

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1974.3.06>

УДК [535.372+539.194] : [535.339.04+539.219.1]

Р. АВАРМАА

ВЛИЯНИЕ МОНОХРОМАТИЧЕСКОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ НА ШИРИНУ И ИНТЕНСИВНОСТЬ НЕОДНОРОДНО УШИРЕННЫХ ЛИНИЙ В СПЕКТРЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

В последнее время осуществлен ряд экспериментов, показавших, что в замороженных растворах органических соединений, обычно обладающих спектрами, состоящими из широких полос, при монохроматическом лазерном возбуждении возникают структурные квазилинейчатые спектры люминесценции. Впервые такое явление обнаружено Р. И. Персоновым с сотрудниками [1] при возбуждении люминесценции перилена в этаноле узкой линией кадмиевого лазера, попадающей в резонанс с чисто-электронным переходом молекулы перилена. В дальнейшем подобное проявление линейчатой структуры как в спектрах люминесценции, так и возбуждения изучалось в разных системах [2]. К. К. Ребане и нами исследовалась квазилинейчатая структура в низкотемпературном спектре люминесценции хлорофилла *a* при возбуждении лазерной линией в области электронно-колебательных переходов [3]. Проявление узких бесфононных линий авторы [1-3] качественно объяснили устранением неоднородного уширения линий монохроматическим возбуждением.

Согласно теории электронно-колебательных спектров [4], при низкой температуре должны проявляться очень узкие бесфононные линии, а их интенсивность определяться безразмерными стоксовыми потерями. Но уже в первых работах, интерпретирующих квазилинейчатые спектры Шпольского на основе теории оптического аналога эффекта Мёссбауэра, было отмечено, что наблюдаемые ширины чисто-электронных бесфононных линий примесных молекул в органических кристаллах определяются статистическим уширением, вызванным неоднородным составом центров, в результате чего наблюдаемая ширина на несколько порядков величины превышает радиационную [5] (см. также [4]). К настоящему времени вопросу неоднородного уширения спектральных линий посвящен ряд экспериментальных и теоретических исследований (см. обзор [6]).

Однако в то время как неоднородное уширение спектра поглощения полностью определяется свойствами примесного кристалла как целого, спектр люминесценции зависит и от способа возбуждения.

В работах [2-3] показано, что отсутствие тонкой структуры в примесных спектрах стеклообразных органических матриц в ряде случаев является результатом неоднородного уширения, которое может быть устранено лазерным возбуждением.

Эффект лазерного возбуждения можно объяснить следующим образом [1,7]. Пусть имеются бесфононные линии и фононные крылья примесей со слегка различающимися частотами электронного перехода.

Легко убедиться, что при обычном широкополосном возбуждении суммирование спектров отдельных молекул в области широких фононных крыльев приводит к увеличению интенсивности фононного крыла (пропорционально числу центров N), а в области бесфононной линии основной результат сводится к уширению линии (ее интенсивность возрастает как $N\gamma/\sigma$, где σ неоднородная ширина и γ однородная естественная ширина бесфононной линии, т. е. при низкой температуре в сотни и тысячи раз медленнее). Поэтому в неоднородных примесных системах при обычном возбуждении резкие линии отсутствуют даже тогда, когда стоксовы потери на кристаллические колебания не слишком велики. Если же узкое возбуждение попадает в бесфононную линию, то возбуждается лишь малая доля примесей, обладающих одной и той же частотой бесфононной линии, что и приводит к устранению неоднородного уширения.

Настоящая работа посвящена дальнейшему развитию теоретических представлений о соотношениях однородной и неоднородной ширины бесфононных линий.

Выбор модели

Пусть имеется твердое вещество со статистически распределенными примесными центрами, каждый из которых обладает своими спектрами люминесценции $\varphi(\nu_f)$ и поглощения $\kappa(\nu_e)$. Спектр возбуждения $\varepsilon(\nu_e)$ будем считать пропорциональным спектру поглощения $\kappa(\nu_e)$, квантовый выход η постоянным и одинаковым для всех центров. Предположим, что неоднородный состав центров выражается только в одинаковом для данного центра смещении спектров люминесценции и поглощения (возбуждения) и что передача энергии между центрами отсутствует. Тогда интенсивность люминесценции на частоте ν_f при возбуждении частотой ν_e равняется*

$$I(\nu_f, \nu_e) = \eta \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \rho(\omega) \varphi(\nu_f - \omega) \kappa(\nu_e - \omega), \quad (1)$$

где $\rho(\omega)$ — функция распределения центров по величине смещения спектров. Очевидно, при постоянной ν_e или ν_f соответственно, $I(\nu_f, \nu_e)$ есть либо спектр люминесценции, либо возбуждения.

Рассмотрим типичные спектры примесного центра в кристалле при низкой температуре, состоящие из узкой чисто-электронной линии с прилегающим к ней фононным крылом, а при наличии локальных колебаний также из колебательных повторений — бесфононных линий со своими фононными крыльями [4].

Бесфононные линии (включая чисто-электронную), как правило, имеют форму, близкую к лоренцовой [4, 8, 9]. Вид фононных крыльев определяется характеризующей данный примесный кристалл температурно-зависящей функцией распределения стоксовых потерь и, следовательно, весьма разнообразен.** Возможны также разные виды распределения $\rho(\omega)$ [6].

Для получения качественных выводов, практически не зависящих от детального вида спектральных кривых, рассмотрим один из вариантов,

* Строго говоря, эта формула применима при слабом поглощении, когда доли поглощенного света складываются линейно. Однако для данной частоты возбуждения ν_e она правильно отражает вид спектра люминесценции при любой оптической плотности вне области реабсорбции.

** Примеры экспериментально наблюдаемых фононных крыльев можно найти в работах [10–12].

когда интеграл (1) вычисляется аналитически. Как распределение $\rho(\omega)$, так и бесфононные линии и фононные крылья аппроксимируем гауссовыми кривыми:

$$\rho(\omega) = \exp(-2\omega^2/\sigma^2), \quad (2)$$

$$\varphi(\nu_f) = \frac{q_f}{\gamma_f} \exp(-2\nu_f^2/\gamma_f^2) + \frac{1}{\Delta_f} \exp[-2(\nu_f + \alpha_f)^2/\Delta_f^2], \quad (3)$$

$$\kappa(\nu_e) = \frac{q_e}{\gamma_e} \exp(-2\nu_e^2/\gamma_e^2) + \frac{1}{\Delta_e} \exp[-2(\nu_e - \alpha_e)^2/\Delta_e^2], \quad (4)$$

где ν_f и ν_e отсчитываются от положения несмещенной бесфононной линии в спектрах люминесценции и возбуждения соответственно, причем $\varphi(\nu_f)$ и $\kappa(\nu_e)$ не обязательно резонансные 0—0 полосы, а могут описывать также вибронные группы по локальным колебаниям. Параметры γ_f , γ_e и Δ_f , Δ_e определяют ширины линий и фононных крыльев соответственно, а q связан с фактором Дебая—Валлера $\beta = q/(1+q)$ и стоковыми потерями $p = \ln[(1+q)/q]$. Смещения α_f и α_e дают положения максимумов фононных крыльев относительно линий.

Результаты вычислений

После интегрирования (1) функциями (2)—(4) $I(\nu_f, \nu_e)$ выражается суммой четырех гауссовых кривых. Нас интересуют ширины и относительные интенсивности этих компонентов в различных случаях возбуждения. Когда возбуждение немонахроматическое, надо интегрировать $I(\nu_f, \nu_e)$ «аппаратной функцией» возбуждающего света, в качестве которой мы выбрали также гауссовую кривую шириной δ .

В таблице сведены ширины и относительные интегральные интенсивности компонентов спектра люминесценции при различных соотношениях параметров модели. Используются следующие обозначения: Γ_{00} — ширина бесфононной линии, Γ_q — ширина фононного крыла, Γ_{00}^{int} и Γ_q^{int} — интегральные интенсивности линии и крыла, соответственно. Индексами $0q$ обозначен компонент, расположенный при частоте ν_{0q} и состоящий из бесфононных линий, возбуждаемых на фононном крыле. При этом $\kappa_q(0)$ есть интенсивность фононного крыла спектра поглощения около бесфононной линии, κ_{00}^{int} — интегральная интенсивность последней.

Точное выражение для ширины бесфононной линии спектра люминесценции имеет следующий вид

$$\Gamma_{00}^2 = \frac{\gamma_f^2 \gamma_e^2 + \sigma^2 \gamma_f^2 + \sigma^2 \gamma_e^2 + \sigma^2 \delta^2 + \delta^2 \gamma_f^2}{\gamma_e^2 + \sigma^2 + \delta^2}. \quad (5)$$

Если бесфононные линии в $\varphi(\nu_f)$ и $\kappa(\nu_e)$ описывать кривой Лоренца, то функция $I(\nu_f, \nu_e)$ при гауссовом распределении $\rho(\omega)$ выражается через интегралы вероятности и не поддается простому анализу. В случае же лоренцового распределения $\rho(\omega)$, в пределе $\sigma \gg \gamma_f, \gamma_e$, результирующая бесфононная линия приближается к лоренцовому контуру шириной $\gamma_f + \gamma_e$, т. е. основное различие состоит в том, что суммируются ширины линий, в то время как в случае гауссовой формы складываются квадраты ширин. Здесь проявляется различная степень перекрытия смещенных линий для лоренцового и гауссового контуров. Максимальное различие суммарных ширин при одних и тех же исходных ширинах γ_f и γ_e для двух вариантов составляет $\sqrt{2}$ раз.

Однако полученный для гауссовых контуров результат $\Gamma_{00}^2 \approx \gamma_f^2 + \gamma_e^2$ (см. таблицу) является более универсальным, ибо можно показать, что если вторые моменты спектров $\varphi(\nu_f)$ и $\kappa(\nu_e)$ существуют, то в пределе $\sigma \rightarrow \infty$

$$\bar{S}_2(I) = \bar{S}_2(\varphi) + \bar{S}_2(\kappa), \quad (6)$$

где \bar{S}_2 — второй нормированный центральный момент. Следовательно, основные выводы, сделанные с помощью описанной выше модели, можно считать достаточно общими, справедливыми для различных форм линий.

Обсуждение и выводы

1. Приступая к анализу данных, приведенных в таблице, рассмотрим в первую очередь наиболее актуальный случай монохроматического возбуждения. Отметим, что монохроматическое возбуждение реально означает случай, когда спектральная ширина возбуждающего света значительно меньше однородной ширины бесфононной линии спектра поглощения, на которой возбуждается люминесценция. Как правило, это реализуется при лазерном возбуждении.

Из таблицы следует, что при монохроматическом возбуждении в спектре люминесценции проявляется узкая бесфононная линия, ширина которой не зависит от величины неоднородного уширения электронно-колебательных уровней центра. Из-за перекрывания смещенных линий разных центров ширина результирующей линии складывается из однородных ширин бесфононной линии спектра люминесценции и бесфононной линии спектра поглощения, через которую идет возбуждение. Если возбуждение происходит на вибронной линии, то ее ширина и добавляется к ширине линий излучения, хотя исходным для испускания обычной (негорячей) люминесценции является прорелаксированное состояние.

Отсюда следует важный вывод, что только при возбуждении в области чисто-электронной линии (когда $\gamma_e \leq \gamma_f$) можно почти полностью *** устранить неоднородное уширение линий люминесценции. В случае резонансного возбуждения чисто-электронной линии, как известно из [13], в спектре вторичного свечения имеется линия релеевского рассеяния и уширенная электрон-фононным взаимодействием линия излучения. Если же возбуждение идет на вибронной линии, которая уширена по сравнению с чисто-электронной, то наблюдаемая в области чисто-электронного перехода линия свечения приобретает ширину вибронной линии спектра поглощения.

Представляет также интерес возбуждение через промежуточный уровень, когда до испускания люминесценции происходит безызлучательная релаксация в нижележащее возбужденное электронное состояние. При возбуждении в резонансе с 0—0-уровнем более высокого возбужденного состояния, уширение которого из-за безызлучательных переходов еще незначительно, можно получить весьма узкую 0—0-линию для перехода из нижнего возбужденного в основное электронное состояние.

Можно сформулировать общее правило, что минимальная ширина линий испускания лимитируется шириной самой узкой линии в определяемой неоднородным уширением окрестности частоты возбуждения. Добавим, что при $\gamma_e > \sigma > \gamma_f$ получается $\Gamma_{00} \approx \sigma$, т. е. бесфононная линия имеет ширину неоднородного распределения.

*** Ширина чисто-электронной линии остается все же от $\sqrt{2}$ (для гауссовой формы) до 2 (для лоренцовой формы) раз больше ее однородной ширины.

2. Что касается положения бесфононной линии в спектре люминесценции, то она, естественно, смещается вместе с частотой возбуждения.

Отношение интегральных интенсивностей линии и крыла при монохроматическом возбуждении дается формулой $q_f [1 + \sigma \kappa_q(0) / \kappa_{00}^{int}]^{-1}$. Последний член в этом выражении дает относительную интенсивность возбуждения в крыле около линии к возбуждению в линии. Если фон от крыла около линии мал, относительная интенсивность линии люминесценции приближается к «чистому» значению q_f и наблюдаемый спектр люминесценции почти не искажается неоднородным распределением центров. Наоборот, возбуждение в фононном крыле далеко от линии приводит к значительному ослаблению бесфононной линии по сравнению с фононным крылом (см. рис. 1).

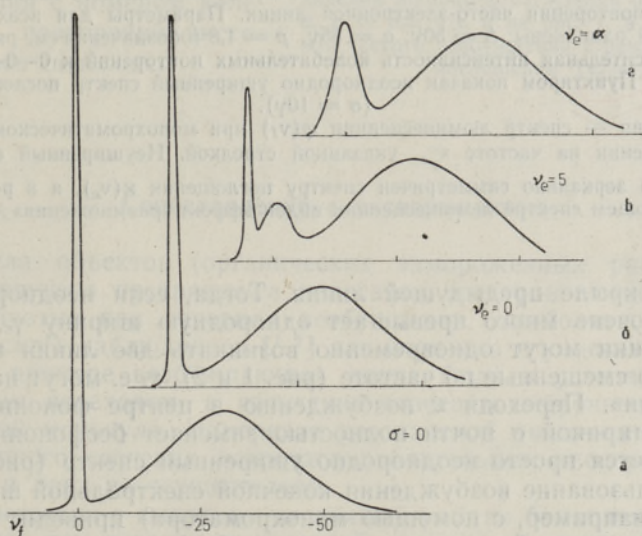


Рис. 1. Спектры люминесценции неоднородного примесного кристалла, рассчитанные по формулам (1)–(4). Спектр поглощения одного центра $\kappa(\nu_e)$ считается зеркально симметричным спектру люминесценции $\varphi(\nu_f)$. Частота ν измеряется в единицах ширины γ бесфононной линии ($\gamma = 1$). Значения параметров модели: неоднородное уширение $\sigma = 5\gamma$, ширина фононного крыла $\Delta = 25\gamma$, положение максимума фононного крыла $\alpha = 27,5\gamma$, стоксовы потери $p = 1,8$.

a — неуширенный спектр $\varphi(\nu_f)$; *b* — неоднородно уширенный спектр при монохроматическом возбуждении в резонансе с бесфононной линией ($\nu_e = 0$); *c* — монохроматическое возбуждение сдвинуто на $\nu_e = 5$, видно возникновение «псевдолинии»; *d* — возбуждение в фононном крыле или «белое» возбуждение.

3. Кроме узкой бесфононной линии, в спектре люминесценции при монохроматическом возбуждении присутствует также неоднородно уширенная линия (шириной σ), смещенная на частоту $\nu_{0q} - \nu_e$ относительно узкой линии. Она возникает в результате возбуждения смещенных бесфононных линий на фононном крыле спектра поглощения (и поэтому обозначена в таблице индексами $0q$). При возбуждении в резонансе с бесфононной линией спектра поглощения интенсивность этого максимума определяется фоном около линии. Последний может оказаться довольно высоким в случае возбуждения на вибронной линии, располо-

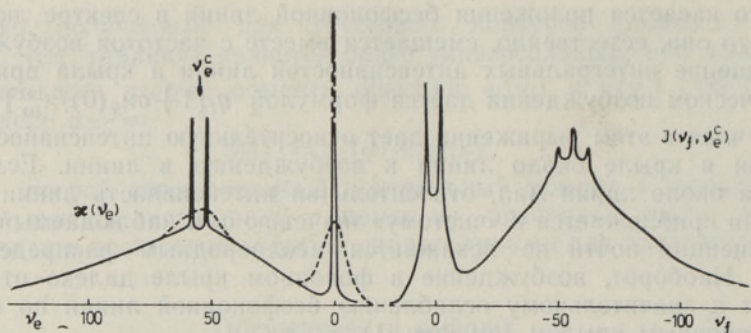


Рис. 2. Слева — спектр поглощения $\kappa(\nu_e)$, включающий колебательные повторения чисто-электронной линии. Параметры для всех трех линий одинаковы: $\Delta = 50\gamma$, $\alpha = 55\gamma$, $p = 1,8$ (обозначения см. рис. 1). Относительная интенсивность колебательных повторений к 0—0-линии 1 : 6. Пунктиром показан неоднородно уширенный спектр поглощения ($\sigma = 10\gamma$).

Справа — спектр люминесценции $\phi(\nu_f)$ при монохроматическом возбуждении на частоте ν_e^c , указанной стрелкой. Неуширенный спектр $\phi(\nu_f)$ зеркально симметричен спектру поглощения $\kappa(\nu_e)$, а в результирующем спектре люминесценции виден эффект «размножения» линий.

женной на крыле предыдущей линии. Тогда, если неоднородная ширина σ не очень много превышает однородную ширину γ_e , в спектре люминесценции могут одновременно возникать две линии шириной γ_e и σ , немного смещенные по частоте (рис. 1 и 2), т. е. могут наблюдаться «псевдолинии». Перехода к возбуждению в центре фононного крыла, максимум шириной σ почти полностью заменяет бесфононную линию, т. е. получается просто неоднородно уширенный спектр (рис. 1).

4. Использование возбуждения конечной спектральной ширины (получаемого, например, с помощью монохроматора) приводит к добавлению соответствующей ширины к ширине бесфононной линии.

В типичном для органических стеклообразных растворов случае, $\sigma \gg \delta$, ширина линий определяется шириной δ возбуждающего потока (рис. 3). Хотя относительные интегральные интенсивности при этом от δ не зависят, уширение и вызванное им падение пиковых интенсивностей (в δ/γ раз) значительно ухудшают возможность наблюдения бесфононных линий. В пределе «белого» возбуждения, $\delta \gg \sigma$ (скажем, через фильтр), мы естественно получим линию неоднородной ширины.

5. Так как вид $I(\nu_f, \nu_e)$ симметричен относительно перестановки ν_f и ν_e , все сказанное применимо также к спектрам возбуждения, если вместо частоты возбуждения ν_e фиксировать частоту регистрации ν_f . Главное различие с точки зрения эксперимента состоит в том, что в то время как лазеры позволяют использовать высокомонохроматическое возбуждение при ограниченных возможностях изменения частоты ν_e , спектрометры обеспечивают плавное изменение частоты регистрации ν_f при конечной ширине спектрального интервала.

6. Обсудим следствия возможных отклонений от некоторых сделанных при выводе формул предположений.

Влияние сильного поглощения может проявляться при немонохроматическом возбуждении — линия и фон около нее выравниваются в спектре возбуждения, что приводит к перераспределению интенсивностей в ущерб узкой линии также в спектре излучения.

Нелинейность смещений отдельных подспектров, в общем, также не должна проявляться при монохроматическом возбуждении. Ведь вполне

вероятно, что центры с одинаковой энергией электронного перехода имеют одинаковые активные в этом переходе колебания. При «белом» возбуждении, которое затрагивает различные центры, дисперсия смещений будет отражаться в спектре. Например, если электронная энергия и частота локального колебания смещаются в одну сторону, можно ожидать сужения с номером колебательных повторений чисто-электронного перехода.

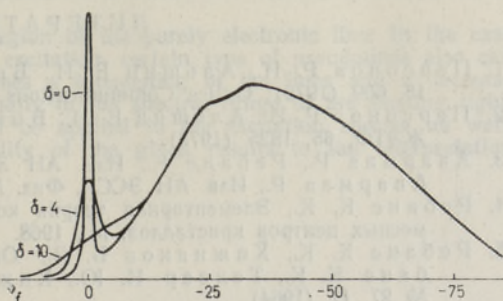


Рис. 3. Появление неоднородного уширения в спектре люминесценции при постепенном увеличении ширины возбуждения δ . Параметры Δ , α , ρ те же, что и на рис. 1, а $\sigma = 50\gamma$. Средняя частота возбуждения в резонансе с линией поглощения ($\nu_e = 0$).

Сопоставление с экспериментом

Из числа объектов (органических замороженных растворов), на которых получено превращение полосатых спектров люминесценции в квазилинейчатые при лазерном возбуждении, наиболее узкие линии ($\Gamma_{00} \approx 0,5 \text{ см}^{-1}$) наблюдались [1, 2] для перилена в ундекане при $4,2^\circ \text{ К}$. В данном примере возбуждающая линия была в резонансе с чисто-электронным переходом, а излучение отвечало вибранным переходам в примесной молекуле. Измерение резонансной чисто-электронной линии вторичного свечения встречает значительные экспериментальные трудности и пока не осуществлено.

В соответствии с выводами настоящей работы более широкие линии наблюдались при попадании лазерной линии в области вибранных переходов: для 3,4,8,9-дибензпирена и фенантрена в этаноле [2] и хлорофилла *a* в толуоле, эфире и других растворителях [3]. Однако пока не осуществлено лазерное возбуждение одного объекта на разных частотах, что позволило бы прямо следить за изменением ширины линий.

Тонкая структура обнаружена также в спектрах возбуждения при регистрации свечения в узком интервале для перилена в этаноле [2] и хлорофилла *a* в толуоле и эфире [3]. Здесь, по-видимому, ширины линий определяются уже аппаратной функцией.

Особенность спектров хлорофилла *a* состоит в том, что в спектре поглощения (возбуждения) участвует много колебаний и он значительно шире спектра люминесценции. При возбуждении в области вибранных переходов монохроматическим светом в спектре люминесценции как бы повторяются линии спектра возбуждения, расположенные около возбуждающей линии. На этой основе мы оценили, что неоднородное уширение спектров хлорофилла *a* в толуоле составляет около 300 см^{-1} .

Одной из самых перспективных для наблюдения узкой чисто-электронной линией была бы триплет-синглетная люминесценция, возбуждаемая через 0—0-линию синглет-синглетного поглощения, при условии, что сам безызлучательный переход в триплетное состояние не приводит к возникновению неоднородной структуры возбужденных центров.

Автор глубоко благодарен К. К. Ребане за предложение темы и полезные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Персонов Р. И., Альшиц Е. И., Быковская Л. А., Письма в ЖЭТФ, **15**, 609 (1972); *Optics Communications*, **6**, 169 (1972).
2. Персонов Р. И., Альшиц Е. И., Быковская Л. А., Харламов Б. М., *ЖЭТФ*, **65**, 1825 (1973).
3. Авармаа Р., Ребане К., Изв. АН ЭССР, *Физ. Матем.*, **22**, 108 (1973); *Авармаа Р.*, Изв. АН ЭССР, *Физ. Матем.*, **23**, 93 (1974).
4. Ребане К. К., *Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов*, М., 1968.
5. Ребане К. К., Хижняков В. В., *Опт. и спектр.*, **14**, 362 (1963); Ребане К. К., Техвер И. Ю., Хижняков В. В., *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 27, 17 (1964).
6. Stoneham A. M., *Rev. Mod. Phys.*, **41**, 82 (1969).
7. Rebane K. K., "Impurity Centres in Crystals" (Invited lecture), V Nordic Conference on Solid State Physics, Norway, Gausdal, January 1973.
8. Кривоглаз М. А., *ФТТ*, **6**, 1707 (1964).
9. McCumber D. E., *Phys. Rev.*, **A 134**, 299 (1964).
10. Rebane L. A., in: *Physics of Impurity Centres in Crystals*, Tallinn, 1972, ed. by G. S. Zavt.
11. Ребане К., Саари П., Тамм Т., Изв. АН ЭССР, *Физ. Матем.*, **19**, 251 (1970); *V Molecular Crystals Symposium, Program*, Philadelphia, Pennsylvania Univ., p. 121.
12. Осадько И. С., Персонов Р. И., Шпольский Э. В., Изв. АН СССР, *сер. физ.*, **37**, 540 (1973).
13. Ребане К. К., Хижняков В. В., *Препринт ФАИ-28, Тарту*, 1973.

*Институт физики
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
25/1 1974

R. AVARMAA

MONOKROMAATSE ERGASTUSE MÕJU LUMINESTSENTERSPEKTRI MITTEHOMOGEENSELT LAIENENUD JOONTE INTENSIIVSUSELE JA LAIUSELE

Seoses katsetega, milles on ilmnenud joonte kitsenemine laser-ergastuse toimel, uuritakse mittehomoogeense jaotusega lisanditsentrite luminescentsispektri teoreetilist kuju. Esitatakse valem, mis annab luminescentsi intensiivsuse sagedusel ν_j , kui ergastamine toimub sagedusel ν_e . Põhilised järeldused tehakse mudeli alusel, kus homogeensed spektrid koosnevad kitsast foononivabast joonest ja laiast foononitiivast, milledele omistatakse Gaussi kontuur. Arvutustest nähtub, et mittehomoogeense laiendamise suurusest olenemata esineb monokromaatse ergastuse puhul luminescentsispektris siiski kitsas foononivaba joon, mille laius koosneb foononivabade joonte homogeensetest laiustest neeldumise ja luminescentsi. Kõige kitsamaid jooni on oodata sel juhul, kui kiirguse ergastamine toimub puhtelektroonse joone piirkonnas. Mittemonokromaatne ergastus põhjustab joone laiendamist ja tippintensiivsuse langust võrdeliselt ergastava valguse spektraalse jaotuse laiusega. Saadud valemeid saab kohaldada ka ergastusspektritele. Esitatakse kaalutlusi tehtud järelduste rakendatavuse piiride kohta.

R. AVARMAA

EFFECT OF MONOCHROMATIC EXCITATION ON THE WIDTH AND INTENSITY OF INHOMOGENEOUSLY BROADENED LINES IN LUMINESCENCE SPECTRA

In connection with the experiments on line-sharpening at laser excitation, the theoretical form of the luminescence spectrum of inhomogeneously distributed impurity centres is investigated. A general formula which gives the luminescence intensity at the frequency ν_j , with the excitation taking place at the frequency ν_e is written down. The main conclusions are drawn with the aid of a model where the spectra are presumed to consist of a narrow no-phonon line and a phonon side-band, both having Gaussian forms. It follows from the calculations that in the case of monochromatic excitation, with inhomogeneous broadening exceeding homogeneous line-widths, in the luminescence spectrum there arises a narrow no-phonon line, its width being added up from the homogeneous widths of the no-phonon lines in the absorption and luminescence spectra. The sharpest lines

are expected for the excitation in the region of the purely electronic line. In the case of slightly off-resonance monochromatic excitation, certain type of pseudolines also can arise. Non-monochromatic excitation causes a broadening of the lines and a decrease of their relative peak intensity proportionally to the spectral range of the exciting light. The formulae derived in this paper can be applied to the excitation spectra as well. The problem of the limits of applicability of the given results to the interpretation of experimental data is discussed.