

длинноволновой области лежит край фундам. поглощения у кристаллов типа $A_{II}B_{VI}$ (напр., у ZnS $\mathcal{E}_g = 3,6$ эВ, у CdS $\mathcal{E}_g = 3,4$ эВ), у кристаллов типа $A_{III}B_V$ (напр., у $AsGa$ $\mathcal{E}_g = 1,52$ эВ) и кристаллов, образованных элементами IV группы периодич. системы элементов. В этих кристаллах, являющихся полупроводниками, даже при комнатной темп-ре в зоне проводимости находятся электроны, возбужденные тепловым движением. Органические кристаллы, элементарная ячейка к-рых состоит из одной или неск. молекул, обладают спектрами, сходными с молекулярными. Кристаллы, состоящие из насыщенных углеводородов, поглощают (как и исходные молекулы) излучение в далёкой УФ-области. В спектрах кристаллов, построенных из ароматич. и гетероциклич. молекул, край фундам. поглощения лежит в ближней УФ- и синей областях спектра. Фундам. поглощение в них связано с возбуждением коллективизированных π -электронов.

При межзонном поглощении света электрон из валентной зоны переходит в зону проводимости, а в валентной зоне образуется дырка. Если переход осуществляется не на самом краю фундам. полосы, то электрон и дырка быстро (за время $\sim 10^{-12} - 10^{-13}$ с) отдают избыток энергии и импульс фононам и оказываются соответственно на дне зоны проводимости и вверху валентной зоны. При рекомбинации они испускают квант света, близкий по величине энергии запрещенной зоны, — возникает т. н. краевая люминесценция. Образование свободных электронов и дырок приводит к фотопроводимости кристалла, спектр возбуждения к-рой наряду со спектрами поглощения и люминесценции позволяет изучать структуру энергетич. зон кристалла (см. *Фотоэлектрическая спектроскопия*).

Кроме процессов рождения и рекомбинации свободных пар электронов и дырок в кристалле могут происходить процессы образования электронно-дырочных пар, связанных кулоновскими силами, — *экситонов*. Естественно, энергия образования экситона на величину энергии кулоновского взаимодействия меньше, чем энергия образования свободных электронов и дырок, поэтому экситонные полосы поглощения лежат с ДВ-стороны от полосы фундам. поглощения. Экситон имеет энергетич. спектр, регистрируемый аналогично спектру атома водорода, но вместо массы электрона используют эфф. массу, а также учитывают влияние на электронно-дырочную пару эфф. диэлектрич. проницаемости, создаваемой атомами кристалла. Энергия ионизации экситона (т. е. расстояние в спектре от края фундам. поглощения) $\sim 10^{-2}$ эВ в кристаллах типа $A_{III}B_V$ и ~ 1 эВ для щёлочно-галогидных кристаллов. Боровский радиус экситона по величине равен неск. постоянным решётки для щёлочно-галогидных кристаллов и неск. десяткам постоянных решётки для кристаллов $A_{III}B_V$ или кристаллов элементов IV группы Ga, Si (экситоны большого радиуса, или *Ванье — Мотта экситоны*). В молекулярных кристаллах экситон можно рассматривать как возбуждение отд. молекулы, к-рое индукционно-резонансным путём может мигрировать по кристаллу (экситоны малого радиуса, или *Френкеля экситоны*).

При комнатной темп-ре экситонные полосы уширены до величин $\sim 10^2$ см^{-1} вследствие колебаний атомов кристалла. При понижении темп-ры в экситонных спектрах проявляется структура, связанная с бесфононными переходами и переходами с участием конечного числа оптич. фононов. *Бесфононные линии* могут описывать водородоподобную структуру спектра экситонов Ванье — Мотта, структуру, связанную со строением подзон и с т. н. *Давыдовским расщеплением* в спектрах экситонов Френкеля.

В экситонах с большим дипольным моментом, возбуждаемых резонансным эл.-магн. полем, невозможно разделить поле на кулоновскую и поперечную составляющие, и их необходимо рассматривать вместе с полем как особую частицу — *светоэкситон*, или *поляритон*. Эти

возбуждения создают в спектре полосы, являющиеся ДВ-продолжением экситонных полос. Переходами в электронной подсистеме кристалла обусловлено также поглощение при возбуждении поверхностных волн (т. н. поверхностных поляритонов). Поглощение, связанное с этими квазичастицами, не может наблюдаться методами классич. абсорбционной спектроскопии, т. к. прямое поглощение фотона поверхностным поляритоном запрещено законами сохранения энергии и импульса. Возбуждение поверхностных поляритонов осуществляется либо методом *нарушенного полного внутреннего отражения*, либо при отражении света от поверхности кристалла, на к-рой имеется периодич. структура. Полосы поверхностных поляритонов расположены с ДВ-стороны от соответствующих объёмных возбуждений, и их спектральное положение в соответствии с кривой дисперсии зависит от угла падения световой волны и периода поверхностной структуры.

С электронной подсистемой связано поглощение при внутризонных переходах в полупроводниках, проявляющихся в виде широких слабоструктуриров. полос в ИК-области спектра. Поглощение и рассеяние света в кристаллах, обладающих упорядоченной спиновой подрешёткой (напр., ферромагнетиках), могут проявляться в возбуждении магн. дипольного момента (*магноны, спиновые волны*).

Наряду с переходами между уровнями в электронной подсистеме всего кристалла, в спектрах кристаллов проявляются переходы между локальными уровнями дефектов кристаллич. структуры (дефекты кристаллич. структуры осн. вещества или атомы примесей). Дефекты образуют в кристаллах центры поглощения (*центры окраски*) и *центры люминесценции*. Примером простейшего центра окраски в щёлочно-галогидных кристаллах являются *F-центры*, представляющие собой вакантную вакансию, захватившую электрон. Система уровней такого центра аналогична системе уровней атома водорода, только смещённой в ДВ-область и уширенной вследствие взаимодействия с колебаниями атомов кристаллич. структуры. Напр., в кристаллах LiF *F-центры* дают полосу поглощения с длиной волны $\lambda_{\text{макс}} = 248$ нм. При увеличении концентрации *F-центров* в спектре поглощения проявляются агрегатные *F-центры*, напр. F_2 -центры, состоящие из двух *F-центров* в соседних узлах решётки и имеющие переходы, аналогичные переходам в молекуле водорода. В LiF F_2 -центры дают полосы поглощения с длиной волны $\lambda_{\text{макс}} = 445$ нм. Аналогично в спектрах поглощения и люминесценции проявляются полосы, связанные с F_3^- , F_2^+ , F_2^- -центрами и т. д.

Уровни энергии внутри запрещённой зоны образуют также примеси, к-рые могут участвовать как в поглощении, так и в люминесценции. Если переходы в атомах примеси происходят во внешних электронных оболочках, то полосы оказываются сильно уширенными в результате взаимодействия атомов с фононами решётки, как и полосы, принадлежащие центрам окраски и молекулярным примесям в органич. кристаллах. При понижении темп-ры в спектрах проявляются бесфононные линии и *фононное крыло*, расположенное в спектре поглощения — в осн. с КВ-стороны от бесфононной линии и с ДВ-стороны в спектрах испускания. Бесфононные линии в спектрах поглощения и испускания совпадают, а фононные крылья зеркально симметричны (см. *Степанова универсальное соотношение*). Фононные крылья в низкотемпературных спектрах обусловлены взаимодействием электронов с акустич. фононами. Отношение интенсивности бесфононной линии к интенсивности в фононном крыле определяется т. н. *Дебая — Уоллера фактором*, зависящим от константы электрон-фононного взаимодействия. Примеси, создающие широкие интенсивные полосы поглощения в видимой области, приводят к изменению видимой окраски кристалла, напр. у драгоценных камней. Так,