УДК 535.37 : 548.0

МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭКСИТОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОДНООСНОГО КРИСТАЛЛА В УСЛОВИЯХ СИЛЬНОЙ РЕАБСОРБЦИИ

В. М. Агранович, *Н. А. Ефремов* и *Е. П. Иванова*

В существующих теориях реабсорбции света рассмотрены лишь оптически изотропные среды. В анизотропных средах трудности построения последовательной теории реабсорбции обусловлены тем, что люминесценция в них может быть резко поляризованной, а свойства нормальных световых волн, осуществляющих реабсорбцию, сильно зависят от их поляризации. В связи с этим в данной работе развивается теория реабсорбции для случая одноосного кристалла в области частот дипольного электронного перехода, направленного вдоль оптической оси. В этом случае дипольный осциллятор экситонного перехода поглощает и излучает только необыкновенную волну, что при построении теории реабсорбции приводит к целому ряду упрощений. Эти упрощения позволяют использовать метод исследования, развитый ранее для сред изотропных. В работе представлены результаты численных расчетов частотно-углового распределения спектра люминесценции для полубесконечного кристалла, а также времен ее затухания в зависимости от глубины проникновения возбуждающего излучения и интегралов перекрытия излучения и поглощения в тонких кристаллах.

К настоящему времени теория переноса энергии в конденсированных средах, учитывающая процессы лучистого переноса (реабсорбцию), была развита только для изотропных сред [1]. Однако в большинстве экспериментальных работ, где эти процессы изучались [2–4] (см. также ссылки в [1]), используются анизотропные кристаллы. Поэтому актуальной является задача обобщения существующей теории на анизотропные среды. В настоящей работе предпринята попытка определить характеристики экситонной люминесценции в условиях сильной реабсорбции для одноосного молекулярного кристалла. В случае оптически изотропных сред (газы, растворы, кубические кристаллы) относительная простота теоретического анализа реабсорбции обусловлена независимостью коэффициентов поглощения и преломления от поляризации световой волны и направления ее распространения. Однако уже в одноосном кристалле, например, где реабсорбция осуществляется обыкновенной и необыкновенной волнами, упомянутая выше зависимость оказывается очень сложной. В одноосных кристаллах дипольно разрешенные электронные переходы поляризованы либо вдоль, либо перпендикулярно оптической оси. Существенное упрощение анализа возникает в том случае, когда речь идет о реабсорбции света изолированными дипольными переходами, направленными вдоль оптической оси кристалла z, поскольку осциллятор, поляризованный вдоль оптической оси в одноосном кристалле, излучает и поглощает только необыкновенную волну; следовательно, при таком рассмотрении достаточен учет лишь одной из двух нормальных световых волн в кристалле, а именно необыкновенной волны. Упомянутым случаем мы и ограничимся в этой работе.

Пусть освещаемая плоская поверхность кристалла, представляющая собой пластинку толщиной d, перпендикулярна оптической оси кристалла z, тогда концентрация экситонов зависит лишь от координаты z, направленной в глубь кристалла. При распространении плоской световой волны под углом δ к оптической оси кристалла в последнем возникают две плоско-поляризованные волны: обыкновенная (ТЕ-волна), для которой z-компонента вектора электрической напряженности $E_z^{(1)} = 0$, причем коэффициент поглощения $k_1(\nu)$ зависит лишь от частоты падающего излучения, и необыкновенная (ТМ-волна), у которой z-компонента вектора магнитной напряженности $H_z^{(2)} = 0$, а коэффициент поглощения $k_2(\nu, \delta)$ — функция частоты и угла направления распространения; векторы напряженности ТЕ- и ТМ-волн ортогональны. В модели, где все дипольные переходы направлены вдоль оси z, поглощаться будет лишь необыкновенная волна; энергия, поглощаемая в единице объема в единицу времени на расстоянии z от границы кристалла,

$$I_0(t)\, k_2(\nu^{\text{п}}, \delta) \exp\{-k_2(\nu^{\text{п}}, \delta)\, z \sec\delta\},$$

$I_0(t)$ — интенсивность падающего света, $\nu^{\text{п}}$ — частота падающего света.

Для рассматриваемого кристалла тензор диэлектрической проницаемости в главных осях имеет вид

$$\hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{z1} + i\varepsilon_{z2} \end{pmatrix}. \qquad (1)$$

В случае произвольного направления диполя коэффициент поглощения необыкновенной волны может быть представлен в виде

$$k_2(\nu, \delta) \approx \frac{\omega}{c} \frac{\varepsilon_{z2}\sin^2\delta + \varepsilon_2\cos^2\delta}{\sqrt{\varepsilon_{z1}\sin^2\delta + \varepsilon_1\cos^2\delta}}, \qquad (2)$$

где δ — угол между направлением лучевой скорости и направлением диполя; $\varepsilon_{z2} \ll \varepsilon_{z1}$ и $\varepsilon_2 \ll \varepsilon_1$. В рассматриваемом нами случае изолированного экситонного перехода, направленного вдоль z, будем считать, что поглощение обусловлено главным образом именно этим переходом и, следовательно, $\varepsilon_2 \ll \varepsilon_{z2}$, т. е.

$$k_2(\nu, \delta) \approx \frac{2\pi\nu}{c} \frac{\varepsilon_{z2}\sin^2\delta}{\sqrt{\varepsilon_{z1}\sin^2\delta + \varepsilon_1\cos^2\delta}} = \frac{2\pi\nu\varepsilon_{z2}}{c\sqrt{\varepsilon_1}} \frac{\sin^2\delta}{\sqrt{\sigma(\nu)\sin^2\delta + \cos^2\delta}},$$

$\sigma(\nu) = \varepsilon_{z1}/\varepsilon_1$ — параметр анизотропии.

Уравнение диффузии экситонов с учетом лучистого переноса энергии запишем в виде [1]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - Pc - \int_0^\infty d\nu' \beta(\nu') \int_V c(z_1) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}|^2} \frac{\partial |\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^2 S_{\nu'}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|, \vartheta)}{\partial |\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} dV_1 +$$

$$+ I_0(t)\, \beta(\nu^{\text{п}})\, k_2(\nu^{\text{п}}, \delta) \exp\{-k_2(\nu^{\text{п}}, \delta)\, z \sec\delta\}, \qquad (3)$$

где $c(z)$ — концентрация экситонов, D и P — соответственно коэффициент диффузии и полная вероятность гибели экситонов в единицу времени, $S_\nu(|r - r_1|, \vartheta)$ — поток фотонов в точке $\mathbf{r}_1$, излучаемых экситонами при их гибели в точке $\mathbf{r}$; $-\frac{\partial |\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^2 S_\nu(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|, \vartheta)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^2 \partial |\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|}$ — плотность поглощаемых в единицу времени фотонов в точке $\mathbf{r}$, ϑ — угол между вектором $\mathbf{r} - \mathbf{r}_1$ и оптической осью, $\beta(\nu)$ — вероятность образования экситона при поглощении фотона частоты ν.

Мы будем рассматривать величины, наблюдаемые в экспериментах по люминесценции,

$$\left.\begin{aligned} J_0^\nu(\alpha, t) &= [1 - r_\nu(\cos\alpha)] \int_0^d c(z, t)\, [S(|\mathbf{r}|, \alpha)\, r^2]\, dz, \quad r = z\sec\alpha, \\ J_d^\nu(\alpha, t) &= [1 - r_\nu(\cos\alpha)] \int_0^d c(z, t)\, [S(|\mathbf{r}|, \alpha)\, r^2]\, dz, \quad r = (d - z)\sec\alpha, \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

т. е. число фотонов люминесценции с частотой ν, которые падают из кристалла на его поверхность под углом α к внешней нормали в единицу времени через 1 см^2 плоскости $z=0$ и $z=d$ соответственно. Эти величины представляют интерес для случая стационарного возбуждения кристалла, когда они не зависят от времени. Для нестационарного случая мы рассмотрим времена затухания люминесценции после выключения возбуждающего люминесценцию источника света

$$\tau_{0,d}(\alpha,\nu)=\frac{\int\limits_0^\infty J^\nu_{0,d}(\alpha,t)\,t\,dt}{\int\limits_0^\infty J^\nu_{0,d}(\alpha,t)\,dt};\quad \tilde{\tau}_{0,d}(\alpha,\nu)=\frac{\int\limits_0^\infty J^\nu_{0,d}(\alpha,t)\,dt}{J^\nu_{0,d}(\alpha,0)}, \tag{5}$$

$\tau_{0,d}$ — среднее время затухания, $\tilde{\tau}_{0,d}$ — среднее экспоненциальное время затухания, $\tilde{\tau}_{0,d}=\tau_{0,d}$ в случае экспоненциального спада люминесценции.

Фигурирующую в (3)—(5) величину потока $S_\nu(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}|,\vartheta)$ можно получить, находя вектор Пойнтинга в волновой зоне электромагнитного поля, создаваемого колеблющимся диполем, расположенным в анизотропной среде. Используя результаты работы [5] для диполя, направленного по оптической оси, получим

$$S_\nu(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}|,\vartheta)=\rho(\nu,\vartheta)\frac{e^{-k_2(\nu,\vartheta)|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}|}}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}|^2}, \tag{6}$$

где $\rho(\nu,\vartheta)=\rho(\nu)f(\nu,\vartheta)$,

$$f(\nu,\vartheta)=\frac{\sin^2\vartheta}{\sqrt{[\sigma(\nu)\sin^2\vartheta+\cos^2\vartheta]^5}}. \tag{7}$$

Функции $\rho(\nu)$ и $\sigma(\nu)$ можно определить из спектров люминесценции, полученных для достаточно тонких кристаллов (в которых реабсорбция несущественна)

$$E(\nu,\vartheta)=\frac{\rho(\nu)f(\nu,\vartheta)}{\int d\nu\rho(\nu)\int\sin\vartheta f(\nu,\vartheta)\,d\vartheta},\quad E(\nu)=\int\sin\vartheta E(\nu,\vartheta)\,d\vartheta. \tag{8}$$

Величину $\beta(\nu)$ можно определить по спектрам люминесценции и квантового выхода $\eta(\nu)$, который связан с $\beta(\nu)$

$$\eta(\nu)=\frac{\beta(\nu)\int\int\rho(\nu',\vartheta)\,d\nu'd\Omega}{P}=\frac{2\pi\beta(\nu)\int\rho(\nu')\,d\nu'\int f(\nu',\vartheta)\sin\vartheta d\vartheta}{P}. \tag{9}$$

Из (8) и (9) получаем

$$\frac{2\pi\beta(\nu)\rho(\nu)}{P}\int f(\nu,\vartheta)\sin\vartheta d\vartheta=E(\nu)\eta(\nu); \tag{10}$$

интегрирование в (10) дает

$$\frac{8\pi}{3}\frac{\beta(\nu)\rho(\nu)}{P\sigma^2(\nu)}=E(\nu)\eta(\nu). \tag{10'}$$

Введем теперь для удобства безразмерные величины

$$\tilde{\mathbf{r}}=k_0\mathbf{r};\quad \tau=Pt;\quad n(z,\tau)=\frac{Pc(z,t)}{k_2(\nu^{\text{п}},\delta)I_0\beta(\nu^{\text{п}})};\quad \lambda^2=\frac{Dk_0^2}{P};$$

$$\gamma(\nu,\delta)=\frac{k_2(\nu,\delta)}{k_0}=\frac{\gamma(\nu)\sin^2\delta}{\sqrt{\sigma(\nu)\sin^2\delta+\cos^2\delta}};\quad \gamma(\nu)=\frac{2\pi\nu}{ck_0}\frac{\varepsilon_{z2}}{\sqrt{\varepsilon_1}};$$

$$b(\nu)=2\frac{\gamma(\nu)}{\sigma(\nu)};\quad a(\nu)=\frac{4\pi\beta(\nu)\rho(\nu)}{P\sigma^2(\nu)}=\frac{3}{2}E(\nu)\eta(\nu), \tag{11}$$

где k_0 — произвольная, выбираемая в каждом конкретном случае из соображений удобства, величина размерности обратной длины; в последнем соотношении в (11) использовано (10′). В новых переменных уравнение (3) примет вид

$$\frac{\partial n(\tilde z,\ \tau)}{\partial \tau}=\lambda^2\frac{\partial^2 n}{\partial \tilde z^2}-n+e^{-\gamma(\nu^{\text{п}},\ \delta)\,\tilde z\sec\delta}+$$

$$+\int\limits_0^\infty d\nu'\,\frac{\sigma^3(\nu')}{8\pi}\,a(\nu')\,b(\nu')\int\limits_V n(\tilde z_1)\,\frac{\sin^4\vartheta\exp\left\{-\dfrac{b(\nu')\,\sigma(\nu')\sin^2\vartheta}{2\sqrt{\sigma(\nu')\sin^2\vartheta+\cos^2\vartheta}}\right\}_d}{[\sigma(\nu')\sin^2\vartheta+\cos^2\vartheta]^3\,|\tilde{\mathbf r}_1-\tilde{\mathbf r}|^2}\,dV. \qquad (12)$$

Переходя в интеграле к цилиндрическим координатам $\tilde z$, $\tilde\rho_1$, φ и производя замену переменных $\sigma(\nu')\,\tilde\rho^2+(\tilde z-\tilde z_1)^2=(\tilde z-\tilde z_1)^2\,t^2$, получим для интегрального члена в (12) выражение

$$\frac{1}{4}\int\limits_0^\infty d\nu' a(\nu')\,b(\nu')\int\limits_0^d n(\tilde z_1)\,d\tilde z_1\int\limits_1^\infty \frac{dt\,(t^2-1)^2}{t^5}\,e^{-b(\nu_1)\frac{t^2-1}{2t}|\tilde z-\tilde z_1|},$$

после еще одной замены переменных интегрирования $(t^2-1)/2t=\eta$ получим окончательное уравнение; полагая в условиях сильной реабсорбции $\lambda=0$,

$$\frac{\partial n(\tilde z,\ \tau)}{\partial\tau}=-n(\tilde z,\ \tau)+e^{-\gamma(\nu^{\text{п}},\ \delta)\,\tilde z\sec\delta}+$$

$$+\int\limits_0^\infty d\nu' a(\nu')\,b(\nu')\int\limits_0^d n(\tilde z_1,\ \tau)\,d\tilde z_1\int\limits_0^\infty F(\eta)\,e^{-\eta b(\nu')\,|\tilde z-\tilde z_1|}d\eta, \qquad (13)$$

где

$$F(\eta)=\frac{\eta^2}{\sqrt{\eta^2+1}\,(\eta+\sqrt{\eta^2+1})^2}. \qquad (14)$$

Интересующие нас величины (4) выражаются через безразмерные переменные следующим образом:

$$\begin{pmatrix} J_0^\nu(\alpha,\ t)\\ J_d^\nu(\alpha,\ t)\end{pmatrix}=E(\nu,\ \alpha)\,\eta(\nu^{\text{п}})\,I_0\,[1-r_\nu(\cos\alpha)]\,\gamma(\nu^{\text{п}},\ \delta)\,\frac{1}{2\pi}\times$$

$$\times\begin{pmatrix} R\,[\gamma(\nu,\ \alpha)\sec\alpha;\ \gamma(\nu^{\text{п}},\ \delta)\sec\delta;\ \tau]\\ e^{-\gamma(\nu,\alpha)\,\tilde d\sec\alpha}R\,[-\gamma(\nu,\ \alpha)\sec\alpha;\ \gamma(\nu^{\text{п}},\ \delta)\sec\delta;\ \tau]\end{pmatrix}, \qquad (15)$$

где $R[\xi,\ \psi,\ \tau]=\int\limits_0^d n(\tilde z,\ \psi,\ \tau)\,e^{-\xi\tilde z}d\tilde z$ и $n(\tilde z,\ \psi,\ \tau)$ — решение уравнения (13) при $\gamma(\nu^{\text{п}},\ \delta)\sec\delta=\psi$. Для времен затухания (5) имеем

$$\tilde\tau_{\substack{0\\d}}=\frac{1}{P}\,\frac{R\,[\pm\gamma(\nu,\ \alpha)\sec\alpha,\ \gamma(\nu^{\text{п}},\ \delta)\sec\delta]}{R_0\,[\pm\gamma(\nu,\ \alpha)\sec\alpha,\ \gamma(\nu^{\text{п}},\ \delta)\sec\delta]}=\tilde\tau_{\substack{0\\d}}(\xi,\ \psi)\Big|_{\substack{\xi=\pm\gamma(\nu,\ \alpha)\sec\alpha\\ \psi=\gamma(\nu^{\text{п}},\ \delta)\sec\delta}}, \qquad (16)$$

где $R(\xi,\ \psi)=\int\limits_0^\infty d\tau R(\xi,\ \psi,\ \tau)$ и $R_0(\xi,\ \psi)$ — стационарное значение $R(\xi,\ \psi,\ \tau\to\infty)$, установившееся к моменту выключения возбуждения

$$\tau_{\substack{0\\d}}=\frac{1}{P}\,\frac{T\,[\pm\gamma(\nu,\ \alpha)\sec\alpha;\ \gamma(\nu^{\text{п}},\ \delta)\sec\delta]}{R\,[\pm\gamma(\nu,\ \alpha)\sec\alpha,\ \gamma(\nu^{\text{п}},\ \delta)\sec\delta]}=\tau_{\substack{0\\d}}(\xi,\ \psi)\Big|_{\substack{\xi=\pm\gamma(\nu,\ \alpha)\sec\alpha\\ \psi=\gamma(\nu^{\text{п}},\ \delta)\sec\delta}}, \qquad (17)$$

где $T(\xi,\ \psi)=\int\limits_0^\infty d\tau\tau R(\xi,\ \psi,\ \tau)$.

Полученные формулы позволяют на основе известных для тонких кристаллов спектров $E(\nu,\ \vartheta)$, $\eta(\nu)$ и $k(\nu,\ \vartheta)$ после решения уравнения (13) найти искомые характеристики.

Ради простоты мы ограничимся далее случаем полубесконечного кристалла ($d \to \infty$), хотя для пластинки конечной толщины нет принципиальных трудностей. Процедура отыскания уравнения для R_0, R, T ничем не отличается от описанной в [1], так как при этом используются лишь общие свойства интегральных уравнений с симметричным ядром и экспоненциальным свободным членом. Имеем

$$R(\xi, \psi) = \frac{n(0, \psi)\, n(0, \xi)}{\xi + \psi}, \tag{18}$$

где $n(0, \xi) \equiv u(\xi)$ — стационарное значение n на границе кристалла $z = 0$ — удовлетворяет уравнению

$$u(\xi) = 1 + u(\xi) \int\limits_0^\infty a(\nu')\, b(\nu')\, d\nu' \int\limits_0^\infty \frac{\eta^2 u(b_{\nu'}\eta)\, d\eta}{\sqrt{\eta^2+1}\,(\eta + \sqrt{\eta^2+1})^2\,(\xi + b_{\nu'}\eta)}. \tag{19}$$

По теореме о среднем существует такая точка ν_0, для которой при $a(\nu)\,\mathrm{const} = \delta(\nu - \nu_0)$ значение интеграла по частоте в (19) равно его истинному значению. При этом ν_0 подлежит определению. Полагая $\mathrm{const} = 3q/2$, где

$$0 < q = \int\limits_0^\infty E(\nu)\, \eta(\nu)\, d\nu < 1, \tag{20}$$

получаем

$$u(\xi) = 1 + \frac{3}{2} q u(\xi)\, b_{\nu_0} \int\limits_0^\infty \frac{\eta^2 u(b_{\nu_0}\eta)\, d\eta}{\sqrt{\eta^2+1}\,(\eta + \sqrt{\eta^2+1})^2\,(\xi + b_{\nu_0}\eta)}. \tag{21}$$

Вводя функцию $\varphi(x) = u(b_{\nu_0}/x)$, запишем для нее уравнение

$$\varphi(x) = 1 + \frac{3}{2} q x \varphi(x) \int\limits_0^\infty \frac{\varphi(y)\, dy}{\sqrt{1+y^2}\,(1 + \sqrt{1+y^2})^2\,(x+y)}. \tag{22}$$

Решение уравнения (22) определяет спектр люминесценции по формулам (15), (18), (11)

$$J_0^{\nu}(\alpha) = \frac{E(\nu, \alpha)\, \eta(\nu)\, I_0 [1 - r_\nu(\cos\alpha)]\, \gamma(\nu^{\text{н}}, \delta)}{2\pi [\gamma(\nu, \alpha) \sec\alpha + \gamma(\nu^{\text{н}}, \delta) \sec\delta]} \times$$
$$\times \varphi\left(\frac{2\gamma(\nu_0)}{\sigma(\nu_0)\, \gamma(\nu, \alpha) \sec\alpha}\right) \varphi\left(\frac{2\gamma(\nu_0)}{\sigma(\nu_0)\, \gamma(\nu^{\text{н}}, \delta) \sec\delta}\right). \tag{23}$$

Необходимо подчеркнуть, что выбор $a(\nu)$ в виде $a(\nu) = \delta(\nu - \nu_0) \times \times \int a(\nu')\, d\nu'$ не является приближением, поскольку ν_0 (фактически b_{ν_0}) подлежит определению из решения уравнения (относительно b_{ν_0})

$$\int\limits_0^\infty d\nu' a(\nu') \int\limits_0^\infty \frac{dy\, \varphi\left(\dfrac{b_{\nu_0}}{b_{\nu'}} y\right)}{\sqrt{1+y^2}\,(1 + \sqrt{1+y^2})^2 \left(\dfrac{b_{\nu_0}}{b_{\nu_1}} y + x\right)} = \frac{\varphi(x) - 1}{x \varphi(x)}, \tag{24}$$

следующего из равенства интеграла по частоте из (19) множителю при $u(\xi)$ в (21). В (24) φ есть решение уравнения (22).

Очевидно, полученный результат (23) показывает сильную частотную и угловую зависимости спектра люминесценции, отличающиеся от $E(\nu, \alpha)$ и зависящие как от коэффициента поглощения, так и от параметра анизотропии $\sigma(\nu)$, причем существенную роль играет зависимость от угла падения возбуждающего света и от угла наблюдения. Заметим, что результат не зависит от произвольно выбранного значения k_0. Уравнение (22) решалось численно при различных параметрах $0 < q < 1$. Результат расчета приведен в табл. 1.

Перейдем к определению времени $\tilde{\tau}_0$. Выполняя выкладки, аналогичные тем, которые делаются в [1], можно получить

$$R(\xi, \psi) = \frac{\tilde{\varphi}(0, \psi)\, n(0, \xi) + \tilde{\varphi}(0, \xi)\, n(0, \psi)}{\xi + \psi} + R_0(\xi, \psi), \tag{25}$$

где $n(0, \psi) = n(0, \psi, 0)$ — начальное условие для решения уравнения (13) без свободного члена, причем $n(0, \psi) = \varphi(b_{\nu_0}/\psi)$ определяется решением уравнения (21). Для $\tilde{\varphi}(0, \psi) = \int\limits_0^\infty d\tau n(0, \psi, \tau)$ легко получить уравнение

$$\frac{\tilde{\varphi}(0, \psi)}{n(0, \psi)} = 1 + n(0, \psi) \int\limits_0^\infty d\nu' a(\nu') b(\nu') \int\limits_0^\infty d\eta \frac{F(\eta)\, \tilde{\varphi}(0, b_{\nu'}\eta)}{\psi + b_{\nu'}\eta}. \tag{26}$$

Используя здесь, так же как и в (19)—(21), теорему о среднем, вынесем внутренний интеграл в (26) из-под интеграла по частоте в некоторой точке ν_1, определяемой таким же образом, как и ν_0. Вводя переменную $x = b_{\nu_1}/\psi$ и функцию $\chi(x) = \tilde{\varphi}(0, b_{\nu_1}/x)$ и замечая, что $n(0, b_{\nu_1}/x) = \varphi(b_{\nu_0}x/b_{\nu_1})$, получим для $\chi(x)$ уравнение

$$\frac{\chi(x)}{\varphi\left(\frac{b_{\nu_0}}{b_{\nu_1}} x\right)} = 1 + \frac{3}{2} q x \varphi\left(\frac{b_{\nu_0}}{b_{\nu_1}} x\right) \int\limits_0^\infty \frac{dy \chi(y)}{\sqrt{y^2+1}\,(1 + \sqrt{y^2+1})^2\,(x+y)}. \tag{27}$$

Введем непосредственно необходимую функцию $\Theta(x) = \chi(x)/\varphi(b_{\nu_0}x/b_{\nu_1})$, которая определяет отношение

$$\frac{R(\xi, \psi)}{R_0(\xi, \psi)} = -1 + \Theta\left(\frac{b_{\nu_1}}{\xi}\right) + \Theta\left(\frac{b_{\nu_1}}{\psi}\right). \tag{28}$$

Таблица 1

Функция $\varphi(x)$

x	q										
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.85	0.9	0.95
0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
0.1	1.01	1.02	1.03	1.04	1.05	1.06	1.08	1.09	1.10	1.11	1.12
0.2	1.01	1.03	1.04	1.06	1.08	1.10	1.12	1.15	1.17	1.19	1.21
0.3	1.02	1.04	1.06	1.08	1.10	1.13	1.16	1.20	1.22	1.25	1.28
0.4	1.02	1.04	1.07	1.09	1.12	1.15	1.19	1.24	1.27	1.30	1.34
0.5	1.02	1.05	1.07	1.10	1.13	1.17	1.22	1.28	1.31	1.35	1.40
0.6	1.02	1.05	1.08	1.11	1.15	1.19	1.24	1.31	1.35	1.39	1.45
0.7	1.03	1.05	1.08	1.12	1.16	1.21	1.26	1.34	1.39	1.43	1.50
0.8	1.03	1.06	1.09	1.13	1.17	1.22	1.28	1.36	1.42	1.47	1.55
0.9	1.03	1.06	1.09	1.13	1.18	1.23	1.30	1.38	1.44	1.50	1.59
1	1.03	1.06	1.10	1.14	1.19	1.25	1.32	1.41	1.49	1.54	1.63
2	1.04	1.08	1.12	1.18	1.24	1.33	1.43	1.57	1.68	1.78	1.96
3	1.04	1.09	1.14	1.20	1.28	1.37	1.49	1.67	1.80	1.95	2.20
4	1.04	1.09	1.15	1.21	1.30	1.40	1.54	1.74	1.89	2.08	2.39
5	1.04	1.09	1.15	1.22	1.31	1.42	1.57	1.79	2.01	2.18	2.54
6	1.04	1.10	1.16	1.23	1.32	1.44	1.60	1.83	2.05	2.26	2.67
7	1.05	1.10	1.16	1.24	1.33	1.45	1.62	1.87	2.09	2.32	2.78
8	1.05	1.10	1.17	1.24	1.34	1.46	1.64	1.90	2.13	2.38	2.88
9	1.05	1.11	1.17	1.25	1.35	1.47	1.65	1.92	2.16	2.43	2.97
10	1.05	1.11	1.17	1.25	1.35	1.48	1.66	1.94	2.18	2.47	3.04
30	1.05	1.11	1.18	1.27	1.39	1.54	1.76	2.11	2.41	2.84	3.74
50	1.05	1.11	1.19	1.28	1.40	1.55	1.78	2.15	2.47	2.95	3.97
100	1.05	1.11	1.19	1.28	1.40	1.56	1.80	2.19	2.52	3.04	4.19
∞	1.05	1.11	1.19	1.28	1.40	1.58	1.81	2.22	2.56	3.16	4.5

Уравнение для $\Theta(x)$ имеет вид

$$\Theta(x)=1+\frac{3}{2}qx\varphi(px)\int\limits_0^\infty \frac{\Theta(y)\varphi(py)\,dy}{\sqrt{y^2+1}\,(1+\sqrt{y^2+1})^2(x+y)}\,. \tag{29}$$

Параметр $p=b_{\nu_0}/b_{\nu_1}$ определяется из уравнения

$$\int\limits_0^\infty d\nu' a(\nu')\int\limits_0^\infty \frac{\Theta\left(\frac{b_{\nu_1}y}{b_{\nu'}}\right)\varphi\left(\frac{b_{\nu_0}y}{b_{\nu'}}\right)dy}{\sqrt{y^2+1}\,(1+\sqrt{y^2+1})^2\left(\frac{b_{\nu_1}}{b_{\nu'}}y+x\right)}=\frac{\Theta(x)-1}{x\varphi(px)}\,, \tag{30}$$

где $\Theta(x)$ и $\varphi(X)$ — решения уравнений (29) и (22) соответственно. Таким образом, решение системы уравнений (29), (30) полностью определяет зависимость $\tilde{\tau}_0$ от всех параметров задачи

$$\tilde{\tau}_0=\frac{1}{P}\left[-1+\Theta\left(\frac{2\gamma(\nu_1)}{\sigma(\nu_1)\gamma(\nu,\ \alpha)\sec\alpha}\right)+\Theta\left(\frac{2\gamma(\nu_1)}{\sigma(\nu_1)\gamma(\nu^{\text{II}},\ \delta)\sec\delta}\right)\right]=$$

$$=\frac{1}{P}\left[-1+\Theta\left(\frac{2\gamma(\nu_0)\cos\alpha}{p\sigma(\nu_0)\gamma(\nu,\ \alpha)}\right)+\Theta\left(\frac{2\gamma(\nu_0)\cos\delta}{p\sigma(\nu_0)\gamma(\nu^{\text{II}},\ \delta)}\right)\right]. \tag{31}$$

Численное решение для $\Theta(x)$ при $p=1$ приведено в табл. 2.

Можно показать, что величина $T(\xi,\ \psi)$, определяющая среднее время затухания люминесценции $\tau_0(\xi,\ \psi)$, имеет следующий вид:

$$T(\xi,\ \psi)=\frac{\Phi(0,\ \psi)\,n(0,\ \xi)+\Phi(0,\ \xi)\,n(0,\ \psi)+\tilde{\varphi}(0,\ \xi)\,\tilde{\varphi}(0,\ \psi)}{\xi+\psi}-$$

$$-R(\xi,\ \psi)-R_0(\xi,\ \psi), \tag{32}$$

Таблица 2

Функция Θ (x) *

x	q							
	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.85	0.9	0.95
0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
0.1	1.04	1.06	1.08	1.10	1.12	1.14	1.17	1.22
0.2	1.07	1.09	1.12	1.16	1.21	1.25	1.30	1.39
0.3	1.09	1.12	1.16	1.21	1.29	1.33	1.41	1.55
0.4	1.10	1.14	1.19	1.25	1.34	1.40	1.50	1.68
0.5	1.11	1.16	1.21	1.28	1.39	1.47	1.59	1.81
0.6	1.12	1.17	1.23	1.32	1.44	1.53	1.67	1.94
0.7	1.13	1.19	1.25	1.35	1.48	1.59	1.75	2.05
0.8	1.14	1.20	1.27	1.37	1.52	1.64	1.82	2.16
0.9	1.15	1.21	1.29	1.40	1.56	1.69	1.88	2.26
1	1.16	1.22	1.30	1.42	1.60	1.73	1.95	2.37
2	1.20	1.29	1.41	1.57	1.85	2.08	2.44	3.20
3	1.23	1.33	1.47	1.67	2.02	2.31	2.79	3.83
4	1.24	1.35	1.51	1.74	2.14	2.48	3.06	4.34
5	1.26	1.37	1.54	1.79	2.23	2.61	3.27	4.77
6	1.26	1.39	1.56	1.82	2.30	2.72	3.44	5.13
7	1.27	1.40	1.58	1.86	2.36	2.80	3.59	5.44
8	1.28	1.41	1.59	1.88	2.41	2.88	3.71	5.72
9	1.28	1.41	1.60	1.90	2.45	2.94	3.82	5.96
10	1.28	1.42	1.61	1.92	2.48	2.99	3.92	6.18
30	1.31	1.47	1.69	2.06	2.77	3.45	4.74	8.23
50	1.32	1.48	1.71	2.10	2.85	3.58	4.99	8.94
100	1.33	1.49	1.73	2.13	2.92	3.69	5.22	9.61
∞	1.33	1.49	1.74	2.15	2.97	3.79	5.48	10.6

* При значениях $q<0.4$ функция $\theta(x)$ равна $\varphi(x)$ с точностью $\sim 2\%$.

где $\Phi(0, \psi) = \int\limits_0^\infty d\tau\, \tau n(0, \psi, \tau)$ удовлетворяет следующему уравнению:

$$\frac{\Phi(0, \psi)}{n(0, \psi)} = 1 + \frac{\tilde{\varphi}^2(0, \psi)}{n^2(0, \psi)} - \frac{\tilde{\varphi}(0, \psi)}{n(0, \psi)} +$$

$$+ n(0, \psi) \int\limits_0^\infty d\nu' a(\nu') b(\nu') \int\limits_0^\infty \frac{F(\eta)\, \Phi(0, b_{\nu'}\eta)}{\psi + b_{\nu'}\eta}. \tag{33}$$

Полагая аналогично предыдущему $a(\nu) = 3q\delta(\nu - \nu_2)/2$, вводя переменную $x = b_{\nu_2}/\psi$ и функцию $\omega(x) = \Phi(0, b_{\nu_0}/x)/n(0, b_{\nu_2}/x)$, преобразуем (33) к уравнению

$$\omega(x) = 1 + \Theta^2(rx) - \Theta(rx) + \varphi(prx) \frac{3}{2} qx \int\limits_0^\infty dy \frac{\omega(y)\, \varphi(pry)}{\sqrt{1+y^2}\,(1 + \sqrt{1+y^2})^2\,(x+y)}, \tag{34}$$

где $r = b_{\nu_1}/b_{\nu_2}$ определяется решением уравнения

$$\int\limits_0^\infty d\nu' a(\nu') \int\limits_0^\infty \frac{dy\, \omega\left(\frac{b_{\nu'}}{b_{\nu_0}}\, pry\right) \varphi\left(\frac{b_{\nu_0}}{b_{\nu'}}\, y\right)}{\sqrt{1+y^2}\,(1+\sqrt{1+y^2})^2 \left(\frac{b_{\nu_0}}{b_{\nu'}} \frac{y}{pr} + x\right)} = \frac{\omega(x) - 1 - \Theta^2(rx) + \Theta(rx)}{x\varphi(prx)}, \tag{35}$$

причем $\omega(x)$, $\varphi(x)$ и $\Theta(x)$ являются решениями уравнений (34), (22) и (29). Время τ_0 определяется через эти функции следующим образом:

$$\tau_0 = \frac{1}{P} \left[\frac{\omega\left(\frac{b_{\nu_0}}{pr\psi}\right) + \omega\left(\frac{b_{\nu_0}}{pr\xi}\right) + \Theta\left(\frac{b_{\nu_0}}{p\psi}\right)\Theta\left(\frac{b_{\nu_0}}{p\xi}\right) - 1}{\Theta\left(\frac{b_{\nu_0}}{p\psi}\right) + \Theta\left(\frac{b_{\nu_0}}{p\xi}\right) - 1} \right] \Bigg|_{\substack{\psi = \gamma(\nu\pi,\, \delta) \sec \delta \\ \xi = \gamma(\nu,\, \alpha) \sec \alpha}}. \tag{36}$$

Приведем также формулу для отношения $\tau_0/\bar{\tau}_0$, определяющего отклонение закона спада интенсивности люминесценции от экспоненциального

$$\frac{\tau_0}{\bar{\tau}_0} = 1 + \left[\frac{\omega\left(\frac{b_{\nu_0}}{pr\psi}\right) + \omega\left(\frac{b_{\nu_0}}{pr\xi}\right) - \Theta^2\left(\frac{b_{\nu_0}}{p\psi}\right) - \Theta^2\left(\frac{b_{\nu_0}}{p\xi}\right)}{\Theta\left(\frac{b_{\nu_0}}{p\psi}\right) + \Theta\left(\frac{b_{\nu_0}}{p\xi}\right) - 1} - \right.$$

$$\left. - \frac{\Theta\left(\frac{b_{\nu_0}}{p\psi}\right)\Theta\left(\frac{b_{\nu_0}}{p\xi}\right) + \Theta\left(\frac{b_{\nu_0}}{p\psi}\right) + \Theta\left(\frac{b_{\nu_0}}{p\xi}\right) - 1}{\Theta\left(\frac{b_{\nu_0}}{p\psi}\right) + \Theta\left(\frac{b_{\nu_0}}{p\xi}\right) - 1} \right]. \tag{37}$$

Численное решение уравнения (34) при $r = p = 1$ приведено в табл. 3.

Таким образом, рассмотренная модель кристалла допускает последовательный учет влияния реабсорбции на спектр люминесценции толстого анизотропного кристалла и на характеристики ее затухания.

Полученные результаты позволяют изучать влияние реабсорбции на частотно-угловые зависимости указанных характеристик люминесценции (формулы (23), (31), (36)) в одноосных кристаллах в области изолированных экситонных переходов, обладающих дипольным моментом, близким к направлению кристаллографической оси. Необходимо отметить, что предложенный в этой работе метод решения уравнений (19), (25), (33) с использованием теоремы о среднем эквивалентен итерационному методу, в котором в качестве первого приближения берется решение уравнений (22), (29) и (34) с $p = r = 1$ и частотой ν_0, определяющей максимум функции $a(\nu)$. Если спектр $a(\nu)$ не является достаточно узким, может оказаться, что итерационный процесс плохо сходится. В то же время предложен-

Таблица 3

Функция ω (x)

x	q										
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.85	0.9	0.95
0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
0.1	1.02	1.04	1.06	1.09	1.13	1.17	1.23	1.33	1.42	1.58	2.06
0.2	1.03	1.06	1.10	1.15	1.21	1.28	1.40	1.59	1.76	2.08	3.05
0.3	1.04	1.08	1.13	1.19	1.27	1.38	1.54	1.81	2.07	2.55	4.01
0.4	1.04	1.09	1.15	1.23	1.32	1.46	1.86	2.02	2.35	2.99	4.95
0.5	1.05	1.10	1.17	1.25	1.37	1.52	1.77	2.21	2.62	3.42	5.87
0.6	1.05	1.11	1.19	1.28	1.41	1.59	1.87	2.38	2.87	3.83	6.78
0.7	1.05	1.12	1.20	1.30	1.44	1.64	1.96	2.55	3.11	4.23	7.68
0.8	1.06	1.13	1.21	1.32	1.48	1.69	2.04	2.71	3.35	4.61	8.57
0.9	1.06	1.13	1.22	1.34	1.50	1.74	2.12	2.85	3.57	4.99	9.45
1	1.06	1.14	1.23	1.36	1.53	1.79	2.20	3.00	3.78	5.35	10.31
2	1.08	1.17	1.30	1.47	1.72	2.10	2.76	4.13	5.55	8.54	18.46
3	1.08	1.19	1.34	1.54	1.83	2.30	3.12	4.93	6.88	11.11	25.74
4	1.09	1.21	1.36	1.58	1.91	2.44	3.40	5.55	7.94	13.26	32.28
5	1.09	1.22	1.38	1.61	1.97	2.54	3.60	6.04	8.81	15.09	38.19
6	1.10	1.22	1.39	1.64	2.01	2.62	3.76	6.44	9.53	16.67	43.55
7	1.10	1.23	1.40	1.66	2.04	2.68	3.90	6.78	10.15	18.05	48.42
8	1.10	1.23	1.41	1.67	2.07	2.74	4.01	7.07	10.68	19.25	52.89
9	1.10	1.23	1.42	1.69	2.09	2.78	4.11	7.32	11.15	20.34	56.98
10	1.10	1.24	1.43	1.70	2.11	2.82	4.19	7.53	11.56	21.31	60.76
30	1.11	1.25	1.47	1.78	2.26	3.12	4.84	9.37	15.20	30.47	101.9
50	1.11	1.26	1.48	1.80	2.30	3.20	5.02	9.92	16.35	33.62	118
100	1.11	1.27	1.49	1.81	2.34	3.26	5.19	10.41	17.40	36.56	141
∞	1.11	1.27	1.49	1.82	2.35	3.30	5.30	10.80	18.40	40.1	160

ный метод не требует большого числа вычислений и может быть значительно удобнее метода итераций.

Учет конечности размеров кристалла не представляет в данной модели никаких принципиальных трудностей и не приводится здесь лишь из соображений простоты и экономии места.

В заключение отметим, что при исследовании реабсорбции в произвольных анизотропных кристаллах (содержащих разноориентированные молекулы в элементарной ячейке) весьма существенным может оказаться явление деполяризации люминесценции, обусловленное безызлучательным переносом энергии — экситонным механизмом; возможно, что именно этот механизм приводит к изотропизации излучения из объемов порядка L^3, L — длина диффузионного смещения экситона $L = \sqrt{D\tau}$.

Литература

[1] В. М. Агранович. Теория экситонов. «Наука», М., 1968.

[2] I. H. Munro, L. M. Logan, F. D. Blair, F. R. Lipsett, D. F. Williams. Mol. Cryst. and Liq. Cryst., *15*, 297, 1972.

[3] L. S. Gamill, R. C. Powell. Mol. Cryst. and Liq. Cryst., *25*, 123, 1974.

[4] M. D. Galanin, Sh. D. Khan-Magometova, Z. A. Chizhikova, M. I. Demchuk, A. F. Chernyavskii. J. Luminescence, *9*, 459, 1975.

[5] А. И. Потехин. Излучение и распространение электромагнитных волн в анизотропной среде. «Наука», М., 1971.

Поступило в Редакцию 10 марта 1976 г.