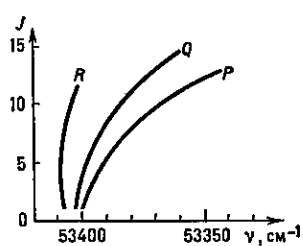


ным правилом (8), он может тем не менее наблюдаться за счёт электронно-вращат. взаимодействия. Кроме того, в электронных спектрах молекул часто наблю-

Рис. 5. Диаграмма Фортра для полосы 020—010 электронного перехода $\Sigma \rightarrow \Pi$ молекулы HCN; точка схождения кривых на оси ν называется кантом полосы.



даются также и электрич. квадрупольные и магн. дипольные переходы.

Лит. см. при ст. Молекула. М. Р. Аалиев. **МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЭКСИТОНЫ** — электронные возбуждения (квазичастицы) в молекулярных кристаллах, обладающие свойствами Френкеля экситонов. Это означает, что молекулы и в основном, и в возбуждённом состоянии сохраняют свою индивидуальность, слабо возмущены внутрискристаллическим полем и волновые ф-ции соседних молекул перекрываются слабо. При этом, в отличие от Ванье — Мотта экситона, возбуждение сосредоточено на одной молекуле. Возбуждённое состояние молекулы не локализовано и может перемещаться от молекулы к молекуле. Взаимодействие между молекулами приводит к образованию экситонной энергетич. зоны. Сила межмолекулярного взаимодействия определяет ширину экситонной зоны и характерную скорость экситонов. М. э. наблюдаются, напр., в кристалле бензола и более сложных родственных ему соединениях.

Если в молекулярных кристаллах элементарная ячейка содержит неск. (σ) молекул, то гамильтониан электронно-возбуждённого состояния кристалла имеет вид [1, 2]:

$$H = \sum_{n, \alpha, m, \beta} M_{n\alpha m\beta} a_{n\alpha}^+ a_{m\beta} \quad (1)$$

Здесь $a_{n\alpha}^+$ — оператор рождения электронного возбуждения на молекуле, находящейся в элементарной ячейке n и занимающей в ней позицию α ; $M_{n\alpha m\beta}$ — матричные элементы передачи возбуждения между молекулами m и $n\alpha$. Собств. ф-ция гамильтониана описывает состояния, к-рые представляют собой волны возбуждения:

$$\Psi_{k\mu} = \sum_{n\alpha} B_{\mu\alpha}(k) \psi_{n\alpha} \exp(ikn) \quad (2)$$

Здесь k — квазимпульс М. э.; индекс $\mu = 1, 2, \dots$ принимает σ значений (по числу молекул в элементарной ячейке). Он нумерует экситонные зоны, возникающие из одного внутримолекулярного состояния. Ф-ция $\psi_{n\alpha}$ описывает состояние кристалла, в к-ром возбуждена молекула $n\alpha$, а остальные молекулы находятся в осн. состоянии. Коэф. $B_{\mu\alpha}(k)$ находятся из условия, чтобы $\Psi_{k\mu}$ было собств. ф-цией оператора H ; это же условие определяет энергетич. спектр системы $\mathcal{E}_{\mu}(k)$. Вследствие ограничений, накладываемых симметрией кристалла, в спектре поглощения молекулярных кристаллов переходы возможны только в состоянии с $k \approx 0$ (закон сохранения квазимпульса). При этом переходы обычно разрешены не для всех μ , а излучение, сопровождающее переходы, поляризовано вдоль кристаллографич. осей. Т. о., из каждого возбуждённого (невыврожденного) электронного уровня молекулы в кристалле образуется σ экситонных зон, а в его спектре поглощения присутствует экситонный мультиплет, состоящий из неск. ($\leq \sigma$) полос, поляризованных по кристаллографич. осям (см. Давыдовское расщепление).

Из внутримолекулярных колебат. возбуждений в кристалле возникают оптич. фононы, к-рые по своим свойствам сходны с электронными экситонами. Их называют колебательными экситонами [3]. Из электронно-колебат. (вибронных) возбуждений молекул возникают т. н. вибронные возбуждения кристалла, имеющие более сложный энергетич. спектр, чем электронные возбуждения. Он содержит связанные состояния электронного и колебат. экситонов и диссоциированные состояния этой пары квазичастиц (одночастичные и двухчастичные возбуждения [4]). Взаимодействие М. э. с фононами, отвечающими колебаниям молекул как целого, обычно можно рассматривать как слабое. Однако в ряде кристаллов (напр., в пирене) наблюдается автолокализация экситонов с образованием эксимеров.

Исследование структуры экситонных зон основано на изучении оптич. спектров экситонов, захваченных на мелкий примесный уровень (см. Гигантские силы осциллятора), и вибронных спектров [3, 4].

Обычно осн. состояние молекулы является синглетным, первое возбуждённое — триплетным, следующее — снова синглетным. Из синглетных и триплетных молекулярных возбуждений образуются соответственно синглетные и триплетные М. э. Ширина зон синглетных экситонов определяется электрич. мультипольными взаимодействиями между молекулами и обычно $\sim 0,01-0,1$ эВ. Для триплетных М. э. она определяется обменным взаимодействием и обычно $\sim 10^{-4}-10^{-3}$ эВ. Люминесценция в случае триплетных экситонов, как правило, связана с предвариет. слиянием двух триплетных экситонов в один синглетный. В магн. поле H скорость этого процесса зависит от H даже в области слабых полей ($H \sim 100$ Гс [5]). Это явление связано с конкуренцией зеемановской энергии и энергии спин-орбитального взаимодействия, последняя мала в молекулах, построенных из атомов лёгких элементов. Триплетные М. э. благодаря наличию электронного спина могут изучаться методами радиоспектроскопии.

Изучение М. э. в изотопно-смешанных молекулярных кристаллах позволяет исследовать свойства неупорядоченных систем, в т. ч. плотность состояний $g(\mathcal{E})$, протекание (см. Протекания теории), прыжковую диффузию и т. д. [4, 6].

Лит.: 1) Давыдов А. С., Теория молекулярных экситонов, М., 1968; 2) Агранович В. М., Теория экситонов, М., 1968; 3) Белюсов М. В., Колебательные экситоны Френкеля, в кн.: Экситоны, под ред. Э. И. Рашба, М. Д. Стерджа, М., 1985, с. 534; 4) Броуде В. Л., Рашба Э. И., Шенка Е. Ф., Спектроскопия молекулярных экситонов, М., 1981; 5) Соколик И. А., Франкевич Е. Л., Влияние магнитных полей на фотопроецсы в органических твердых телах, «УФН», 1973, т. 111, с. 261; 6) Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах, под ред. В. М. Аграновича, Р. М. Хохштрассера, М., 1987. Э. И. Рашба.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ГЕНЕРАТОР — первый квантовый генератор, в к-ром эл.-магн. колебания СВЧ генерировались за счёт вынужденных квантовых переходов молекул NH_3 (см. Квантовая электроника). М. г. создан в 1954 Н. Г. Басовым и А. М. Прохоровым и независимо от них Ч. Таунсом (Ch. Townes). Дж. Гордоном (J. Gordon) и Х. Цайгером (H. Zeiger). Оба варианта М. г. работали на пучке молекул аммиака (см. Молекулярные и атомные пучки) и генерировали эл.-магн. колебания с частотой $\omega = 24\ 840$ МГц ($\lambda = 1,24$ см).

Молекулы NH_3 , обладающие электрич. дипольным моментом, пролетая через неоднородное электрич. поле, по-разному отклоняются этим полем в зависимости от их внутр. энергии (см. Штарка эффект). В первом М. г. сортирующая система представляла собой квадрупольный конденсатор, состоящий из 4 параллельных стержней спец. формы, соединённых попарно через один с высоковольтным выпрямителем (рис., а). Электрич. поле (рис., б) такого конденсатора неоднородно, оно вызывает искривление траекторий молекул, летящих вдоль его продольной оси. Молекулы, находящие-