

гом электронно-колебат. (вибронных) возбуждений свободных молекул. Т. к. в молекулярных кристаллах внутримолекулярные взаимодействия преобладают над межмолекулярными, то и вибронное взаимодействие в кристалле (т. е. взаимодействие экситона с внутр. фононами) в основном определяется электронно-колебат. взаимодействием внутри молекулы. Если межмолекулярные взаимодействия, мерой к-рых является ширина экситонной зоны $\Delta\mathcal{E}_\alpha$, достаточно малы, то вибронные спектры кристалла и молекул практически совпадают.

По мере увеличения межмолекулярного взаимодействия проявляются особенности спектров В. в., специфичные для кристаллов. Эти особенности связаны с одновременным действием двух факторов: 1) электронный экситон и фононы, «родившись» на одной молекуле, могут затем пространственно разделиться; 2) гамильтониан вибронного взаимодействия не сохраняет числа фононов. Этот гамильтониан для кристалла — сумма гамильтонианов электронно-колебат. взаимодействия отд. молекул:

$$H_n = \gamma \hbar \omega a_n^\dagger a_n (b_n^\dagger + b_n) + \frac{\Delta}{2} a_n^\dagger a_n (b_n^\dagger + b_n)^2. \quad (1)$$

Здесь n нумерует узлы решётки, т. е. молекулы, a_n и b_n — операторы уничтожения экситона и фонона (a_n^\dagger и b_n^\dagger — операторы их рождения), ω — частота колебаний, γ и Δ — константы (определяемые из спектров молекулы, обычно $\Delta < 0$). Т. к. H_n не сохраняет числа фононов, то теория В. в. в общем случае является теоретико-полево́й.

Структура спектра В. в. наиб. доступна для теоретич. описания в тех кристаллах (напр., нафталин), где межмолекулярное взаимодействие велико, но $\Delta\mathcal{E}_\alpha$ меньше $\hbar\omega$ ($\Delta\mathcal{E}_\alpha \sim 0,01$ эВ, а для внутр. фононов $\hbar\omega \sim 0,1$ эВ). В этом простейшем случае гамильтониан вибронного взаимодействия имеет вид:

$$H = \gamma^2 \sum_{n \neq m} M_{nm} a_n^\dagger a_m (b_n^\dagger b_m + b_m^\dagger b_n - b_n^\dagger b_n - b_m^\dagger b_m) + \Delta \sum_n a_n^\dagger a_n b_n^\dagger b_n. \quad (2)$$

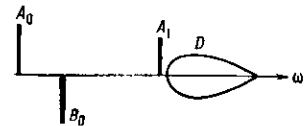
Здесь M_{nm} — интегралы межмолекулярной передачи экситонного возбуждения, к-рые непосредственно связаны с дисперсией законом экситона $\mathcal{E}_\mu(k)$ (μ нумерует экситонные зоны, k — квазиимпульс экситона). Т. о., H полностью определяется законом дисперсии экситона и константами γ^2 и Δ (динамич. теория вибронных спектров [1]).

Энергетич. спектр В. в. состоит из двухчастичных состояний (диссоцир. состояний пары экситон — фонон) и одночастичных состояний (связанных состояний этой пары). Последние можно представить как волну, перемещающуюся по кристаллу под действием межмолекулярных резонансных сил и сил внутримолекулярного вибронного взаимодействия. С такой волной связывают квазичастицу, наз. виброн. Одночастичные ветви спектра возникают лишь при достаточно больших значениях $\gamma^2 \gg 1$ или $|\Delta| \gg \Delta\mathcal{E}_\alpha/2$. При $|\Delta| > \Delta\mathcal{E}_\alpha$ виброн представляет собой внутримолекулярное В. в., перемещающееся как целое по кристаллу (молекулярный виброн). В спектре поглощения молекулярных кристаллов вибронны проявляются в виде относительно узких полос (из-за правила отбора по квазиимпульсу k). Если $\gamma = 0$ (неполносимметричное колебание молекулы), то такие полосы не поляризованы (молекулярные M -полосы). Если же $\gamma \neq 0$ (полносимметричное колебание), то полосы поглощения, отвечающие вибронам, сходны с K -полосами свободных экситонов (см. Давидовское расщепление): они поляризованы вдоль кристаллографич. осей. В отличие от экситонных K -мультиплетов вибронные K -мультиплеты могут быть неполными (т. е. «кристаллические» K -полосы могут отсутствовать в иск-рых компонентах спектра из-за отсутствия соответствующих одночастичных

ветвей). Полосы, отвечающие диссоцир. состояниям (D -полосы), широки и слабо поляризованы (рис.); исключение составляет случай $\gamma^2 \approx 1$, когда возникают относительно долгоживущие квазидночастичные состояния и D -полосы значительно сужаются.

Приведённые выводы справедливы для $\hbar\omega \gg \Delta\mathcal{E}_\alpha$. При $\hbar\omega < \Delta\mathcal{E}_\alpha$ В. в. нестабильны и распадаются на экситон и фонон, а вибронные спектры сливаются с

Схема спектра экситонного и вибронного поглощения в поляризованном свете (простейший случай). Слева — экситонный дублет $A_0 - B_0$, справа — одночастичная вибронная полоса A_1 и двухчастичная вибронная полоса D .



экситонными. При $\hbar\omega \ll \Delta\mathcal{E}_\alpha$ доминирует экситонная полоса, вибронный спектр образует её высокочастотный «хвост». Спектр поглощения может быть найден только путём численных расчётов [2].

С вибронным взаимодействием связаны также зона-зонные переходы. В спектре поглощения они отвечают оптич. рождению экситона с поглощением внутр. фонона, в спектре люминесценции — аннигиляции экситона с одновременным рождением фонона [4].

Лит.: 1) Броуде В. Л., Рахба Э. И., Шеква Е. Ф., Спектроскопия молекулярных экситонов, М., 1981; 2) Sumi H., Exciton polarons of molecular crystal models. 2. Optical spectra, «J. Phys. Soc. Jap.», 1975, v. 38, p. 825. Э. И. Рахба.

ВИГНЕРА 6j-СИМВОЛЫ (6j-символы) — возникают при сложении трёх и более угловых моментов в квантовой механике (см. Квантовое сложение моментов). Широко используются в разл. физ. приложениях, задачах теории представлений групп. Введены Ю. Вигнером (E. Wigner) в 1951.

При сложении трёх моментов J_1, J_2, J_3 полный момент J можно получить согласно неск. разл. схемам связи, напр.

$$J_1 + J_2 = J_{12}, \quad J_{12} + J_3 = J, \quad (1)$$

$$J_2 + J_3 = J_{23}, \quad J_1 + J_{23} = J. \quad (2)$$

Преобразование между собств. ф-циями $|j_{12}jm\rangle$ и $|j_{23}jm\rangle$ операторов \hat{J}^2 и \hat{J}_z , построенными согласно (1) и (2), осуществляется при помощи унитарной матрицы $U(j_{12}, j_{23})$:

$$|j_{23}jm\rangle = \sum_{j_{12}} U(j_{12}, j_{23}) |j_{12}jm\rangle, \quad (3)$$

к-рая пропорциональна 6 j -символу Вигнера:

$$U(j_{12}, j_{23}) = (-1)^{j_1 + j_2 + j_3 + j} \sqrt{(2j_{12} + 1)(2j_{23} + 1)} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{23} \end{Bmatrix}. \quad (4)$$

В силу определения (4) 6 j -символы являются скалярами. Их можно выразить через Клебша — Гордана коэф-фициенты [1—3]:

$$(-1)^{j_1 + j_2 + j_3 + j} \sqrt{(2j_{12} + 1)(2j_{23} + 1)} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{23} \end{Bmatrix} = \sum_{m_1, m_2, m_3, m_{12}, m_{23}} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j_{12} m_{12}} C_{j_{12} m_{12} j_3 m_3}^{j m} C_{j_1 m_1 j_3 m_3}^{j m} C_{j_2 m_2 j m}^{j_{23} m_{23}}. \quad (5)$$

Равенство (5) однозначно определяет фазовые и нормировочные множители. При этом 6 j -символы вещественны. Они могут быть отличными от нуля только для тех значений моментов $j_1, j_2, j_3, j_{12}, j_{23}, j$, для к-рых выполняются условия треугольников в (1) и (2).

Унитарность матрицы приводит к свойствам ортогональности:

$$\sum_{j_{12}} (2j_{12} + 1)(2j_{23} + 1) \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{23} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12}' \\ j_3 & j & j_{23} \end{Bmatrix} = \delta_{j_{23} j_{23}'}, \quad (6)$$

$$\sum_{j_{23}} (2j_{12} + 1)(2j_{23} + 1) \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{23} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12}' \\ j_3 & j & j_{23}' \end{Bmatrix} = \delta_{j_{12} j_{12}'}$$