a \approx 10 \text{ \AA}$, а отношение $L/a\tau \approx 4 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$, используя указанное значение d_0 , находим, что $\Gamma \approx 4,5 \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1}$. При $\gamma = 2$ (в [382] минимальная толщина $d_{\min} \approx 20 \text{ \AA} = 2a$) вероятность тушения равна, согласно (8.59), (8.60), $\Gamma/24 \approx 2 \cdot 10^{-10} \text{ сек}^{-1}$. Таким образом, использованное выше условие слабого тушения ($v \approx v_0$) оказывается действительно выполненным, ибо в обсуждаемом случае вероятность перескока экситона



$\frac{1}{t} = \frac{L^2}{a^2 \tau} \approx 2 \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1} \gg \frac{\Gamma}{24}$. Интересно, что если, в соответствии с результатом [382], считать $\Gamma = 4,5 \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1}$, то соотношение (8.59) при $\gamma = 1$ дает скорость $v_0 \approx 4,5 \cdot 10^4 \text{ см/сек}$. Это значение оказывается на порядок большим нижней оценки v , полученной в [381]. Если отвлечься от возможных нюансов, связанных с особенностями технологии изготовления использованных в [381] и [382] образцов, такой разброс результатов безусловно требует специального анализа.

Таким образом, описанные выше эксперименты лишь качественно подтверждают теорию металлического тушения некогерентных экситонов, причем наиболее важным здесь результатом, наряду с наблюдением самого факта тушения, является, конечно, экспериментальное наблюдение зависимости $\eta = \eta(d)$.

Интересной представляется возможность изучения притяжения экситонов к поверхности в условиях, когда молекулярный кристалл граничит не с металлом, а с полупроводником, ширина запрещенной зоны которого Δ несколько превышает энергию экситона $\hbar \omega_{0f}$ [378]. Это обеспечивает слабость тушения, однако может приводить к достаточно сильному притяжению экситонов к поверхности, если диэлектрическая проницаемость полупроводника на частоте $\omega = \omega_{0f}$ достаточно велика.

В работе [378] уравнение (8.50) с $\tau_n = \infty$ решалось с использованием соотношения (8.57).

Результаты численных расчетов показывают, что при $E = 30 E_0$, $a = 5 \text{ \AA}$ и $L = 100 a$ концентрация некогерентных экситонов на ближайшей к полупроводнику кристаллической плоскости в 100 раз превышает концентрацию экситонов в объеме, при $E = 10 E_0$ — в 70 раз, при $E = 3 E_0$ — в 5 раз (речь идет о числе экситонов на 1 см^2 мономолекулярного слоя, параллельного поверхности раздела сред).

Эффект накопления интересен также в связи с открывающимися здесь новыми возможностями изучения коллективных явлений в системе двумерных когерентных экситонов. Ранее уже отмечалось (см. § 4), что наличие достаточно глубоких поверхностных уровней, обусловленных влиянием подложки с высокой поляризуемостью, приводит к захвату объемных экситонов. При достаточно низких температурах этот захват необратим, и это приводит к повышению концентрации поверхностных экситонов.

Действительно, при $v = \infty$ из соотношения (8.56) следует, что за 1 сек на поверхностный уровень приходит I_s экситонов, где $I_s = -D \frac{dc}{dz} \Big|_0 = \frac{D}{L} c_0$, $c_0 = \frac{I\tau}{a_3}$ — концентрация объемных экситонов при $z \gg L$. Если теперь считать, что время жизни поверх-

ностного экситона равно примерно времени жизни экситона объемного (вдали от границы) *), то в стационарных условиях концентрация поверхностных экситонов оказывается равной $c_s = I_s \tau = c_0 L$.

Вдали от границы кристалла на 1 см^2 мономолекулярного слоя приходится $c_0 a$ экситонов, так что концентрация поверхностных экситонов оказывается большей концентрации объемных в L/a раз. Для антрацена ($L \approx 500 \text{ \AA}$, $a \approx 10 \text{ \AA}$) это означает 50-кратное увеличение концентрации и, например, при $c_0 \approx 10^{18} \text{ 1/см}^3$ отвечает ее значению $c_s \approx 5 \cdot 10^{12} \text{ 1/см}^2$.

§ 6. Металлическое тушение когерентных экситонов, эффекты пространственной дисперсии и ДГУ

При рассмотрении затухания поверхностных состояний, обладающих в диэлектрике глубиной проникновения, меньшей глубины скин-слоя, слагаемые в выражении для функции $f(\omega, \mathbf{k}_\perp)$ (см. (8.8a)), зависящие от $\varepsilon_t(\omega, \mathbf{k})$, могут быть опущены. В этом приближении использование соотношения (8.15) приводит для обусловленной металлическим тушением ширины уровня «микроскопического» поверхностного экситона (8.34) к следующему результату:

$$\Gamma(\mathbf{k}_\perp, n_3) = \frac{1}{a^2} \sum_{\mathbf{g}_\perp} \int \frac{\varepsilon_t''(\omega, k_3, \mathbf{k}_\perp + \mathbf{g}_\perp) |\mathbf{p}^0 \mathbf{f} \mathbf{K}(\mathbf{g}_\perp)|^2 dk_3}{[k_3^2 + (\mathbf{g}_\perp + \mathbf{k}_\perp)^2] |\varepsilon_t(\omega, k_3, \mathbf{k}_\perp + \mathbf{g}_\perp)|^2} \exp[-2z_n |\mathbf{k}_\perp + \mathbf{g}_\perp|], \quad (8.62)$$

где $\mathbf{K}(\mathbf{g}_\perp) \equiv (\mathbf{k}_\perp + \mathbf{g}_\perp, i/|\mathbf{k}_\perp + \mathbf{g}_\perp|)$.

Таким образом, для когерентных поверхностных экситонов (8.34) величина Γ с ростом n_3 , а также с ростом ширины зазора d между металлом и молекулярным кристаллом убывает не по степенному закону, как это имеет место для некогерентных экситонов, а экспоненциально.

Металлическое тушение макроскопических поверхностных экситонов, а также, в более общей постановке, металлическое тушение поверхностных поляритонов могут быть изучены при использовании феноменологических уравнений Максвелла с импедансными граничными условиями (см. [377], а также [386], где можно найти ссылки и на экспериментальные работы).

Мы не будем останавливаться на полученных здесь результатах (их обзор содержится в [386]), а перейдем к нахождению скорости поверхностной аннигиляции когерентных объемных экситонов [379] (объемных поляритонов; см. § 11 гл. IV).

*) Как это может иметь место на границе с полупроводником (см. выше).

Допустим, что полубесконечный изотропный кристалл отделензором толщины d от металлической поверхности. Ось Oz считается направленной перпендикулярно границам раздела. Задача о вычислении скорости поверхностной аннигиляции *) значительно облегчается, если принять во внимание тот факт, что размер области вблизи границы раздела, где наиболее интенсивно происходит гибель экситонов (поляритонов), гораздо меньше, чем длина их свободного пробега.

Нетрудно в этом случае связать скорость v с коэффициентом внутреннего отражения поляритонов от границы кристалла. Соответствующее выражение имеет вид

$$vc(0) = \sum_{\mathbf{k}} (1 - R_{\mathbf{k}}) I_z(\mathbf{k}), \quad (8.63)$$

где $R_{\mathbf{k}}$ — коэффициент отражения волны с волновым вектором \mathbf{k} , $I_z(\mathbf{k})$ — падающий на границу поток экситонов, $c(0)$ — концентрация экситонов на границе. Равенство (8.63) очевидно, справа и слева записано число гибнущих экситонов в единицу времени на единицу поверхности.

Допустим, что падающие на границу экситоны находятся в термодинамическом равновесии **). Кроме того, учтем, что число волн, у которых вектор электрического поля \mathbf{E} лежит в плоскости падения (p — поляризация), будем считать равным числу волн, у которых вектор \mathbf{E} перпендикулярен этой плоскости (s — поляризация). В приближении эффективной массы имеем

$$I_z(\mathbf{k}) = \frac{\hbar \bar{k}_z}{M} A e^{-\hbar^2 k^2 / 2MT}; \quad (8.64)$$

A — нормировочная константа. При вычислении коэффициента отражения следует учесть, что интересующие нас частоты находятся в области экситонного спектра и, следовательно, важен учет добавочных волн, возникающих при отражении [116]. В связи с этим обстоятельством возникает вопрос о дополнительном граничном условии для компонент полей. В настоящее время нет каких-либо надежных данных о виде этого условия для тех или иных типов кристаллов. Однако можно утверждать, что наиболее общее дополнительное граничное условие имеет вид [116]

$$\left(\mathbf{P} + \alpha \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial z} \right) \Big|_{z=0} = \gamma \mathbf{E}, \quad (8.65)$$

где \mathbf{P} — экситонная часть поляризации. Здесь мы рассмотрим лишь частный случай этого условия, когда $\gamma = \alpha = 0$. Остальные

*) Приведенные ниже результаты расчетов получены совместно с А. Г. Мальшуковым и Е. Я. Глушко.

***) Речь идет об экситонах (поляритонах) выше «горла» (см. § 11 гл. IV, рис. 4.4).

граничные условия — это обычные условия на границе раздела двух сред. Удобно записать их в виде

$$\frac{E_y^{(s)}}{H_x^{(s)}} \Big|_{z=0} = -Z_s(\omega, k_x), \quad \frac{E_x^{(p)}}{H_y^{(p)}} \Big|_{z=0} = Z_p(\omega, k_x), \quad (8.66)$$

где H — вектор напряженности магнитного поля и индексы s и p означают поляризацию падающих на границу волн. Оси выбраны так, что ось x лежит в плоскости падения волны. Величины $Z(\omega, k_x)$ нетрудно связать с поверхностным импедансом металла $\xi(\omega, k_x)$. Так как величина зазора между поверхностями кристалла и металла равна d , то из уравнений Максвелла следует

$$Z(\omega, k_x) = Z_0 \frac{Z_0 + \xi(\omega, k_x) \operatorname{cth} xd}{\xi(\omega, k_x) + Z_0 \operatorname{cth} xd}, \quad (8.67)$$

где $Z_{0p} = -\frac{ic}{\omega \varepsilon} \sqrt{k_x^2 - \varepsilon \frac{\omega^2}{c^2}}$, $Z_{0s} = \frac{i\omega}{c \sqrt{k_x^2 - \varepsilon \frac{\omega^2}{c^2}}}$, $x = \sqrt{k_x^2 - \varepsilon \frac{\omega^2}{c^2}}$,

ε — диэлектрическая проницаемость вещества, заполняющего зазор. Поверхностный импеданс металла при зеркальном отражении электронов от границы имеет вид

$$\begin{aligned} \xi_s(\omega, k_x) &= -\frac{i\omega}{\pi c} \int_{\frac{\omega}{c}}^{\omega} \frac{dk_z}{\varepsilon_t - k^2}, \\ \xi_p(\omega, k_x) &= -\frac{i\omega}{\pi c} \int dk_z \left[\frac{k_z^2}{k^2 \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_t - k^2 \right)} + \frac{\frac{c^2}{\omega^2} k_x^2}{k - \varepsilon_l(\omega, k_x)} \right], \end{aligned} \quad (8.68)$$

где ε_t и ε_l — поперечная и продольная диэлектрические проницаемости металла.

Система граничных условий (8.65), (8.66) совместно с уравнениями Максвелла позволяет найти коэффициенты отражения R_s и R_p . При этом связь между электрической индукцией D и полем E в кристалле имеет вид

$$D(\omega, k_x) = \varepsilon(\omega, k) E(\omega, k_x),$$

кристалл считается изотропным и

$$\varepsilon(\omega, k) = \varepsilon_0 \left(1 + \frac{\omega_{LT}}{\Omega(\mathbf{k}) - \Delta\omega} \right), \quad (8.69)$$

где $\Delta\omega = \omega - \omega_0$, $\Omega(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2M$, $\omega_{LT} = \omega_{\parallel} - \omega_{\perp}$ — продольно-поперечное расщепление экситона.

Электрическое поле в общем случае при наличии добавочных волн представляет собой суперпозицию нескольких полей. Это поля

падающей и отраженной волн E_0 и E_1 , а также две добавочные волны E_2 и E_3 , экспоненциально затухающие в кристалле *), причем

$$E_i(\mathbf{r}) = E \exp(ik_x x + ik_z z).$$

Для добавочных волн $\text{Im } k_{zi} > 0$.

Показатели преломления $n_i^2 = k_i^2 c^2 / \omega^2$ для каждой из волн удовлетворяют дисперсионным соотношениям (см. [116])

$$\varepsilon(\omega, n_i) = n_i^2, \quad i = 0, 1, 2, \quad \varepsilon(\omega, n_3) = 0. \quad (8.70)$$

В случае s поляризации из двух добавочных волн остается лишь одна поперечная n_2 и граничные условия имеют вид

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^2 E_{yi} &= - \sum_{i=0}^2 H_{xi} Z_s(\omega, k_x), \\ \sum_{i=0}^2 E_{yi} (n_i^2 - \varepsilon_0) &= 0. \end{aligned} \quad (8.71)$$

Для p поляризованных волн следует учитывать обе добавочные волны, и граничные условия имеют вид

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^3 E_{xi} &= \sum_{i=0}^3 H_{yi} Z_p(\omega, k_x), \\ \sum_{i=0}^2 E_{xi} (n_i^2 - \varepsilon_0) - E_{x3} \varepsilon_0 &= 0, \\ \sum_{i=0}^2 E_{zi} (n_i^2 - \varepsilon_0) - E_{z3} \varepsilon_0 &= 0. \end{aligned} \quad (8.72)$$

Уравнения (8.71)–(8.72) позволяют найти коэффициенты отражения R_s и R_p

$$R = |E_1/E_0|^2.$$

При вычислении импеданса металла в (8.68) использовались значения $\varepsilon(\omega, k)$ в гидродинамическом приближении [412]

$$\varepsilon_l(\omega, k) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \frac{1}{3} k^2 v_F^2 + \frac{i\omega}{\tau}}, \quad \varepsilon_t(\omega, k) = 1 - \frac{\omega_p}{\omega^2 + i \frac{\omega}{\tau}},$$

где τ' — время свободного пробега электрона в металле.

Результаты расчета скорости металлического тушения приведены на рис. 8.4. Значение плазменной частоты для металла принималось равным $\omega_p = 6 \cdot 10^{16} \text{ сек}^{-1}$.

*) Ниже предполагается, что температура кристалла достаточно низка, так что большинство экситонов поперечны (их частоты $\omega < \omega_{||}$).

Фигурирующие в (8.69) величины ϵ_0 , ω_{LT} , ω_{\perp} и M приняты такими, какие имеют место для экситона в CdS (см. § 11, гл. IV).

Приведенные результаты относятся к случаю, когда $\tau' = 2 \cdot 10^{-15}$ сек. Температурная зависимость v , показанная на рис. 8.4, не включает в себя температурную зависимость τ' . Для не слишком чистых металлов в области низких температур τ' определяется рассеянием электронов на примесях и действительно слабо зависит от температуры. При $T = 100^\circ\text{K}$, как показывают оценки, величина $v \approx 1000$ см/сек.

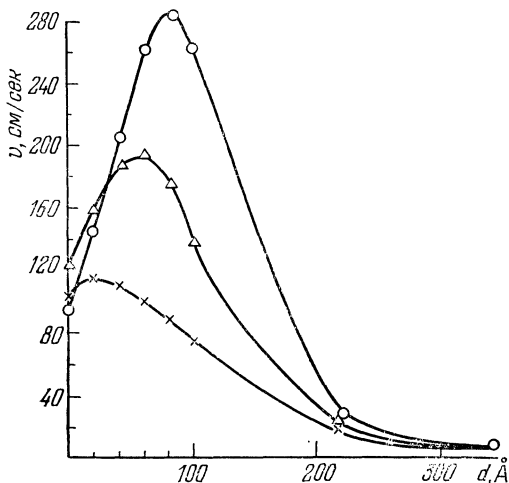


Рис. 8.4. Зависимость скорости металлического тушения когерентных экситонов от толщины зазора при разных температурах: \times — $T = 3,6^\circ\text{K}$, Δ — $T = 7,1^\circ\text{K}$, \circ — $T = 14,4^\circ\text{K}$.

Заметим, что скорость металлического тушения в рассматриваемом случае слабее зависит от величины зазора между поверхностями металла и полупроводника, чем скорость тушения некогерентных экситонов в молекулярных кристаллах, которая пропорциональна d^{-3} (см. § 4). Так как интенсивность металлического тушения экситонов зависит от вида добавочных граничных условий (ДГУ), экспериментальные исследования этого тушения открывают новые возможности определения вида ДГУ.

Отметим интересные качественные особенности в металлическом тушении, которые возникают в том случае, когда между металлом и диэлектриком имеется зазор. Если $d \geq 1/k_T$, $k_T = \frac{1}{\hbar} \sqrt{3Mk_B T}$, возникает ситуация, аналогичная имеющей место при изучении поверхностных волн методом НПВО (см., например, [386]). При $d \ll 1/k_T$ объемные поляритоны не возбуждают поверхностные

волны. Если, однако, $d \geq 1/k_T$, в игру вступает новый механизм металлического тушения, поскольку в этих условиях, как и при реализации метода НПВО, поляритон может погибнуть, возбудив поверхностный плазмон металла той же энергии (при учете запаздывания спектр поверхностных плазмонов в металле простирается от $\omega=0$ до $\omega=\omega_p$; см. [386]).

В связи с затронутыми здесь вопросами отметим ряд работ Филпотта (см. [389]; там же можно найти ссылки и на другие теоретические работы этого направления; интересные экспериментальные данные получены в [390]), где обсуждается влияние металлической поверхности на время жизни и каналы распада возбужденного состояния отдельной молекулы; при этом принимается во внимание и механизм возбуждения поверхностных плазмонов.

Возбуждение поверхностных плазмонов оказывается возможным, поскольку при наличии одной молекулы над поверхностью металла трансляционная симметрия оказывается полностью нарушенной (излучатель (антенна) над проводящей поверхностью; этот случай обсуждался еще в начале этого века Зоммерфельдом; ссылки см. в [386]). Если, однако, над металлом и в тесном контакте с ним ($d=0$) имеется, например, молекулярный кристалл, то его объемные возбуждения (объемные поляритоны) в условиях идеального контакта не могут, как это подчеркивалось ранее, возбуждать поверхностные волны. Если, однако, каким-либо способом создать нестационарное возбужденное состояние, отвечающее электронному возбуждению одной молекулы, то это состояние, распадаясь, будет порождать весь набор резонирующих нормальных волн и, в частности, также и волны поверхностные. Последние, как это показано Д. Н. Мирлиным и его сотрудниками [391], могут быть зафиксированы в спектрах флуоресценции с помощью призмы НПВО. Спектр этих поверхностных волн должен отличаться от спектра поверхностных плазмонов металла влиянием диэлектрического слоя. В [391] возбужденные состояния отдельных молекул в кристалле возникали при безызлучательных переходах из более высоких возбужденных электронных состояний.

В заключение отметим, что экспериментальные исследования металлического тушения когерентных экситонов, по-видимому, еще не проводились. Ясно, однако, что с их развитием откроются новые возможности изучения как свойств экситонов, так и особенностей контакта металл—диэлектрик (электронной структуры переходного слоя; ее влияние оказывается особенно сильным в процессе поверхностной диссоциации экситона с образованием электрона и дырки [392]; о возможности изучения ДГУ мы уже упоминали ранее).

ЛИТЕРАТУРА

1. *A. Сент-Дьерди*, Биоэнергетика, Физматгиз, 1960.
2. *A. Mitchell, M. Zemansky*, Resonance radiation and excited atoms. Cambridge, 1934, 1961. (Русск. пер. *А. Митчел, М. Земанский*, Резонансное излучение и возбужденные атомы, М.—Л., 1937.)
3. *С. И. Вавилов*, Zs. Phys. **31**, 750 (1925); **53**, 665 (1929); Собр. соч., т. I, стр. 165, 275, М., 1954.
4. *С. И. Вавилов*, Zs. Phys. **50**, 52 (1928); Acta Phys. Polonica **5**, 417 (1936); Собр. соч., т. I, стр. 267, 438, М., 1954; *Б. Я. Свешников*, Acta physicochimica URSS **3**, 257 (1935); **7**, 755 (1937); Труды ГОИ т. XII, вып. 108 (1938).
5. *J. Perrin*, 2-me Conceil de Chimie Solvay, Bruxelles (1924).
6. *F. Perrin*, Ann. Phys., 10^e serie, **12**, 169 (1929).
7. *С. И. Вавилов* и *П. П. Феофилов*, ДАН СССР **34**, 243 (1942); *С. И. Вавилов*, ДАН СССР **35**, 110 (1942); Собр. соч., т. II, стр. 116, 122, 152, М., 1954; ЖЭТФ **13**, 13 (1943); J. Phys. USSR **7**, 141 (1947).
8. *М. Д. Галанин*, ЖЭТФ **21**, 126 (1951); Труды ФИАН СССР **12**, 3 (1960).
9. *В. Л. Левшин, Е. Г. Баранова*, Опт. и спектр. **6**, 55 (1959); *V. L. Levshin and Yu. I. Grineva*, Acta physica polonica **34**, 791 (1968).
10. *С. И. Вавилов* и *М. Д. Галанин*, ДАН СССР **67**, 811 (1949).
11. *П. П. Феофилов* и *Б. Я. Свешников*, ЖЭТФ **10**, 1372 (1940).
12. *Th. Förster*, Ann. Physik **2**, 55 (1948); Zs. Naturf. **4a**, 321 (1949); Discussion Faraday Soc. **27**, 7 (1959).
13. *D. L. Dexter*, J. Chem. Phys. **21**, 836 (1953).
14. *G. W. Robinson, R. P. Frosch*, J. Chem. Phys. **37**, 1962 (1962); **38**, 1187 (1963).
15. *Я. И. Френкель*, Phys. Rev. **37**, 17, 1276 (1931).
16. *J. Frank, E. Teller*, J. Chem. Phys. **6**, 861 (1938).
17. *R. Peierls*, Ann. Phys. **13** (5), 905 (1932).
18. *E. J. Bowen*, Nature **142**, 1081 (1938); *E. J. Bowen, E. Mikiewicz*, Nature **159**, 706 (1947).
19. *K. Arker, E. Taft*, Phys. Rev. **81**, 678 (1951).
20. *R. S. Knox*, Theory of Excitons, Acad. Press, New York, 1963 (есть русский перевод *Р. Нокс*, Теория экситонов, «Мир», 1966).
21. *Ч. Б. Луцик, И. К. Витол, М. А. Эланго*, УФН **122**, 223 (1977); *И. Л. Куусман, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Луцик*, Труды Ин-та физики АН Эст. ССР **46**, 5 (1976); *Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Луцик, Г. А. Соовик*, Труды Ин-та физики АН Эст. ССР **36**, 5 (1969).
22. *F. J. Himsel, J. Jortner, E. E. Koch, Z. Ophir, D. Pudewill, B. Raz, V. Saile, N. Schwenter, M. Skibowski*, Seventh Molecular Crystal Symposium, Nikko, Japan, 1975, p. 3; *Z. Ophir et al.*, J. Chem. Phys. **62**, 650 (1975).
- 22б. *И. Я. Фуголь, Е. В. Савченко, А. Г. Белов*, ФНТ **1**, 750 (1975); *Е. В. Савченко, И. Я. Фуголь*, ФНТ **1**, 1438 (1975).

23. *Ya. E. Pokrovsky*, Phys. Stat. Sol. (a) **11**, 386 (1972); *Ya. E. Pokrovsky, A. Kaminskii, K. Svistunova*, Proc. X Internat. Conf. Phys. Semicond. USAEC, 1970, 504.
24. Excitons at High Density, Ed. by H. Haken and S. Nikitine, Springer Tracts in Modern Physics, 1975.
25. *Л. В. Келдыш*, УФН **100**, 514 (1970).
26. *Ю. И. Карханин, В. Е. Лапшарев*, ДАН СССР **101**, 829 (1955).
27. *А. Н. Файдыш*, ДАН УССР **6**, 215 (1955).
28. *В. М. Агранович, И. Я. Кучеров, А. Н. Файдыш*, Ученые записки Киевского гос. университета № 1, 27 (1956); УФЖ **2**, 61 (1957).
29. *М. Д. Галанин, З. А. Чижикова*, Опт. и спектр. **1**, 175 (1956).
30. *В. М. Агранович, А. Н. Файдыш*, Опт. и спектр. **1**, 885 (1956).
31. *В. М. Агранович*, Опт. и спектр. **3**, 84 (1957).
32. *Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц*, Квантовая механика, Физматгиз, 1963.
33. *Р. Пантел, Г. Пунхоф*, Основы квантовой электроники, М., 1972.
34. *А. И. Бурштейн*, Теор. и эксп. химия **1**, 563 (1965).]
35. *В. Я. Гамурарь, Ю. Е. Перлин, Б. С. Цукерблат*, ФТТ **11**, 1193 (1969).
36. *Е. Д. Трифонов, В. Л. Шехтман*, Phys. Stat. Sol. **41**, 855 (1970).
37. *Е. Д. Трифонов, В. Л. Шехтман*, в сб. «Физика примесных центров в кристаллах», стр. 585—596, Материалы Международн. семинара 21—26 сент. 1970, Таллин, 1972.
38. *А. С. Азабекян и А. О. Мелякян*, в сб. «Передача энергии в конденсированных средах» (Труды I Всесоюзн. семинара по безызлучательной передаче энергии, Лори, 6—12 окт. 1969 г.), стр. 5—16, Ереван, 1970.
39. *Е. Ф. Кустов и Л. И. Сурогин*, там же, стр. 17—25.
40. *В. П. Коньшев и А. И. Бурштейн*, Теор. и эксп. химия **4**, 192 (1968).
41. *П. Г. Крюков и В. С. Летохов*, УФН **99**, 169 (1969).
42. *И. А. Полуэктов, Ю. М. Попов и В. С. Ройтберг*, УФН **114**, 97 (1974).
43. *А. С. Давыдов и А. А. Сериков*, Phys. Stat. Sol. **51**, 57 (1972).
44. *Th. Förster*, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Göttingen, 1951.
45. *Th. Förster*, in Mod. Quantum Chem., p. 111, 93, L., N. Y., 1965.
46. *D. L. Dexter, Th. Förster, R. S. Knox*, Phys. Stat. Sol. **34**, K159 (1969).
47. *Е. Д. Трифонов*, Изв. АН СССР, сер. фпз. **35**, 1330 (1971).
48. *Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц*, Теория поля, Физматгиз, 1962.
49. *М. А. Ельяшевич*, Атомная и молекулярная спектроскопия, Физматгиз, 1962.
50. *М. Д. Галанин*, ЖЭТФ **28**, 485 (1955).
51. *И. М. Розман*, Опт. и спектр. **4**, 536 (1958).
52. *А. М. Самсон*, Опт. и спектр. **13**, 511 (1962).
53. *М. М. Агрест, С. Ф. Килин, М. М. Рикенглаз, И. М. Розман*, Опт. и спектр. **27**, 946 (1969).
54. *В. В. Антонов-Романовский*, ДАН СССР **9**, 93 (1936); Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров, М., 1966.
55. *М. З. Максимов, И. М. Розман*, Опт. и спектр. **12**, 606 (1962).
56. *М. С. Михелашвили, И. М. Розман, Г. С. Цукая*, Опт. и спектр. **36**, 352 (1974).
57. *И. М. Розман*, Опт. и спектр. **10**, 354 (1961).
58. *Е. А. Андреевцев, Е. Е. Барони, В. С. Викторова, К. А. Ковырзина, И. М. Розман, В. М. Шония*, Опт. и спектр., сб. «Люминесценция», 1963, стр. 128.
59. *Е. А. Андреевцев, Е. Е. Барони, И. М. Розман, В. М. Шония*, Опт. и спектр., сб. «Люминесценция», 1963, стр. 131.
60. *Е. А. Андреевцев, С. Ф. Килин, И. М. Розман, В. И. Широков*, Изв. АН СССР, сер. фпз. **27**, 533 (1963).
61. *Я. А. Терской, В. Г. Брудзь, О. Н. Королькова*, Опт. и спектр. **25**, 516 (1968).

62. *L. Stryer, R. P. Haugland*, Proc. Nat. Ac. Sci. 58, 719 (1967); *R. P. Haugland, J. Yguerabide, L. Stryer*, ibid. 63, 23 (1969).
63. *М. Д. Галанин*, Труды ФИАН СССР 5, 341 (1950).
64. *A. Jablonski*, Acta Phys. Polonica 14, 295 (1955); 17, 481 (1958).
65. *A. Ore*, J. Chem. Phys. 31, 442 (1959).
66. *R. S. Knox*, Physica 39, 361 (1968).
67. *F. W. Craver, R. S. Knox*, Mol. Phys. 22, 385 (1971).
68. *C. Bojarski*, Acta Phys. Polonica 34, 853 (1968); J. Luminescence 5, 413 (1972).
69. *A. Kawski, J. Kaminski*, Acta Phys. Polonica A37, 591 (1970); Zs. Naturf. 29a, 452 (1974).
70. *И. М. Розман, Р. Ш. Сичинава*, Изв. АН СССР, сер. физич. 39, 1863 (1975).
71. *Е. Н. Бодунов*, Опт. и спектр. 41, 990 (1976); Журнал прикл. спектр. 26, 1123 (1977).
72. *R. P. Jemenger and R. M. Pearlstein*, J. Chem. Phys. 59, 4064 (1973).
73. *П. П. Теофилов*, Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов, Физматгиз, 1959, гл. IV, § 8.
74. *А. М. Саржевский, А. Н. Сееченко*, Анизотропия поглощения и испускания света молекулами, Минск, 1971, гл. V.
75. *С. И. Вавилов*, ДАН СССР 16, 263 (1937); Собр. соч., т. 2, стр. 22, М., 1952.
76. *A. Budo, I. Ketskemetu*, Acta Phys. Hung. 14, 167 (1962).
77. *A. Kawski*, Zs. Naturf. 18a, 961 (1963).
78. *Б. Я. Свешиников, В. И. Широков*, Опт. и спектр. 12, 576 (1962).
79. *М. М. Рикенглас и И. М. Розман*, Опт. и спектр. 36, 100 (1974).
80. *С. И. Голубов, Ю. В. Конобеев*, ФТТ 13, 3185 (1971); Phys. Stat. Sol. 56, 69 (1973).
81. *С. И. Голубов, Ю. В. Конобеев*, Phys. Stat. Sol. (b) 70, 373 (1975); 71, 777 (1975).
82. *В. П. Сакун*, ФТТ 14, 2199 (1972).
83. *Е. Н. Бодунов*, Опт. и спектр. 31, 410 (1971).
84. *Е. Н. Бодунов*, Опт. и спектр. 31, 949 (1971); Изв. АН СССР, сер. физ. 36, 996 (1972).
85. *Е. Н. Бодунов*, Опт. и спектр. 34, 490 (1973).
86. *Т. А. Шахвердов, Е. Н. Бодунов*, Опт. и спектр. 34, 1112 (1973).
87. *М. Д. Галанин, И. М. Франк*, ЖЭТФ 21, 114 (1951).
88. *Д. Мензел*, ред., Основные формулы физики, ИЛ, 1957, стр. 292.
89. *В. М. Агранович, О. А. Дубовский*, ФТТ 12, 2055 (1970).
90. *С. Ф. Кулин, М. С. Михелашвили, И. М. Розман*, Опт. и спектр. 16, 1063 (1964).
91. *В. И. Широков*, Опт. и спектр. 16, 696 (1964); *А. М. Самсон*, там же 16, 697 (1964).
92. *П. Н. Туницкий, Х. С. Багдасарьян*, Опт. и спектр. 15, 100 (1963).
93. *М. Yokota, O. Tanimoto*, J. Phys. Soc. Japan 22, 779 (1967).
94. *Ю. А. Курский, А. С. Селиваненко*, Опт. и спектр. 8, 643 (1960).
95. *И. Н. Васильев, Б. П. Курсанов, В. А. Кронгауз*, Кинетика и катализ 5, 792 (1964).
96. *Е. Янкэ, Ф. Эмде, Ф. Леш*, Специальные функции, «Наука», 1968.
97. *M. Smoluchowski*, Zs. Phys. Chem. 92, 129 (1917).
98. *Б. Я. Свешиников*, Acta Physicochimica URSS 3, 257 (1935).
99. *J. V. Birks, J. Phys. B (Proc. Phys. Soc.)* 1, 946 (1968).
100. *J. V. Birks, S. Georghiou*, J. Phys. B (Proc. Phys. Soc.) 1, 958 (1968).
101. *J. V. Birks, M. Salete, S. C. P. Leite*, J. Phys. B3, 513 (1970).
102. *Х. С. Багдасарьян, А. Л. Мулер*, Опт. и спектр. 18, 990 (1965).
103. *М. Томита, E. Ishiguro, N. Mataga*, J. Phys. Soc. Japan 25, 1439 (1968).
104. *М. М. Агрест, Е. А. Андреецев, С. Ф. Кулин, М. М. Рикенглас, И. М. Розман*, Изв. АН СССР, сер. физ. 34, 625 (1970).
105. *Y. Elkana, J. Feitelson, E. Katchalski*, J. Chem. Phys. 48, 2399 (1968).

106. И. М. Розман, Изв. АН СССР, сер. физ. **37**, 502 (1973).
107. М. В. Артамонова, Ч. М. Брискина, А. И. Бурштейн, Л. Д. Зусман, А. Г. Склезнев, ЖЭТФ **62**, 863 (1972).
108. Ю. К. Воронько, Т. Г. Мамедов, В. В. Осико, М. И. Тимошечкин, И. А. Щербаков, ЖЭТФ **65**, 1141 (1973).
109. Т. Т. Басиев, Ю. К. Воронько, И. А. Щербаков, ЖЭТФ **66**, 2118 (1974); Т. Т. Басиев, Т. Г. Мамедов, И. А. Щербаков, Квантовая электроника **2**, 1269 (1975).
110. М. J. Weber, Phys. Rev. **B4**, 2932 (1971).
111. Г. М. Зверев, И. И. Куратев, А. М. Онищенко, Квантовая электроника **2**, 469 (1975).
112. М. Trlifaj, Czech. J. Phys. **8**, 510 (1958).
113. U. Gösele, M. Hauser, U. K. A. Klein, R. Frey, Chem. Phys. Lett. **34**, 519 (1975); **41**, 139 (1976).
114. В. Л. Шехтман, Опт. и спектр. **33**, 284 (1972).
115. А. И. Бурштейн, ЖЭТФ **62**, 1695 (1972).
116. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, «Наука», 1965.
117. В. М. Агранович, Теория экситонов, «Наука», 1968.
118. В. М. Агранович, УФН **112**, 143 (1974).
119. М. Борн, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.
120. D. A. Dunmur, Mol. Phys. **23**, 109 (1972).
121. P. G. Cummings, D. A. Dunmur, R. W. Munn, Chem. Phys. Lett. **22**, 519 (1973).
122. A. Wünsche, Ann. Phys. **32**, 7. Folge, Heft 2, 122 (1975).
123. A. Wünsche, Local Field Corrections under the Transition from Microscopic to Macroscopic Linear and Nonlinear Crystal Optics in Dipole Approach.
124. Ю. К. Хозлов, Труды ФИАН СССР **59**, 221 (1972).
125. Н. Г. Багшиев, Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий, «Наука», Ленинградское отделение, 1972.
126. М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, Гостехиздат, 1951.
127. Э. И. Рашба, Опт. и спектр. **2**, 568 (1957); ФТТ **4**, 3301 (1961); Физика примесных центров в кристаллах, Материалы Международного семинара, Таллин, 1972, стр. 427.
128. В. Л. Броуде, Э. И. Рашба, Е. Ф. Шека, ДАН СССР **139**, 1085 (1961).
- 128а. Г. Н. Жижин, Докторская диссертация, Ин-т хим. физ. АН СССР, 1975.
129. D. Y. Smith, D. L. Dexter, Progress in Optics, **X**, 165 (1972).
130. Y. Onodera, Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Japan **24**, 341 (1968).
131. О. А. Дубовский, Ю. В. Конобеев, ФТТ **12**, 406 (1970).
132. J. Hoshen, J. Jortner, Chem. Phys. Lett. **5**, 351 (1970).
133. Н. К. Hong, G. W. Robinson, J. Chem. Phys. **52**, 825 (1970).
134. И. М. Луфшиц, Adv. Phys. **13**, 483 (1964); УФН **83**, 617 (1964).
135. P. W. Anderson, Phys. Rev. **109**, 1492 (1958); Comments Sol. St. Phys. **2**, 193 (1970).
136. В. М. Агранович, Н. Е. Каменоградский, Ю. В. Конобеев, ФТТ **11**, 1445 (1969).
137. Н. Е. Каменоградский, Ю. В. Конобеев, Phys. Stat. Sol. **37**, 29 (1970).
138. G. D. Mahan, Phys. Rev. **153**, 983 (1967); G. D. Mahan, R. M. Mazo, Phys. Rev. **175**, 1191 (1968).
- 138а. G. Nienhuis, J. M. Deutch, J. Chem. Phys. **56**, 235, 1819, 5511 (1972).
139. D. A. Dunmur, R. W. Munn, Chem. Phys. **11**, 297 (1975).
140. R. M. Hochstrasser, L. J. Noe, J. Chem. Phys. **50**, 1684 (1969).
141. D. A. Dunmur, Chem. Phys. Lett. **10**, 49 (1971).
142. P. G. Cummings, D. A. Dunmur, R. W. Munn, R. J. Newham, Acta Crystallographica A **32**, 847, 854 (1974).
143. А. С. Давыдов, Теория молекулярных экситонов, «Наука», 1968.
144. R. S. Knox, The theory of excitons, 1963.

145. *D. L. Dexter, R. S. Knox*, Excitons, Interscience Publishers, 1965.
146. *D. P. Craig, S. H. Walmsley*, Excitons in Molecular crystals. Theory and Applications, W. A. Benjamin, Inc. New York, Amsterdam, 1968; *D. P. Craig*, Electronic Energy Levels of Molecular Solids in Orbital Theories of Molecules and Solids. Edited by N. H. March. Clarendon Press., Oxford, 1974, p. 345.
147. *G. D. Mahan* in Electronic Structure of Polymers and Molecular Crystals, Editors Jean-Marie Andre and Janos Ladik, Plenum Press, New York—London, 1975, p. 79.
148. *С. В. Тябликов*, Методы квантовой теории магнетизма, «Наука», 1975.
149. *B. M. Агранович, Б. С. Тошич*, ЖЭТФ 53, 149 (1967).
150. *N. F. Mott, E. A. Davis*, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Clarendon Press, Oxford, 1971 (русский перевод: *И. Мотт, Э. Дэвис*, Электронные процессы в некристаллических веществах, «Мир», 1974).
151. *D. J. Lalovic, B. S. Tosic, R. B. Zakula*, Phys. Rev. 178, 1472 (1969); *M. M. Marinkovic, B. S. Tosic*, Phys. Stat. Sol. (b) 67, 435 (1975); *M. M. Marinkovic*, Phys. Stat. Sol. (b) 69, 291 (1975).
152. *Ю. Г. Рудой, Ю. А. Церковников*, дополнение к книге *С. В. Тябликова* «Методы квантовой теории магнетизма», «Наука», 1975.
- 153a. *C. Hsu, R. Powell*, Phys. Rev. Lett. 35, 734 (1975).
- 153b. *J. Koo, L. R. Walker, S. Geschwind*, Phys. Rev. Lett. 35, 1669 (1975).
- 153в. *I. Holstein, S. K. Lyo, R. Orbach*, Phys. Rev. Lett. 36, 891 (1976).
- 153г. *P. M. Selzer, D. S. Hamilton, W. M. Yen*, Phys. Rev. Lett. 38, 858 (1977).
154. *Sang-il Choi, S. A. Rice*, J. Chem. Phys. 38, 366 (1963).
155. *J. Appel*, Solid State Physics 21, 193 (1968).
156. Поляроны, Сб. статей под ред. *Ю. А. Фирсова*, «Наука», 1975, а также *И. Г. Ланг, Ю. А. Фирсов*, ЖЭТФ 43, 1843 (1962); 45, 378 (1963); ФТТ 9, 3422 (1967); *Ю. А. Фирсов, Е. К. Кудинов*, ЖЭТФ 47, 601 (1964); ФТТ 7, 546 (1965); *Ю. А. Фирсов*, ФТТ 10, 1950 (1968).
157. *M. Grover, R. Silbey*, J. Chem. Phys. 54, 4843 (1971).
158. *В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев, Н. Е. Каменоградский*, ФТТ 11, 1445 (1969).
159. *В. М. Агранович*, ФТТ 12, 562 (1970).
160. *В. М. Агранович*, Эффекты сильного ангармонизма в спектрах комбинационного рассеяния света. Дополнение к книге *А. Пуле, Ж.-П. Матье* «Колебательные спектры и симметрия кристаллов», «Мир», 1973.
161. *Н. Й. Лалов*, ФТТ 16, 2476 (1974).
162. *И. М. Лифшиц*, ЖЭТФ 12, 117, 137 (1942); 17, 1017, 1076 (1947); Nuovo Cimento, Suppl. 3 (x), 716 (1956).
163. *И. А. Кожушнер*, ЖЭТФ 60, 220 (1971).
164. *Van Kranendonk*, Physica 25, 1080 (1959).
165. *Е. Ф. Шека*, УФН 104, 593 (1971).
166. *Н. Й. Лалов*, Phys. Stat. Sol. (b) 68, 319, 681 (1975).
167. *O. R. Vates, G. Poots*, Proc. Roy. Soc. A66, 784 (1953).
168. *Я. Б. Зельдович, А. А. Овчинников*, Письма ЖЭТФ 13, 636 (1971).
169. *С. Чандрасекар*, Стохастические проблемы в физике и астрономии, ИЛ, 1947.
170. *А. А. Овчинников*, ЖЭТФ 57, 263 (1969).
171. *Н. А. Ефремов, Е. П. Каминская*, ФТТ 15, 3338 (1973).
172. *L. P. Vauckaert, R. Smoluchowski, E. P. Wigner*, Phys. Rev. 50, 58 (1936).
173. *В. М. Агранович, Н. А. Ефремов, Е. П. Каминская*, Optics Communic. 3, 387 (1971).
174. *Н. А. Ефремов, Е. П. Каминская*, ФТТ 14, 1185 (1972).
175. *Е. Напатига*, Sol. State Commun. 12, 951 (1973).
176. *Н. А. Ефремов*, ФТТ 17, 1895 (1975).
177. *Н. Е. Каменоградский, Ю. В. Конобеев*, ФТТ 11, 2357 (1969).
- 178a. *H. Naken*, Bull. Soc. Franc. Phys. 20, 60 (1958).

1786. В. М. Агранович, *Опт. и спектр.* **9**, 113, 798 (1960).
- 178в. J. D. Dow, *Phys. Rev.* **174**, 962 (1968).
179. А. А. Марадудин, Дефекты и колебательный спектр кристаллов, «Мир», 1968.
180. Е. И. Альшиц, Э. Д. Годяев, Р. И. Персонов, *ФТТ* **14**, 1605 (1972).
181. Р. И. Персонов, И. С. Осаджко, Э. Д. Годяев, Е. И. Альшиц, *ФТТ* **13**, 2653 (1971).
182. Р. И. Персонов, Е. М. Альшиц, Л. А. Быховская, Б. М. Харламов, *ЖЭТФ* **65**, 1825 (1973).
183. К. К. Ребане, Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов, «Наука», 1968.
184. U. Fano, *Phys. Rev.* **15**, 1866 (1961).
- 185а. A. Shibata, Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Japan* **25**, 335 (1968).
- 185б. J. C. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 447 (1964).
186. T. F. Soules, C. B. Duke, *Phys. Rev.* **B3**, 262 (1971); M. A. Кожушнер, *ФТТ* **13**, 2601 (1971); S. I. Golubov, Yu. V. Konobeev, *Phys. Stat. Sol.* (b) **71**, 777 (1975).
187. Ю. В. Конобеев, Докторская диссертация, Обнинск, 1971.
188. К. Б. Толъго, *ЖЭТФ* **20**, 497 (1950).
189. Хуан Куиь, *Proc. Roy. Soc. A* **208**, 352 (1951).
190. U. Fano, *Phys. Rev.* **103**, 1202 (1956).
191. J. J. Hopfield, *Phys. Rev.* **112**, 1555 (1958).
192. В. М. Агранович, *ЖЭТФ* **37**, 430 (1959).
193. В. М. Агранович, А. А. Рухадзе, *ФТТ*, сб. статей, II, 235 (1959).
194. В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев, *ФТТ* **3**, 360 (1961).
195. А. А. Демиденко, *ФТТ* **5**, 489 (1963).
196. W. C. Tait, R. L. Weiher, *Phys. Rev.* **166**, 769 (1968).
197. B. Segall, G. D. Mahan, *Phys. Rev.* **171**, 935 (1968).
198. U. Heim, P. Weisner, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 1205 (1973).
199. T. Osasa, Y. Imai, Y. Takeuti, *J. Phys. Soc. Japan* **24**, 236 (1968).
200. J. Toyozawa, *Suppl. of Prog. Theor. Phys.* **12**, № 12, 111 (1959).
201. В. М. Агранович, К вопросу о роли дефектов в процессе экситонной люминесценции молекулярных кристаллов. Доклад на X Всесоюзной конференции по люминесценции, Ленинград, октябрь 1959 (материалы конференции опубликованы в *УФН* **71**, 141 (1960)).
202. J. J. Hopfield, *J. Phys. Soc. Japan, Suppl.* **21**, 77 (1966).
203. W. C. Tait, D. A. Campbell, J. R. Packard, R. L. Weiher, *Bull. Am. Phys. Soc.* **12**, 384 (1967).
204. W. C. Tait, R. L. Weiher, *Phys. Rev.* **178**, 1404 (1969).
205. В. Е. Бисли, *ФТТ* **18**, 1056 (1976).
206. H. Sumi, *Sol. State Commun.* **17**, 701 (1975).
207. М. С. Бродин, М. А. Дудинский, С. В. Марисова, Е. Н. Мясликов, *Int. Conf. Luminesc.*, Токуо, 1975, p. 32.
208. Ю. В. Конобеев, *ФТТ* **4**, 3634 (1962).
209. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Гостехиздат, 1957.
210. E. Gross, S. Permogorov, V. Travnikov, A. Selkin, *Sol. State Commun.* **10**, 1071 (1972).
211. Е. Ф. Гросс, С. А. Пермогоров, В. В. Травников, А. В. Селькин, *ФТТ* **13**, 699 (1971).
212. C. Benoit a la Guillaume, A. Bonnot, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1235 (1970).
213. D. D. Sell, S. E. Stokowski, R. Dingle, J. V. Dilorenzo, *Phys. Rev.* **B7**, 4568 (1973).
214. H. Saito, S. Shionoya, *J. Phys. Soc. Japan* **37**, 423 (1974).
215. H. Haken, G. Strobl, in *Triplet State*, ed. Zahlan A., 311, Cambridge University Press, 1967.
216. R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan* **17**, 1100 (1962).

217. *V. Ern, A. Suna, Y. Tomkiewicz, P. Avakian, R. P. Groff*, Phys. Rev. **B5**, 3222 (1972).
218. *H. Haken, G. Strobl*, Z. Phys. **262**, 135 (1973).
219. *H. Haken, P. Reineker*, Z. Phys. **249**, 253 (1972).
220. *P. Reineker*, Zs. Naturf. **29a**, 282 (1974).
221. *H. Haken, E. Schwarzer*, Chem. Phys. Lett. **27**, 41 (1974).
222. *A. И. Ансельм, Ю. А. Фурсов*, ЖЭТФ **28**, 151 (1955); **30**, 719 (1956).
223. *M. Trlifaj*, Czech. J. Phys. **6**, 533 (1956); **13**, 644 (1963).
224. *В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев*, Опт. и спектр. **6**, 242 (1959).
225. *U. Fano*, in Comparative Effects of Radiation ed. M. Burton, J. S. Kirby-Smith, J. L. Magee, John Wiley and Sons, Inc. Publishers, 1958, p. 14.
226. *G. Klein, R. Voltz*, Intern. J. Radiat. Phys. Chem. **7**, 155 (1975).
227. *Л. Э. Гуревич*, Основы физической кинетики, Гостехиздат, 1940.
228. *D. A. Greenwood*, Proc. Phys. Soc. (London) **71**, 585 (1958).
229. *R. Kubo*, J. Phys. Soc. Japan **12**, 570 (1957).
230. *Д. Н. Зубарев*, УФН **71**, 71 (1960).
231. *V. M. Kenkre, R. S. Knox*, Phys. Rev. **B9**, 5279 (1974); *V. M. Kenkre*, Phys. Rev. **B11**, 1741 (1975).
232. *V. Ern, P. Avakian, R. E. Merrifield*, Phys. Rev. **148**, 862 (1966).
233. *R. W. Munn, W. Siebrand*, J. Chem. Phys. **52**, 47 (1970).
234. *В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев*, Phys. Stat. Sol. **27**, 435 (1968).
235. *Р. Пайерлс*, Квантовая теория твердых тел, ИЛ, 1956.
236. *A. М. Ансельм*, Введение в теорию полупроводников, Физматгиз, 1962.
237. *H. Fröhlich*, Proc. Roy. Soc. **160**, 230 (1937).
238. *В. В. Катальников*, ФТТ **16**, 3498 (1974); ФТП **2**, 1392 (1968).
239. *А. Г. Самойлович, И. Я. Коренблит, И. В. Даховский, В. Д. Искра*, ФТТ **3**, 2939 (1961).
240. *О. А. Дубовский, Ю. В. Конобеев*, ФТТ **7**, 945 (1965).
241. *И. М. Лифшиц*, ЖЭТФ **18**, 293 (1948).
242. *О. А. Дубовский, Ю. В. Конобеев*, ФТТ **6**, 2599 (1964).
243. *R. P. Heminger, Katja Lakatos-Lindenberg, R. M. Pearlstein*, J. Chem. Phys. **60**, 3271 (1974).
244. *H. Haken*, Fortschr. Phys. **6**, 271 (1958).
245. *В. М. Агранович*, Опт. и спектр. **4**, 586 (1958).
246. *Л. С. Кукушкин*, Опт. и спектр. **15**, 371 (1963).
247. *H. Haken, G. Strobl*, Zs. Phys. **262**, 135 (1973).
248. *R. H. Clark, R. M. Hochstrasser*, J. Chem. Phys. **46**, 4532 (1967).
249. *S. I. Choi, S. A. Rice*, Phys. Rev. Lett. **80**, 410 (1962).
250. *R. D. Sharma*, J. Chem. Phys. **46**, 3475 (1967).
251. *D. C. Northrop, O. Simpson*, Proc. Roy. Soc. **A244**, 377 (1958).
- 252a. *S. I. Choi, S. A. Rice*, J. Chem. Phys. **38**, 366 (1963).
- 252b. *D. R. Kearns*, J. Chem. Phys. **39**, 2697 (1963).
- 252в. *M. Z. Zgierski*, Phys. Stat. Sol. (b) **59**, 589 (1973).
253. *P. Avakian, E. Abramson, R. A. Kepler, J. C. Caris*, J. Chem. Phys. **39**, 1127 (1963).
254. *Н. А. Толстой, А. П. Абрамов*, ФТТ **9**, 340 (1967).
255. *A. Bergman, M. Levine, J. Jortner*, Phys. Rev. Lett. **18**, 593 (1967).
256. *M. Silver, D. Olness, M. Swcord, R. C. Jarnagin*, Phys. Rev. Lett. **10**, 12 (1963).
257. *J. Jortner, S. I. Choi*, J. Chem. Phys. **42**, 305 (1965).
258. *J. Jortner, S. I. Choi, J. L. Katz, S. Rice*, Phys. Rev. Lett. **11**, 323 (1963).
259. *S. D. Babenko, V. A. Benderskii, V. I. Goldanskii, A. G. Lavrushko, V. P. Tychinskii*, Phys. Stat. Sol. (b) **45**, 91 (1971).
260. *R. A. Keller*, Chem. Phys. Lett. **3**, 27 (1969).
261. *J. Fourny, G. Delacote, M. Schott*, Phys. Rev. Lett. **21**, 1085 (1968).
262. *T. S. Rahman, R. S. Knox*, Phys. Stat. Sol. (b) **58**, 715 (1973).
263. *H. Linschitz, K. Sarkanen*, J. Amer. Soc. **80**, 4826 (1958).

264. *G. Porter, M. W. Windsor*, Proc. Roy. Soc. **A245**, 238 (1958); *I. B. Berlman*, Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, Academic Press, 1965, p. 123.
265. *A. Kawski*, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Math. Astron. Phys. **11**, 567 (1963); *A. V. Buetner, B. B. Snavely, O. G. Peterson*, in Molecular luminescence, Ed. E. C. Lim, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1969, p. 416.
266. *P. Avakian, R. E. Merfield*, Phys. Rev. Lett. **13**, 541 (1964).
267. *S. D. Babenko, V. A. Benderskii, V. I. Goldanskii, A. G. Lavrushko, V. P. Tuchinskii*, Chem. Phys. Lett. **8**, 598 (1971).
268. *S. I. Choi*, Phys. Rev. Lett. **19**, 358 (1967).
269. *J. Jortner*, Phys. Rev. Lett. **20**, 244 (1968).
270. *A. И. Оникю, В. И. Сугаков*, Опт. и спектр. **35**, 185 (1974).
271. *A. Suna*, Phys. Rev. **B1**, 1716 (1970).
- 271a. *A. A. Onipko*, Phys. Stat. Sol. (b) **73**, 699 (1976).
272. *A. Д. Галанин*, Теория ядерных реакторов на тепловых нейтронах, Атомиздат, 1957.
273. *G. Polya*, Math. Ann. **84**, 149 (1924).
274. *F. Spitzer*, Principles of Random Walks, D. Van Nostrand, Inc., Princeton, New Jersey, 1964.
275. *E. W. Montroll*, Proc. Symp. Appl. Math. Am. Math. Soc. **16**, 193 (1964).
276. *E. W. Montroll*, J. Math. Phys. **6**, 167 (1965).
277. *E. W. Montroll*, J. Math. Phys. **10**, 753 (1969).
278. *R. M. Hochstrasser, L. W. Johnson, T. Y. Li*, Seventh Molecular Crystal Symposium. Nikko, Japan, 1975, p. 47.
279. *В. Л. Шехтман*, Опт. и спектр. **33**, 284, 776 (1972).
280. *G. N. Watson*, Quar. J. Math. Oxford, Ser. **10**, 266 (1939).
281. *Z. Soos, R. C. Powell*, Phys. Rev. **B6**, 4035 (1972).
282. *G. H. Vineyard*, J. Math. Phys. **4**, 1191 (1963).
283. *A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, R. Herman, H. W. Milnes*, Acad. Roy. Belg. Classe. Sci. Men. Collection in 4° 2, № 47, 14 (1960).
284. *Э. Камке*, Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям, ИЛ, 1950.
285. *P. G. de Gennes*, J. Phys. Chem. Sol. **7**, 345 (1958); *I. J. Lowe, D. Tse*, Phys. Rev. **166**, 279 (1968); *Г. П. Хуцишвили*, Труды Ин-та физики АН Груз. ССР **2**, 115 (1954); **4**, 3 (1956).
286. *В. М. Агранович, Е. П. Иванова, Ш. С. Николайшвили*, ФТТ **15**, 2701 (1973).
287. *В. М. Агранович, Н. А. Ефремов, Е. П. Иванова*, Опт. и спектр. **42**, 933 (1977).
288. *Б. Я. Балагуров, В. Г. Вакс*, ЖЭТФ **65**, 1939 (1973).
289. *Н. Е. Каменогородский, Ю. В. Конабеев*, ФТТ **11**, 2357 (1969).
290. *С. А. Москаленко*, Опт. и спектр. **5**, 147 (1958); *М. А. Lampert*, Phys. Rev. Lett. **1**, 450 (1958).
291. *Л. В. Келдыш*, сб. «Эксптоны в полупроводниках», «Наука», 1971, стр. 5.
292. *В. С. Багаев, Н. В. Замковец, Л. В. Келдыш, Н. Н. Сибельдин, В. А. Цветков*, ЖЭТФ **70**, 1501 (1976).
293. *R. N. Silver*, Phys. Rev. **B11**, 1569 (1975).
294. *Ya. E. Pokrovsky*, Phys. Stat. Sol. (a) **11**, 386 (1972).
295. *Л. В. Келдыш*, Письма ЖЭТФ, **23**, 2 (1976).
296. *В. С. Багаев, Л. В. Келдыш, Н. Н. Сибельдин, В. А. Цветков*, ЖЭТФ **70**, 702 (1976).
297. *T. Holstein*, Phys. Rev. **72**, 1212 (1947); **83**, 1159 (1951).
298. *Л. М. Биберман*, ЖЭТФ **17**, 416 (1947); **19**, 585 (1947).
299. *R. Seiwert*, Ann. Physik **17**, 371 (1956).
300. *P. J. Walsh*, Phys. Rev. **107**, 338 (1957).
301. *В. А. Амбарцумян*, Астрономический журнал **19**, 30 (1942).

302. С. Чандрасекар, Перенос лучистой энергии, ИЛ, 1953.
303. В. В. Соболев, Перенос лучистой энергии в атмосферах звезд и планет, Гостехиздат, 1956.
304. В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев, Опт. и спектр. **6**, 648 (1959); **11**, 369 (1961).
305. В. М. Агранович, Изв. АН СССР, сер. физ. **23**, 40 (1959).
306. Ю. В. Конобеев, Опт. и спектр. **11**, 504 (1961).
307. А. М. Самсон, Спектроскопия светорассеивающих сред, сб. докладов, стр. 53, Изд. АН БССР, Минск, 1962.
308. Б. И. Степанов, А. М. Самсон, Изв. АН СССР, сер. физ. **24**, 502 (1960).
309. А. М. Самсон, Изв. АН СССР, сер. физ. **24**, 496 (1960).
310. А. М. Самсон, Опт. и спектр. **8**, 89 (1960).
311. Ю. В. Конобеев, Опт. и спектр., сб. статей, I, «Люминесценция», 135 (1963).
312. В. И. Доронина, Ю. В. Конобеев, Ш. Д. Хан-Магомедова, Опт. и спектр. **28**, 811 (1970).
313. В. А. Бендерский, Докторская диссертация, Ин-т химической физики АН СССР, М., 1971.
314. Б. Дэвисон, Теория переноса нейтронов, ИЛ, М., 1960.
315. М. Д. Галанин, Ю. В. Конобеев, З. А. Чижикова, Опт. и спектр. **13**, 386 (1962).
316. Ю. В. Конобеев, Опт. и спектр., сб. «Спектроскопия твердого тела», 208 (1969).
317. В. М. Агранович, В. И. Доронина, Ю. В. Конобеев, ФТТ **11**, 2607 (1969).
318. Н. А. Толстой, А. П. Абрамов, ФТТ **9**, 340 (1967).
319. А. Н. Теренин, УФН **43**, 347 (1956).
320. А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев, УФН **58**, 37 (1956); **71**, 133 (1960).
321. И. М. Розман, С. Ф. Кулин, УФН **69**, 459 (1959).
322. S. C. Ganguly, N. K. Chanudhury, Rev. Mod. Phys. **31**, 990 (1959).
323. R. M. Hochstrasser, Rev. Mod. Phys. **34**, 531 (1962).
324. H. C. Wolf, Advances in Atomic and Molecular Physics, Vol. 3, ed by D. R. Bates and I. Estermann, Academic Press, New York, 1967, p. 119.
325. M. W. Windsor, Physics and Chemistry of the Organic Solid State, Vol. 2, ed. by D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger (Interscience, New York, 1965), p. 343.
326. S. A. Rice, J. Jortner, Physics and Chemistry of the Organic Solid State, Vol. 3, ed. by D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger (Interscience, New York, 1967), p. 199.
327. P. Avakian, R. E. Merrifield, Mol. Cryst. **5**, 37 (1968).
328. P. Avakian, Pure and Applied Chemistry **37**, 1 (1974).
329. R. C. Powell, Z. G. Soos, J. Luminescence **11**, 1 (1975).
330. Energy Conversion by the Photosynthetic Apparatus, Report of Symposium held June 6—9, 1966. Brookhaven Symposia, Brookhaven National Laboratory.
331. В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов, Письма ЖЭТФ **3**, 494 (1966); **14**, 548 (1971); Опт. и спектр. **31**, 944 (1971).
332. V. Tulub, K. Patzer, Phys. Stat. Sol. **26**, 693 (1968); K. Патцер, Опт. и спектр. **27**, 954 (1971).
333. Ю. А. Ильинев, Опт. и спектр. **28**, 206 (1970); **28**, 804 (1970); ФТТ **13**, 205 (1971).
334. T. Miyakawa, D. L. Dexter, Phys. Rev. **1B**, 70 (1970).
335. В. Б. Кирий, В. Л. Шехтман, ФТТ **14**, 2980 (1972).
336. М. Д. Галанин, Ш. Д. Хан-Магомедова, З. А. Чижикова, Письма ЖЭТФ **16**, 141 (1972).
337. М. Д. Галанин, Ш. Д. Хан-Магомедова, З. А. Чижикова, Изв. АН СССР, сер. физ. **37**, 298 (1973).

338. В. А. Бендерский, В. Х. Брикенштейн, В. Л. Броуде, И. И. Тартаковский, Письма ЖЭТФ **22**, 332 (1975).
339. М. Д. Галанин и З. А. Чижикова, ЖЭТФ **26**, 624 (1954).
340. G. T. Wright, Proc. Phys. Soc. **B68**, 241 (1955).
341. L. S. Gammill, R. C. Powell, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **25**, 123 (1974).
342. М. Д. Галанин, Ш. Д. Хан-Магомедова, З. А. Чижикова, М. И. Демчук, А. Ф. Черныавский, J. Luminescence **9**, 459 (1974).
343. Т. В. Эл. Кареж, Н. С. Волф, Доклад на симпозиуме по органическим сцинтилляторам, Чикаго, 1966; А. Hammer, Т. В. Эл. Кареж, Н. С. Волф, Mol. Cryst. **3**, 160 (1967).
344. J. B. Birks, The Theory and Practice of Scintillation Counting, Pergamon Press, Oxford, 1964.
345. J. B. Birks, I. H. Munro, Prog. Reaction Kinetics **4**, 239 (1967).
346. I. H. Munro, L. M. Logan, F. D. Blair, F. R. Lipsett, D. E. Williams, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **15**, 311 (1972).
347. A. Winterstein, K. Schoen, H. Wetter, Naturwiss. **22**, 237 (1934).
348. O. Simpson, Proc. Roy. Soc. **A238**, 402 (1957).
349. Ш. Д. Хан-Магомедова, Изв. АН СССР, сер. физ. **29**, 1321 (1965); Труды ФИАН **59**, 236 (1972).
350. М. В. Курик и Ю. П. Пирятинский, ФТТ **13**, 2877 (1971).
351. Y. Takahashi and M. Tomura, J. Phys. Soc. Japan **31**, 1100 (1971).
352. М. Д. Галанин, Ш. Д. Хан-Магомедова, З. А. Чижикова, Изв. АН СССР, сер. физ. **39**, 1807 (1975).
353. М. Д. Борисов, В. Н. Вишневский, Укр. физ. журнал **1**, 371 (1957).
354. G. Gallus, H. C. Wolf, Phys. Stat. Sol. **16**, 277 (1966).
355. A. Inoue, K. Yoshiara, S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Japan **45**, 720 (1972).
356. K. Yoshihara, A. Inoue, S. Nagakura, Sixth Molecular Crystal Symposium, Schloss Elmau, Germany, 1973, p. 16.
357. A. Inoue, J. Phys. Soc. Japan **39**, 467 (1975).
358. Е. Д. Вол, П. В. Зиновьев, Ю. В. Набойкин, Н. Б. Силаева, ФТТ **1522** (1974); E. D. Vol, V. A. Goloyadov, L. S. Kukushkin, Yu. V. Naboykin, N. S. Silaeva, Phys. Stat. Sol. (b) **47**, 685 (1971).
359. A. A. Kazaz, A. B. Zahan, Phys. Rev. **124**, 90 (1961).
360. А. Hammer, Н. С. Волф, Mol. Cryst. **4**, 191 (1968).
361. В. Л. Броуде, Э. И. Рауба, Е. Ф. Шека, ДАН СССР **139**, 1085 (1961).
362. А. Matsui, Y. Oeda, Sixth Molecular Crystal Symposium, Schloss Elmau, Germany, 1973, p. 41.
363. A. Propstl, H. C. Wolf, Zs. Naturf. **18a**, 724 (1963).
364. N. I. Ostapenko, M. T. Shpak, Phys. Stat. Sol. **31**, 531 (1969); **36**, 515 (1969).
365. Н. И. Остапенко, В. И. Сугаков, М. Т. Шпак, в сб. «Экситоны в молекулярных кристаллах», «Наукова думка», 1973, стр. 92.
366. W. Klöffer, H. Bauser, F. Dolezalek, G. Naundorf, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **16**, 229 (1972).
367. А. Inoue, J. Phys. Soc. Japan **39**, 467 (1975).
368. R. C. Powell, R. G. Kepler, Phys. Rev. Lett. **22**, 636, 1232 (1969); J. Luminescence **12**, 254 (1970).
369. R. C. Powell, Phys. Rev. **B2**, 1159, 2090 (1970); **B4**, 628 (1971); J. Chem. Phys. **58**, 920 (1973); J. Luminescence **6**, 285 (1973); L. S. Gammill, R. C. Powell, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **25**, 123 (1974).
370. R. C. Powell, R. G. Kepler, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **11**, 349 (1970).
371. В. М. Аграпович, Опт. и спектр. **3**, 29 (1957).
372. М. Д. Галанин, М. И. Демчук, Ш. Д. Хан-Магомедова, А. Ф. Черныавский, З. А. Чижикова, Письма в ЖЭТФ **20**, 260 (1974).
373. F. G. Gamble, J. H. Osiecki, F. J. Di Slavo, J. Chem. Phys. **55**, 3525 (1971).
374. Н. Е. Алексеевский, В. И. Цebro, Е. И. Филипович, Письма ЖЭТФ **13**, 247 (1971).

375. Proc. Intern. Conf. Organic Superconductors, Ed. W. A. Little, Honolulu, 1969.
376. W. A. Little, Sixth Molecular Crystal Symposium, Shloss Elmau, Germany, 1974.
377. В. М. Агранович, А. Г. Мальшуков, М. А. Мехтиев, ЖЭТФ **63**, 2274 (1972); ФТТ **14**, 849 (1972).
378. Н. А. Ефремов, А. Г. Мальшуков, ФТТ **17**, 2239 (1975).
379. В. М. Агранович, Ю. В. Конабеев, М. А. Мехтиев, ФТТ **10**, 1754 (1968).
380. H. Kuhn, J. Chem. Phys. **53**, 101 (1970).
381. H. Kallmann, G. Vaubel, H. Baessler, Phys. Stat. Sol. (b) **44**, 813 (1971); H. Kallmann, Zs. Naturf. **26a**, 799 (1971).
382. G. Vaubel, H. Baessler, D. Mobius, Chem. Phys. Lett. **10**, 334 (1971).
383. H. Killesreiter, H. Baessler, Phys. Stat. Sol. (b) **51**, 657 (1972); Chem. Phys. Lett. **11**, 411 (1971).
384. J. Singh, H. Baessler, Phys. Stat. Sol. (b) **62**, 147 (1974).
385. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. **A243**, 336 (1958).
386. В. М. Агранович, УФН **115**, 199 (1975); В. В. Брыксин, Д. Н. Мурлин, Ю. А. Фирсов, УФН **113**, 29 (1974).
387. D. P. Craig, Electronic Energy levels of Molecular solids in Orbital theories of Molecules and solids. Ed. N. H. March, Clarendon Press, Oxford, 1974, p. 344.
388. F. Abeles, Optical Properties of Metall in Optical Properties of Solids, Ed. by F. Abeles, N. H. C. Amsterdam—London, 1972, p. 93.
389. M. R. Philpott, J. Chem. Phys. **62**, 1812 (1975); H. Morawitz, M. R. Philpott, Phys. Rev. **B10**, 4863 (1974).
390. К. Н. Дрехчаге, Habilitationen Schrift, Marburg, 1966; К. Н. Дрехчаге, Н. Кuhn, F. P. Schaefer, Ber. Bunsendes. Phys. Chem. **72**, 329 (1968); К. Н. Теус, Ann. Phys., N. Y., **29**, 97 (1973); R. Chance, A. Prock, R. Silbey, J. Chem. Phys. **60**, 2184 (1974); **60**, 2744 (1974).
391. Ю. М. Гербштейн, Д. Н. Мурлин, И. А. Меркулов, Письма ЖЭТФ **22**, 80 (1975).
392. В. М. Агранович, А. Г. Мальшуков, Chem. Phys. Lett. **43**, 221 (1976).
393. R. Orbach, M. Tachiki, Phys. Rev. **158**, 524 (1967).
- 393a. М. Л. Гурари, М. А. Кожушнер, ЖЭТФ **58**, 1967 (1970).
- 393б. К. Я. Бурштейн, М. А. Кожушнер, ФТТ **15**, 504 (1971).
394. J. D. Axe, P. E. Weller, J. Chem. Phys. **40**, 3066 (1964); M. R. Brown, J. S. S. Whiting, W. A. Shand, J. Chem. Phys. **43**, 1 (1965); G. F. Imbush, Phys. Rev. **153**, 326 (1967).
- 395a. D. L. Dexter, Phys. Stat. Sol. (b) **51**, 571 (1972).
- 395б. В. В. Хижняков, Phys. Stat. Sol. (b) **51**, K17 (1972); И. Ю. Тетвер, В. В. Хижняков, Письма ЖЭТФ **19**, 338 (1974); ЖЭТФ **69**, 599 (1974).
396. Y. Toyozawa, Resonance and Relaxation in Light Scattering, Techn. Rep. of ISSP, Ser. A, **739** (1975). J. Phys. Soc. Japan **41**, 400 (1976).
397. К. К. Ребане, I. Y. Tehver, V. V. Hizhnyakov, in The Theory of Light Scattering in Solids, Proc. of the First USSR—USA Symposium (May 1975), Ed. V. M. Agranovich, J. L. Birman, Publ. House Nauka.
398. M. D. Fayer, C. B. Harris, Phys. Rev. **B9**, 748 (1974); A. H. Zewail, C. B. Harris, Phys. Rev. **B11**, 952 (1975).
399. M. D. Fayer, C. B. Harris, Chem. Phys. Lett. **25**, 149 (1974).
400. M. R. Philpott, Adv. Chem. Phys. **23**, 227 (1973).
401. Л. П. Путаевский, ЖЭТФ **70**, 738 (1976).
402. В. М. Агранович, Н. А. Ефремов, И. К. Кобозев, ФТТ **18**, 3421 (1976).
403. В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, ИЛ, 1956.
404. E. Burstein, Comments on Solid State Physics **1**, 202 (1969); E. Burstein, D. L. Mills, Comments on Solid State Physics **2**, 93, 111 (1969); **3**, 12 (1970).
405. П. С. Зырянов, М. И. Клингер, Квантовая теория явлений электронного переноса в кристаллических полупроводниках, «Наука», 1976.

406. *A. S. Davydov, N. I. Kislukha*, Phys. Stat. Sol. (b) 59, 465 (1973), ЖЭТФ 71, 293 (1976).
- 407а. *В. Д. Коган*, ФТТ 17, 2578 (1975).
- 407б. *М. V. Kurik*, Phys. Stat. Sol. (a) 8, 9 (1971).
408. *В. А. Бендерский, В. М. Бескровный, В. X. Брикенштейн, В. Л. Бродде, А. Г. Лаврушко, А. А. Овчинников*, ЖЭТФ 72, 106 (1977).
409. *И. Г. Каплан, М. А. Рувинский*, ЖЭТФ 71, 2142 (1976).
410. *М. Tanaka, J. Tanaka*, Theoret. Chim. Acta (Berl.) 30, 81 (1973).
411. *А. Г. Хачатурян, Ю. З. Эстрин*, ЖЭТФ 61, 2607 (1971).
412. *Д. Пайнс, Р. Нозьер*, Теория квантовых жидкостей, «Мир», 1967.
413. *J. S. Avery*, Theoret. Chim. Acta (Berl.) 39, 281 (1975).
414. *W. L. Greer*, J. Chem. Phys. 60, 744 (1974); *О. А. Дубовский*, ФТТ 18, 2301 (1976).
415. *Ю. Е. Перлин, Б. С. Цукерблат*, Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов, «Штиинца», Кишинев, 1974.
416. *Ф. И. Сафарян*, ФТТ 19, 1947 (1977).
417. *H. V. Rosenstock*, J. Math. Phys. 11, 487 (1970).
418. *Г. В. Рязанов*, ТМФ 10, 271 (1972).
419. *В. М. Агранович, М. А. Мехмиев*, ФТТ 13, 2732 (1971).
420. *А. Г. Мальшук*, ФТТ 16, 2274 (1974).
421. *P. E. Schipper*, Mol. Phys. 29, 501 (1975).
422. *B. S. Tosic*, Phys. Stat. Sol. (b) 48, K129 (1971).
423. *B. S. Tosic, J. B. Vujaklija*, Phys. Stat. Sol. (b) 45, K113 (1971).
424. *J. B. Birks*, Nature 214, № 5094, 1187 (1967).
425. *R. E. Chaiken, D. R. Kearns*, J. Chem. Phys. 49, 2846 (1968).
426. *S. I. Golubov, Yu. V. Konobeev*, Phys. Stat. Sol. (b) 79, 79 (1977).
427. *M. R. Philpott, G. D. Mahan*, J. Chem. Phys. 59, 445 (1973).
428. *А. В. Виноградов*, ФТТ 12, 3081 (1970).
429. *В. М. Агранович, О. А. Дубовский*, Письма ЖЭТФ 3, 223 (1966).
430. *H. Freedhoff, J. Van-Kranendonk*, Can. J. Phys. 45, 1833 (1967).
431. *M. P. Philpott*, J. Chem. Phys. 63, 485 (1975).
432. *M. Altarelli, Ш. L. Dexter*, Phys. Rev. B7, 5335 (1973).
433. *В. В. Катальников, О. С. Руденко*, Укр. физ. журнал 22, 1362 (1977).
434. *A. Brillante, D. P. Craig*, Chem. Phys. Lett. 29, 17 (1974).
435. *A. J. Campillo, R. C. Hyer, S. I. Shapiro, C. E. Swenberg*, Chem. Phys. Lett. 48, 495 (1977).
436. *V. M. Agranovich, A. A. Zakhidov*, Chem. Phys. Lett. 50, 278 (1977); *D. Haarer, M. R. Philpott, H. Morawitz*, J. Chem. Phys. 63, 5238 (1975).
437. *М. Д. Галанци*, Acta Phys. Chem. (Hungaria) 23, 83 (1977).
438. *J. Ferguson*, Chem. Phys. Lett. 36, 316 (1977).
439. *A. J. Campillo, S. L. Shapiro, C. F. Swenberg*, ibid. 52, 11 (1977).
440. *А. А. Овчинников, Н. С. Элиман*, ЖЭТФ 67, 1474 (1974).
441. *I. Kaplan, J. Jorther*, Chem. Phys. Lett. 51, 1 (1977).
442. *В. А. Бендерский, В. X. Брикенштейн, М. А. Кожушнер, И. А. Кузнецова, П. Г. Филиппов*, ЖЭТФ 70, 521 (1976).
443. *О. А. Дубовский*, ФТТ 18, 2301 (1976).
444. *D. Schmid, H. Auwer, A. Braun, U. Mayer, H. Pfisterer*, Eighth Molecular Cryst. Symp. Santa Barbara, USA, 1977. Abstracts, p. 332.
445. *Ю. А. Романов*, Радиопизика 7, 2 (1964); *R. H. Ritchie, A. L. Marusak*, Surf. Sci. 4, 234 (1966).

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Акцептор энергии 30
— —, большая концентрация 52
— —, кинетика высвечивания 41
Андерсоновская локализация возбуждений 240
Анизотропия люминесценции 46
Аннигиляция экситонов 307
- Бифоны 124
Бизекситоны Френкеля 131
«Бутылочное горло» 178
- Вероятность переноса 24
Взаимодействие диполь-дипольное 26
— диполь-квадрупольное 34
— квадруполь-квадрупольное 35, 146
— обменное 36
— резонансное между молекулами примеси 87
— сильное 25
Виртуальные фононы 147
Время затухания люминесценции при лучистом переносе 285
— — — — переносе 43
— — — кристалла конечной толщины 304
— — — — полубесконечного 292
— релаксации продольное 22
Вторичное квантование 97
Выход люминесценции 42
- Горячий перенос 167
Граничные условия добавочные (ДГУ) 368
- Дальнодействующий механизм захвата экситонов 269
Двумерная диффузия 271
— —, дальнодействующий механизм захвата 271
— —, модель абсолютно черной окружности 272
- Двухуровневая система 21
Диффузия молекул 57
— экситонов малого радиуса 191
— — когерентных 203
— — некогерентных 197
— —, стохастическая модель 226
— —, температурная зависимость 206
— —, экспериментальные исследования 316
Диэлектрическая проницаемость анизотропных кристаллов 77
— — кубических кристаллов 72
— — смешанных кристаллических растворов 80
Донор энергии 30
— —, кинетика затухания 37
— —, миграция 64
- Запрещенный объем 50
Затухание числа доноров 37
Захват некогерентных экситонов 216
— когерентных экситонов мелкой ловушкой 218
— — — с большим смещением равновесной конфигурации 221
— — —, влияние флуктуаций 273
— экситона ловушкой в модели случайных блужданий 261
- Концентрационная деполяризация люминесценции 46
- Люминесценция кооперативная 331
- Матрицы плотности метод 23
Миграция по донорам 64
Модель расширенной ловушки Пауэлла и Суса 264
Мультиполи высшие в методе действующего поля 91
- Неоднородное уширение 155, 240
Нерезонансный перенос 216, 243

- Поляритоны 168
- Реабсорбция люминесценции 283
— —, роль в бимолекулярной аннигиляции экситонов 307
- Резонансное тушение люминесценции 44
- Спектр стационарной люминесценции полубесконечного кристалла 268
Сплошной среды модель 54
- Трехмерная диффузия, дальнодействующий механизм захвата 269
- Урбаха правило 158
- Ферстера радиус 30
— теория 28
— формула 33
- Характеристическое расстояние переноса 30
- Черная сфера 59
— —, модель захвата экситонов 258
— — в трехмерной диффузии 268
- Экситоны, аннигиляция 230
— виртуальные 140
— когерентные 106
— —, рассеяние 210
— колебательные 122
— —, коллективные свойства 128
— конденсация в полупроводниках 278
— кулоновские 118
— механические 119
— некогерентные 112
— поверхностные 339

Владимир Моисеевич Асранович
Михаил Дмитриевич Галанин

Перенос энергии электронного возбуждения
в конденсированных средах

(Серия: «Современные физико-технические проблемы»)

М., 1978 г., 334 стр. с илл.

Редактор *Т. В. Вронская*

Техн. редактор *И. Ш. Аксельрод*

Корректоры *З. В. Астонеева, Л. С. Сомова*

ИБ № 2266

Сдано в набор 16.11.77. Подписано к печати 13.04.78. Т-08223.
Бумага 60×90^{1/16}. Тип. № 1. Обыкновенная гарнитура.
Высокая печать. Условн. печ. л. 24. Уч.-изд. л. 24,75.
Тираж 4000 экз. Заказ 984. Цена книги 2 р. 80 к.

Издательство «Наука»
Главная редакция физико-математической литературы
117071, Москва, В-71, Ленинский проспект, 15

1-я типография издательства «Наука»
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, д. 12