

*В.М.Агранович*  
**ТЕОРИЯ ЭКСИТОНОВ**

Издательство «Наука», Главная редакция физико-математической литературы, М., 1968 г.

Монография посвящена систематическому изложению теории оптических свойств кристаллов в экситонной области спектра. Хотя в ней большое внимание уделено теории экситонов малого радиуса, результаты рассмотрения целого ряда вопросов, затронутых в книге, таких, например, как теория эффектов запаздывания, формы экситонных полос поглощения света, феноменологическая теория переноса энергии экситонами, феноменологическая теория поверхностных экситонов, теория тензора диэлектрической проницаемости, нелинейных поляризуемостей в экситонной области спектра и некоторые другие, носят более общий характер и могут быть использованы применительно к экситонам произвольной структуры.

Наряду с вопросами, отмеченными выше, в монографии для экситонов малого радиуса рассмотрены методы расчета энергетических зон, локальные возбужденные состояния электронов в кристаллах, содержащих вакансии или примесные молекулы, микроскопическая теория поверхностных экситонов, рассеяние экситонов на фонах, а также на статических дефектах решетки, диффузия и захват экситонов примесными молекулами. Кроме того, изложена теория дисперсии естественной оптической активности кристаллов в экситонной области спектра, а также рассмотрены коллективные свойства экситонов (например, обсуждена возможность их сверхтекучести), которые становятся существенными при достаточно высоких концентрациях экситонов.

Большинство результатов, приведенных в книге, ранее практически не было отражено в монографической литературе.

Книга рассчитана на студентов старших курсов, аспирантов и научных работников, занимающихся теоретической физикой, а также оптикой, кристаллооптикой, изучением электрических свойств твердых тел, биофизикой и т. д.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

Предисловие	7
Введение	9
<b>ГЛАВА I</b>	
<b>ЭКСИТОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В ПРИБЛИЖЕНИИ ГАЙТЛЕРА -</b>	
<b>ЛОНДОНА</b>	
§ 1. Экситоны в кристалле с неподвижными молекулами. Расщепление молекулярных термов в кристалле	21
§ 2. Кулоновские и механические экситоны	27
§ 3. Применение теории групп для определения поляризации и правил отбора при экситонном поглощении света. Вырождение экситонных термов	35
§ 4. Теория триплетных экситонов	44

**ГЛАВА II**

**ТЕОРИЯ ЭКСИТОНОВ МАЛОГО РАДИУСА В ПРЕДСТАВЛЕНИИ**

## ВТОРИЧНОГО КВАНТОВАНИЯ

§ 1. Оператор энергии кристалла с неподвижными молекулами в представлении вторичного квантования	49
§ 2. Экситонные состояния при учете только одного возбужденного уровня молекулы. Переход к приближению Гайтлера — Лондона	52
§ 3. Экситонные состояния (при учете только одного возбужденного уровня молекулы) без использования приближения Гайтлера — Лондона	58
§ 4. Экситонные состояния при учете нескольких молекулярных уровней (смешивание молекулярных конфигураций)	61
§ 5. Теория возмущений. Сравнение с результатами, полученными в приближении Гайтлера — Лондона	69
§ 6. Правила сумм для сил осцилляторов экситонных переходов и гипохромный эффект	71
§ 7. Экситон-фононное взаимодействие. «Локализованные» экситоны	77
§ 8. Электронно-колебательные (вибронные) возбуждения в молекулярных кристаллах	82
§ 9. Расчет экситонных зон в антрацене	90

### ГЛАВА III

#### ТЕОРИЯ ЭКСИТОННЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ УЧЕТЕ ЗАПАЗДЫВАЮЩЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ЗАРЯДАМИ

§ 1. Оператор энергии кристалла при учете запаздывающего взаимодействия	101
§ 2. Дисперсия элементарных возбуждений и коэффициент преломления электромагнитных волн в кристалле. Операторы напряженности электрического и магнитного поля	106
§ 3. О радиационной ширине экситонных состояний	117
§ 4. Тензор диэлектрической проницаемости и феноменологическое рассмотрение длинноволновых экситонов в кристаллах	119
§ 5. Радиационная ширина и спектр экситонных состояний в одномерных и двумерных молекулярных кристаллах	127

### ГЛАВА IV

#### ТЕНЗОР ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КРИСТАЛЛОВ В ЭКСИТОННОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА И ФОРМА ЭКСИТОННЫХ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ

§ 1. Методы расчета тензора диэлектрической проницаемости	136
§ 2. Вычисление тензора диэлектрической проницаемости для экситонной области спектра	142
§ 3. Комплексный поперечный тензор диэлектрической проницаемости и дисперсия электромагнитных волн в кристалле	145
§ 4. Теория формы линий экситонного поглощения и правило Урбаха	152

### ГЛАВА V

#### ТЕОРИЯ НЕЛИНЕЙНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ ДЛЯ ЭКСИТОННОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

§ 1. Методы теоретического изучения нелинейных оптических эффектов	172
§ 2. Оператор энергии кубического энгармонизма в молекулярных кристаллах	177
§ 3. Вероятности нелинейных оптических процессов третьего порядка. Правила отбора. Роль конечности размеров кристалла	185
§ 4. Расчет тензора нелинейной поляризуемости кристалла для экситонной области спектра	194

## ГЛАВА VI

### ТЕОРИЯ ЛОКАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

§ 1. Введение	202
§ 2. Основные соотношения. Смешивание молекулярных конфигураций в примесной молекуле	204
§ 3. Локальные состояния в окрестности вакансий и молекул примеси. Роль резонансного взаимодействия между примесью и молекулами основного вещества	207
§ 4. Поляризация примесного поглощения в молекулярных кристаллах	212
§ 5. Экситонные состояния в смешанных молекулярных кристаллах	215

## ГЛАВА VII

### ЕСТЕСТВЕННАЯ ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И КРУГОВОЙ ДИХРОИЗМ

§ 1. Введение	219
§ 2. Тензор $\gamma_{lmn}^{\perp}(\omega; \mathbf{s})$ в молекулярных кристаллах	221
§ 3. Некоторые соотношения для дипольно-разрешенных экситонных состояний в гиротропных кристаллах. Форма зон при малых $\mathbf{k}$ и свойства волновых функций	224
§ 4. Тензор $\gamma_{lmn}^{\perp}(\omega; \mathbf{s})$ в кристаллах, состоящих из негиротропных молекул	228
§ 5. Тензор $\gamma_{lmn}^{\perp}(\omega; \mathbf{s})$ в кристаллах, состоящих из гиротропных молекул	233
§ 6. Дисперсия оптической активности молекулярных кристаллов и круговой дихроизм	235
§ 7. Экспериментальные исследования дисперсии оптической активности кристаллов	243

## ГЛАВА VIII

### ТЕОРИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭКСИТОНОВ

§ 1. Введение	246
§ 2. Феноменологическая теория поверхностных экситонов без учета запаздывания	247
§ 3. Феноменологическая теория поверхностных экситонов при учете запаздывания	257
§ 4. Микроскопическая теория поверхностных экситонов в молекулярных кристаллах без учета запаздывающего взаимодействия	261
§ 5. Микроскопическая теория поверхностных экситонов в молекулярных кристаллах при учете запаздывающего взаимодействия	269

ГЛАВА IX  
МИГРАЦИЯ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В  
КРИСТАЛЛАХ

§ 1. Механизмы переноса	274
§ 2. Длина свободного пробега и коэффициент диффузии локализованных экситонов в молекулярных кристаллах	278
§ 3. Длина свободного пробега и коэффициент диффузии свободных экситонов в молекулярных кристаллах	282
§ 4. Рассеяние свободных экситонов на примесях и дефектах кристаллической структуры	288
§ 5. Захват экситонов в молекулярном кристалле примесными молекулами	294
§ 6. Феноменологические уравнения диффузии экситонов	308
§ 7. Макроскопические характеристики экситонной люминесценции в условиях сильной реабсорбции	319
§ 8. Экспериментальные исследования кинетических параметров, определяющих перенос энергии электронного возбуждения в молекулярных кристаллах, и сравнение результатов этих исследований с теорией	337

ГЛАВА X  
СТАТИСТИКА И КОЛЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ФРЕНКЕЛЕВСКИХ  
ЭКСИТОНОВ

§ 1. Метод приближенного вторичного квантования	349
§ 2. Представление операторов Паули через операторы Бозе	352
§ 3. Коллективные свойства идеального газа паулионов	356
§ 4. Коллективные свойства френкелевских экситонов при учете динамического взаимодействия между ними	361
§ 5. Фермиевский характер френкелевских экситонов в одномерных молекулярных кристаллах	366
Приложение. Диагонализация гамильтониана, квадратичного относительно бозе-амплитуд	369
Литература	372

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	7
Введение . . . . .	9

## Г Л А В А I

### ЭКСИТОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В ПРИБЛИЖЕНИИ ГАЙТЛЕРА — ЛОНДОНА

§ 1. Экситоны в кристалле с неподвижными молекулами. Расщепление молекулярных термов в кристалле . . . . .	21
§ 2. Кулоновские и механические экситоны . . . . .	27
§ 3. Применение теории групп для определения поляризации и правил отбора при экситонном поглощении света. Вырождение экситонных термов . . . . .	35
§ 4. Теория триплетных экситонов . . . . .	44

## Г Л А В А II

### ТЕОРИЯ ЭКСИТОНОВ МАЛОГО РАДИУСА В ПРЕДСТАВЛЕНИИ ВТОРИЧНОГО КВАНТОВАНИЯ

§ 1. Оператор энергии кристалла с неподвижными молекулами в представлении вторичного квантования . . . . .	49
§ 2. Экситонные состояния при учете только одного возбужденного уровня молекулы. Переход к приближению Гайтлера — Лондона . . . . .	52
§ 3. Экситонные состояния (при учете только одного возбужденного уровня молекулы) без использования приближения Гайтлера — Лондона . . . . .	58
§ 4. Экситонные состояния при учете нескольких молекулярных уровней (смешивание молекулярных конфигураций) . . . . .	61
§ 5. Теория возмущений. Сравнение с результатами, полученными в приближении Гайтлера — Лондона . . . . .	69
§ 6. Правила сумм для сил осцилляторов экситонных переходов и гипохромный эффект . . . . .	71
§ 7. Экситон-фононное взаимодействие. «Локализованные» экситоны . . . . .	77
§ 8. Электронно-колебательные (вибронные) возбуждения в молекулярных кристаллах . . . . .	82
§ 9. Расчет экситонных зон в антрацене . . . . .	90

## ГЛАВА III

### ТЕОРИЯ ЭКСИТОННЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ УЧЕТЕ ЗАПАЗДЫВАЮЩЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ЗАРЯДАМИ

§ 1. Оператор энергии кристалла при учете запаздывающего взаимодействия . . . . .	101
§ 2. Дисперсия элементарных возбуждений и коэффициент преломления электромагнитных волн в кристалле. Операторы напряженности электрического и магнитного поля . . . . .	106
§ 3. О радиационной ширине экситонных состояний . . . . .	117
§ 4. Тензор диэлектрической проницаемости и феноменологическое рассмотрение длинноволновых экситонов в кристаллах . . . . .	119
§ 5. Радиационная ширина и спектр экситонных состояний в одномерных и двумерных молекулярных кристаллах . . . . .	127

## ГЛАВА IV

### ТЕНЗОР ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КРИСТАЛЛОВ В ЭКСИТОННОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА И ФОРМА ЭКСИТОННЫХ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ

§ 1. Методы расчета тензора диэлектрической проницаемости . . . . .	136
§ 2. Вычисление тензора диэлектрической проницаемости для экситонной области спектра . . . . .	142
§ 3. Комплексный поперечный тензор диэлектрической проницаемости и дисперсия электромагнитных волн в кристалле . . . . .	145
§ 4. Теория формы линий экситонного поглощения и правило Урбаха . . . . .	152

## ГЛАВА V

### ТЕОРИЯ НЕЛИНЕЙНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ ДЛЯ ЭКСИТОННОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

§ 1. Методы теоретического изучения нелинейных оптических эффектов . . . . .	172
§ 2. Оператор энергии кубического ангармонизма в молекулярных кристаллах . . . . .	177
§ 3. Вероятности нелинейных оптических процессов третьего порядка. Правила отбора. Роль конечности размеров кристалла . . . . .	185
§ 4. Расчет тензора нелинейной поляризуемости кристалла для экситонной области спектра . . . . .	194

## ГЛАВА VI

### ТЕОРИЯ ЛОКАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

§ 1. Введение . . . . .	202
§ 2. Основные соотношения. Смешивание молекулярных конфигураций в примесной молекуле . . . . .	204
§ 3. Локальные состояния в окрестности вакансий и молекул примеси. Роль резонансного взаимодействия между примесью и молекулами основного вещества . . . . .	207
§ 4. Поляризация примесного поглощения в молекулярных кристаллах . . . . .	212
§ 5. Экситонные состояния в смешанных молекулярных кристаллах . . . . .	215

## ГЛАВА VII

ЕСТЕСТВЕННАЯ ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ  
И КРУГОВОЙ ДИХРОИЗМ

§ 1. Введение . . . . .	219
§ 2. Тензор $\gamma_{lmn}^{\perp}(\omega; \mathbf{s})$ в молекулярных кристаллах . . . . .	221
§ 3. Некоторые соотношения для дипольно-разрешенных экситонных состояний в гиротропных кристаллах. Форма зон при малых $k$ и свойства волновых функций . . . . .	224
§ 4. Тензор $\gamma_{lmn}^{\perp}(\omega; \mathbf{s})$ в кристаллах, состоящих из негиротропных молекул . . . . .	228
§ 5. Тензор $\gamma_{lmn}^{\perp}(\omega; \mathbf{s})$ в кристаллах, состоящих из гиротропных молекул . . . . .	233
§ 6. Дисперсия оптической активности молекулярных кристаллов и круговой дихроизм . . . . .	235
§ 7. Экспериментальные исследования дисперсии оптической активности кристаллов . . . . .	243

## ГЛАВА VIII

## ТЕОРИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭКСИТОНОВ

§ 1. Введение . . . . .	246
§ 2. Феноменологическая теория поверхностных экситонов без учета запаздывания . . . . .	247
§ 3. Феноменологическая теория поверхностных экситонов при учете запаздывания . . . . .	257
§ 4. Микроскопическая теория поверхностных экситонов в молекулярных кристаллах без учета запаздывающего взаимодействия . . . . .	261
§ 5. Микроскопическая теория поверхностных экситонов в молекулярных кристаллах при учете запаздывающего взаимодействия . . . . .	269

## ГЛАВА IX

МИГРАЦИЯ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ  
В КРИСТАЛЛАХ

§ 1. Механизмы переноса . . . . .	274
§ 2. Длина свободного пробега и коэффициент диффузии локализованных экситонов в молекулярных кристаллах . . . . .	278
§ 3. Длина свободного пробега и коэффициент диффузии свободных экситонов в молекулярных кристаллах . . . . .	282
§ 4. Рассеяние свободных экситонов на примесях и дефектах кристаллической структуры . . . . .	288
§ 5. Захват экситонов в молекулярном кристалле примесными молекулами . . . . .	294
§ 6. Феноменологические уравнения диффузии экситонов . . . . .	308
§ 7. Макроскопические характеристики экситонной люминесценции в условиях сильной реабсорбции . . . . .	319
§ 8. Экспериментальные исследования кинетических параметров, определяющих перенос энергии электронного возбуждения в молекулярных кристаллах, и сравнение результатов этих исследований с теорией . . . . .	337

## Г Л А В А X

СТАТИСТИКА И КОЛЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ФРЕНКЕЛЕВСКИХ  
ЭКСИТОНОВ

§ 1. Метод приближенного вторичного квантования . . . . .	349
§ 2. Представление операторов Паули через операторы Бозе . . . . .	352
§ 3. Коллективные свойства идеального газа паулионов . . . . .	356
§ 4. Коллективные свойства френкелевских экситонов при учете динамического взаимодействия между ними . . . . .	361
§ 5. Фермиевский характер френкелевских экситонов в одномерных молекулярных кристаллах . . . . .	366
Приложение. Диагонализация гамильтониана, квадратичного относительно бозе-амплитуд . . . . .	369
Литература . . . . .	372

---



## ПРЕДИСЛОВИЕ

Фундаментальное понятие об экситоне как о бестоковом электронном возбуждении глубоко проникло в современную физику твердого тела и ныне широко используется при обсуждении оптических (поглощение и дисперсия света, люминесценция), фотоэлектрических и других свойств кристаллов.

В последние годы интерес к экситонам резко возрос в связи с открытием лазеров. Использование лазеров дало толчок развитию нелинейной оптики, в рамках которой стало возможным изучение более широкого, чем прежде, класса экситонных состояний кристалла. Кроме того, с помощью лазеров оказалось возможным получать высокие концентрации экситонов, при которых становятся существенными различные и неоптические эффекты взаимодействия экситонов друг с другом.

Выяснение возможности сверхтекучести экситонов, а также ряд других эффектов, которые могут стать доступными для экспериментального изучения при высоких концентрациях экситонов, — все это, несомненно, будет привлекать внимание исследователей в течение ближайших лет.

В кристаллах с различным типом связи, как правило, при интерпретации многих экспериментальных данных приходится использовать различные модели экситонов. Наиболее популярными моделями экситонов являются экситоны Френкеля и экситоны Ванье — Мотта. Наглядно эти возбуждения можно себе представить как переходящее от узла к узлу возбужденное состояние молекулы (экситоны Френкеля) или движущаяся связанная пара электрон — дырка (экситон Ванье — Мотта). В то же время, независимо от модели, экситоны обладают целым рядом общих черт. Выявлению этих общих черт была, в частности, посвящена монография В. Л. Гинзбурга и автора «Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов» (1965 г.). В ней рассмотрены с единой точки зрения некоторые аспекты теории экситонов в их связи с оптикой кристаллов. Однако рассмотрение это в основном было феноменологическим, и, кроме того, в книге не обсуждались сколько-нибудь подробно методы расчета энергии экситонов, эффекты экситон-фононного взаимодействия, перенос энергии экситонами, нелинейные оптические

эффекты в кристаллах, коллективные свойства экситонов и ряд других вопросов, для рассмотрения которых приходится использовать конкретные модели экситонов. Их обсуждению как раз и посвящена настоящая книга. Хотя в ней основное внимание уделяется изложению микроскопической теории экситонов, в некоторых случаях был использован феноменологический подход, позволяющий лучше отметить те свойства экситонов, которые не зависят от модели.

При изложении материала принято во внимание то обстоятельство, что в недавно вышедшей монографии Нокса «Теория экситонов» (1963 г.) сравнительно подробно рассмотрено состояние теории экситонов Ванье — Мотта, а также теории экситонов в тех кристаллах, где осуществляются «промежуточные» модели. Поэтому в предлагаемой ныне книге особенно большое внимание уделено систематическому изложению теории экситонов Френкеля. Однако результаты рассмотрения ряда других вопросов, затронутых в книге, таких, например, как теория эффектов запаздывания, феноменологическая теория переноса энергии экситонами, феноменологическая теория поверхностных экситонов, теория нелинейных поляризуемостей в экситонной области спектра и некоторые другие, носят более общий характер и могут быть использованы применительно к экситонам произвольной структуры.

Сравнительно быстрые темпы развития теории экситонов обусловлены не только успехами и новыми возможностями эксперимента, но также все более широким использованием в теории твердого тела методов квантовой электродинамики. Кроме того, появился интерес к исследованию качественно новых объектов, таких, например, какими являются смешанные кристаллы и биополимеры, теория спектров которых в последнее время лишь начала развиваться.

Все это позволяет надеяться, что выпуск этой книги, где предпринята попытка достаточно подробно осветить современное состояние ряда проблем теории экситонов, будет оправдан.

Большинство вопросов, затронутых в этой книге, ранее практически не было отражено в монографической литературе. Поэтому, вероятно, при их изложении в книге могли быть допущены неточности или же некоторые вопросы могли оказаться рассмотренными недостаточно полно. Автор будет благодарен за любые критические замечания, которые он в какой-то форме надеется учесть в дальнейшем.

Автор признателен Ю. В. Конобееву за помощь, оказанную им при написании § 4 гл. IV, а также за просмотр рукописи, ценные советы и замечания. При подготовке рукописи книги существенную роль сыграли также советы и замечания, сделанные В. Л. Гинзбургом, М. Д. Галаниным, А. С. Давыдовым, М. А. Мехтиевым и Р. А. Сурисом. Всем им автор приносит свою искреннюю благодарность.

*В. М. Агранович*

## ВВЕДЕНИЕ

В конденсированных системах молекулы, атомы, ионы, электроны являются только единицами строительного материала. Благодаря сильному взаимодействию между этими частицами каждая из них не совершает, строго говоря, какие-то свои независимые индивидуальные движения. На смену этим движениям приходят квазичастицы — кванты коллективного движения конденсированной среды, которые имеют огромное значение в современной физике твердого тела.

В настоящее время в кристаллах известно большое количество квазичастиц, каждая из которых проявляется при исследовании различных физических свойств кристалла. Экситоны, рассмотрению которых посвящена эта книга, как раз и являются одним из примеров квазичастиц, возникающих при квантовомеханическом изучении коллективных движений электронов.

Основы теории экситонов были сформулированы Френкелем, Пайерлсом и Ванье [1—5] более тридцати лет назад. С тех пор эта теория обогатилась целым рядом новых черт. Кроме того, главным образом в течение последних пятнадцати лет, эта теория была подвергнута тщательной, но еще далеко не всеобъемлющей экспериментальной проверке, которая подтвердила для многих кристаллов участие экситонов в процессах поглощения света, люминесценции и переноса энергии, фотохимических процессах и т. д. Однако, прежде чем более подробно останавливаться на обсуждении результатов экспериментов, подтверждающих наличие и роль экситонов в кристаллах, напомним кратко основные модели экситонов, которые наиболее часто используются при интерпретации экспериментальных данных.

Исторически первой моделью экситона была модель, предложенная Френкелем [1, 2]. Френкелевские экситоны наиболее часто образуются в молекулярных кристаллах (но не только; см., например, [19], где обсуждаются свойства френкелевских экситонов в  $\text{Si}_2\text{O}$ ).

Как известно, молекулярными называются такие кристаллы, в которых силы взаимодействия между отдельными молекулами значительно меньше сил взаимодействия между атомами и электронами внутри молекулы. Благодаря этому обстоятельству молекулы в таком

кристалле сохраняют некоторую свою индивидуальность. Поэтому в нулевом приближении нижайшее электронное возбужденное состояние такого кристалла можно представить себе как такое его состояние, в котором одна из молекул возбуждена, а все остальные находятся в основном состоянии. Однако, в силу трансляционной симметрии кристалла и благодаря межмолекулярному взаимодействию, положение возбужденной молекулы не будет стабильным, поскольку энергия возбуждения будет передаваться от молекулы к молекуле, распространяясь в виде волны, бегущей через весь кристалл\*).

Пусть  $\Psi$  — волновая функция кристалла в рассматриваемом возбужденном состоянии, удовлетворяющая стационарному уравнению Шредингера

$$\hat{H}\Psi = E\Psi,$$

где  $\hat{H}$  — оператор Гамильтона кристалла, а  $E$  — соответствующее собственное значение этого оператора. Поскольку оператор  $\hat{H}$  инвариантен относительно подгруппы параллельных переносов, заключающей в себе все параллельные переносы (трансляции), которые совмещают решетку саму с собой, волновую функцию  $\Psi$  можно выбрать таким образом, чтобы она была собственной функцией любого из операторов трансляций. При таком выборе функции  $\Psi$  (см., например, [6])

$$T_{\mathbf{m}}\Psi = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{m}}\Psi, \quad (\text{B.1})$$

где  $T_{\mathbf{m}}$  — оператор трансляции на целочисленный вектор решетки  $\mathbf{m}$ , а  $\mathbf{k}$  — волновой вектор, лежащий в первой зоне Бриллюэна. Различные функции  $\Psi$ , вообще говоря, отвечают разным собственным значениям оператора  $T_{\mathbf{m}}$ . Поэтому их можно характеризовать соответствующим значением волнового вектора  $\mathbf{k}$ . Естественно, что и энергия экситона также оказывается функцией волнового вектора  $\mathbf{k}$ , причем этот вывод, как мы видим, не связан с использованием какой-то конкретной модели экситона, а обусловлен наличием в идеальном кристалле трансляционной симметрии. Одна из основных задач микроскопической теории экситонов как раз и состоит в нахождении энергий  $E(\mathbf{k})$  и волновых функций  $\Psi_{\mathbf{k}}$ .

Для рассматриваемых состояний волновой вектор  $\mathbf{k}$  — единственное непрерывное квантовое число, характеризующее функцию  $\Psi$ . Наряду с этим квантовым числом состояние  $\Psi$  может характеризоваться набором квантовых чисел  $s$ , принимающих дискретный ряд значений, так что  $\Psi \equiv \Psi_{\mathbf{k}s}$ . Используя понятие о квазичастицах, можно сказать, что в кристалле в состоянии  $\Psi_{\mathbf{k}s}$  имеется одна ква-

\*) Последовательная теория френкелевских экситонов изложена в гл. I и II.

зичастица сорта  $s$ , обладающая квазимпульсом  $\mathbf{k}$  и энергией  $E_s(\mathbf{k}) - E_0$ , где  $E_0$  — энергия кристалла в основном состоянии.

Именно такого сорта квазичастицу Френкель и назвал экситоном. При фиксированном значении дискретного квантового числа  $s$  энергия экситона  $E_s(\mathbf{k})$  в зависимости от  $\mathbf{k}$  принимает непрерывный ряд значений, образующих  $s$ -ю экситонную энергетическую зону, причем, вообще говоря,  $E_s(\mathbf{k}) \neq E_{s'}(\mathbf{k})$  при  $s \neq s'$ .

Отметим, что в идеальном кристалле любое стационарное состояние характеризуется значением волнового вектора  $\mathbf{k}$ , определяющего, каким образом преобразуется соответствующая волновая функция под действием оператора трансляций [см. (B.1)]. Однако не всегда это  $\mathbf{k}$  является единственным непрерывным квантовым числом, характеризующим рассматриваемое состояние. Так, например, состояние, отвечающее наличию в кристалле свободного электрона и дырки, характеризуется уже заданием не одного непрерывного квантового числа, а двух:  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$ , где  $\mathbf{k}_1$  — квазимпульс электрона, а  $\mathbf{k}_2$  — квазимпульс дырки. Оно, очевидно, отвечает наличию в кристалле не одной, а двух квазичастиц.

Электрон и дырка в кристалле под влиянием взаимного притяжения, вообще говоря, могут образовать связанное состояние. Экситон Френкеля, очевидно, отвечает такой ситуации, когда электрон и дырка, находясь в этом связанном состоянии, оказываются локализованными на одной и той же молекуле. Поэтому экситоны Френкеля иногда называют также экситонами малого радиуса. Если же радиус связанного состояния, в котором находятся электрон и дырка, значительно превышает постоянную решетки кристалла, то соответствующая квазичастица обычно называется экситоном Ванье — Мотта или экситоном большого радиуса. Рассмотрим этот вопрос несколько более подробно.

Допустим, что у диэлектрика в зоне проводимости имеется один электрон с эффективной массой  $m_e$ , а в валентной зоне — одна дырка с эффективной массой  $m_h$ . Если предположить, что в такой среде взаимодействие между этими квазичастицами определяется законом Кулона  $V(r) = -e^2/\epsilon r$ , где  $\epsilon$  — статическая диэлектрическая проницаемость\*), а  $r$  — расстояние между электроном и дыркой, то уравнение Шредингера для системы электрон — дырка будет иметь следующий вид \*\*):

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_h} \Delta_h - \frac{e^2}{\epsilon r} \right) \Psi = E\Psi. \quad (\text{B.2})$$

\*) Ясно, что такой вид электрон-дырочного взаимодействия справедлив лишь при больших  $r$ .

\*\*\*) Последовательная теория экситонов Ванье — Мотта, и в частности обсуждение границ применимости уравнения (B.2), содержится в книге Нокса [7] и обзоре Хакена [20].

Это уравнение совпадает с уравнением для водородоподобного атома. Решение его при  $E < 0$ , т. е. для связанных состояний, имеет вид

$$\Psi_{nlm, \mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} F_{nlm}(r), \quad (\text{B.3})$$

где  $\mathbf{R}$  — координата центра масс электрон-дырочной пары,  $F_{nlm}(r)$  — волновая функция водородоподобного атома, эффективный заряд которого  $Ze = e/\epsilon$ ,  $n$ ,  $l$ ,  $m$  — главное, орбитальное и магнитное квантовые числа,  $\hbar\mathbf{k}$  — квазиимпульс, определяющий поступательное движение электрон-дырочной пары как целого. В состоянии (B.3) энергия

$$E_n(\mathbf{k}) = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2 n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e + m_h)}, \quad \text{где } \mu = \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right)^{-1}. \quad (\text{B.4})$$

Величина энергии (B.4) отсчитана от дна зоны проводимости и ее абсолютное значение при  $\mathbf{k} = 0$  равно энергии связи электрона и дырки в покоящемся экситоне. Отметим, что столь простая зависимость энергии экситона Ванье — Мотта от волнового вектора не сохраняется при более последовательном учете электрон-дырочного взаимодействия в кристалле (см. [7]), а заменяется зависимостью  $E_s(\mathbf{k})$  более общего вида.

Если энергию экситона  $E_s(\mathbf{k})$  можно разложить в ряд по степеням малых  $\mathbf{k}$ , то в кристаллах с центром инверсии

$$E_s(\mathbf{k}) = E_s(0) + \frac{\hbar^2}{2m_{ij}^*} k_i k_j + \dots, \quad (\text{B.5})$$

где  $m_{ij}^*$  — тензор эффективной массы экситона в  $s$ -й зоне:

$$m_{ij}^* = \hbar^2 \left\{ \frac{\partial^2 E_s(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right\}_{\mathbf{k}=0}^{-1}.$$

Если  $E_s(\mathbf{k})$  зависит только от модуля  $\mathbf{k}$ , то  $m_{ij}^* = m^* \delta_{ij}$ , где

$$m^* = \hbar^2 \left\{ \frac{d^2 E_s(k)}{dk^2} \right\}_{k=0}^{-1}.$$

В зависимости от вида  $E_s(k)$  эффективная масса может быть как положительной, так и отрицательной.

В теории экситонов нередко используется так называемое приближение эффективной массы, в соответствии с которым зависимость  $E_s(\mathbf{k})$  определяется соотношением вида (B.5), где сохранены только выписанные слагаемые. В этом приближении эффективная масса непосредственно характеризует также и ширину экситонной зоны, которая при неучете анизотропии определяется по порядку величины соотношением

$$\Delta E_s = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 |m^*| a^2}, \quad (\text{B.6})$$

где  $a$  — постоянная решетки. Таким образом, широким экситонным зонам в этом приближении отвечают малые эффективные массы и, наоборот, узким зонам отвечают большие  $|m^*|$ .

Как уже указывалось, экситон Френкеля и экситон Ванье — Мотта отвечают двум предельным ситуациям, возникающим при связывании электрона и дырки. Поскольку в первом случае электрон и дырка оказываются локализованными на одной и той же молекуле, роль взаимодействия этих электрона и дырки с другими молекулами относительно слаба, так что при построении волновой функции экситона могут быть с успехом использованы волновые функции состояний изолированных молекул. Наоборот, экситон Ванье — Мотта отвечает среднему расстоянию между электроном и дыркой, много превышающему постоянную решетки кристалла. В этом случае, очевидно, свойства среды существенно влияют на энергию взаимодействия электрона и дырки. Как это следует из (В,2), это взаимодействие в простейшей теории определяется диэлектрической проницаемостью среды.

Для того чтобы создать экситон, необходимо, очевидно, затратить энергию, меньшую той, которая идет на образование свободных электрона и дырки. Разность между этими энергиями, равная энергии связи электрона и дырки, сильно меняется от кристалла к кристаллу. Так, в полупроводниках с большой диэлектрической проницаемостью эта энергия связи [см. (В,4)] составляет величину порядка сотых электрон-вольта. Наоборот, в молекулярных кристаллах эта энергия может составлять несколько электрон-вольт. Это обстоятельство приводит к тому, что роль экситонов в этих кристаллах может быть весьма различной. Так, в первом случае (в полупроводниках с большим значением диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ ) при не очень низких температурах экситоны легко (например, при поглощении фононов) распадаются на свободные электрон и дырку, в результате чего возникает особая проблема исследования установления равновесия в системе экситоны — дырки — электроны. Наоборот, при больших энергиях связи между электроном и дыркой процесс диссоциации экситона на свободные электрон и дырку требует большой энергии активации и маловероятен. В этом случае свободные носители заряда могут возникнуть лишь при ионизации примесей, возникающей при взаимодействии экситона с примесью, либо же при столкновении экситонов друг с другом. Сам же экситон, будучи электрически нейтральной квазичастицей, непосредственно никакого вклада в электрическую проводимость кристалла не дает.

Один из наиболее простых способов создания экситонов состоит в использовании электромагнитного излучения. Если в кристалле распространяется фотон с волновым вектором  $\mathbf{q}$  и энергией  $\hbar\omega = \hbar qc$ , то при взаимодействии с электронной подсистемой кристалла фотон может исчезнуть, отдав свою энергию и импульс на образование

экситона. В оптическом диапазоне длин волн величина  $q \simeq 10^5 \text{ см}^{-1}$ , т. е. мала по сравнению с постоянной обратной решетки кристалла. Поэтому, в силу законов сохранения энергии и импульса, энергия вновь образованного экситона  $E_s(\mathbf{q}) = \hbar\omega$  равна приблизительно предельной энергии экситона  $E_s(0)$ .

Рассуждая в духе используемой здесь упрощенной картины явления\*), можно сказать, что положение экситонных линий поглощения света в кристалле определяется значениями энергии  $E_s(0)$ .

Для экситона Ванье — Мотта это означает, что положение линий поглощения должно следовать формуле Ридберга [см. (В,4)]. Этот вывод теории, начиная с работ Гросса и его сотрудников (см. обзор Гросса [8], а также более поздний обзор экспериментальных данных, содержащийся в книге Нокса [7]), был подвергнут тщательной экспериментальной проверке. В результате проведенных исследований было показано, что для ряда кристаллов при низких температурах действительно наблюдаются линии в спектре поглощения света, расположение которых отвечает уровням в очень хорошем согласии с формулой Ридберга. Для кубического кристалла  $\text{Cu}_2\text{O}$ , например, это согласие имеет место при  $n > 2$ ; термам с  $n = 1$  и  $n = 2$  отвечает малый радиус состояния, когда применимость уравнения (В,2) уже не может быть строго обоснована (см. [7]).

Выше уже подчеркивалось, что одной из задач теории экситонов является нахождение вида функции  $E_s(\mathbf{k})$ . В то же время ясно, что говорить о функции  $E_s(\mathbf{k})$  можно лишь в условиях, когда волновой вектор  $\mathbf{k}$  является «хорошим» квантовым числом. В этой связи следует иметь в виду, что даже в идеальном бесконечном кристалле существуют процессы рассеяния экситонов, например, на тепловых колебаниях решетки, в результате которых волновой вектор экситона изменяется. Поэтому фактически экситон из-за всегда существующей неопределенности волнового вектора  $\delta\mathbf{k}$  является волновым пакетом, построенным на волновых функциях  $\Psi_{\mathbf{k}s}$ , размер которого  $\delta x \sim \frac{1}{\delta k_x}$  и т. д. Если, однако, процессы рассеяния экситона достаточно слабы, так что величина  $\delta\mathbf{k}$  мала по сравнению с величиной  $|\mathbf{k}|$ , волновой вектор  $\mathbf{k}$  — «хорошее» квантовое число, а экситон при этом есть волновой пакет, размеры которого значительно превышают длину волны, а значит и размер элементарной ячейки кристалла. Такой экситон движется по кристаллу с групповой скоростью

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla E_s(\mathbf{k}).$$

---

\*) Такой подход обоснован лишь в окрестности экситонных переходов, которым отвечают достаточно узкие линии экситонного поглощения. Только в этом случае частота  $\omega = E_s(0)/\hbar$  является частотой резонанса для коэффициента преломления световой волны (см. [10], § 2).



Если же неопределенность волнового вектора  $\delta k$  порядка размеров зоны Бриллюэна, то характеризовать такой экситон с помощью волнового вектора бессмысленно. В этом случае центр волнового пакета локализован практически на одной-двух молекулах, а движение такого экситона принимает характер случайных перескоков от одной молекулы к другой (см. § 2 гл. IX).

В связи со сказанным следует отметить, что исследование только сериальных закономерностей для экситонов Ванье — Мотта, как, впрочем, и для экситона Френкеля, позволяет определить значения  $E_s(0)$ , однако, вообще говоря, мало говорит о том, способен ли создаваемый светом экситон действительно распространяться по кристаллу в виде волнового пакета, охватывающего большое число молекул, или же создаваемое светом возбуждение вообще не характеризуется заданием волнового вектора.

Для того чтобы убедиться в справедливости сказанного, допустим, например, что эффективная масса дырки аномально велика. В этом случае экситон Ванье — Мотта практически «стоит» на месте, хотя уровни его энергии и следуют формуле Ридберга. Для такого экситона («локализованного», по терминологии Френкеля) ширина экситонной зоны [см. (В,6)] весьма мала, так что взаимодействия, формирующие эту зону, в первом приближении вообще могут быть отброшены. Учет же этого взаимодействия в следующем приближении приводит лишь к перескокам «локализованного» экситона из одного места кристалла в другой, что, так же как и при движении волнового пакета, приводит к миграции энергии электронного возбуждения по кристаллу, однако механизм этой миграции оказывается иным. Ясно, что «локализованный» экситон определяется заданием не волнового вектора, а узла кристаллической решетки, на котором он локализован.

С целью выяснить природу состояния, создаваемого при поглощении света в кристалле CdS, Томас и Хопфилд [9] провели исследование влияния электрического  $E$  и магнитного  $H$  статических полей на положение ряда линий экситонного поглощения.

Если  $v$  — групповая скорость экситона, то действующее электрическое поле в системе координат, связанной с движущимся экситоном, равно  $E + \frac{1}{c} [vH]$ . Следовательно, если для рассматриваемого экситонного состояния имеет место квадратичный эффект Штарка, то в присутствии магнитного поля смещение терма в зависимости от  $|E|$  должно следовать квадратичной параболе, смещенной относительно значения  $E = 0$ . В работе [9] такого рода зависимость действительно наблюдалась. В приближении изотропной эффективной массы  $v = \hbar k/m^*$ , где  $k$  — волновой вектор экситона, равный волновому вектору фотона. Поскольку величины  $E$ ,  $H$  и  $k$ , таким образом, оказываются известными, обработка эксперимента позволила оценить значение эффективной

массы экситона в CdS. Оно оказалось равным 1,1 массы электрона в пустоте, что хорошо согласуется с суммой эффективных масс электрона и дырки (0,2 и 0,7 электронных масс), найденных независимо.

В связи с этими результатами следует отметить, что используемая в работе [9] зависимость положения экситонного терма от  $E$  в присутствии магнитного поля может быть получена, как это было показано Гинзбургом и автором [10], без использования какой-либо конкретной модели экситона, если только при нахождении энергии экситона в присутствии электрического и магнитного статических полей учесть зависимость тензора диэлектрической проницаемости кристалла от волнового вектора, т. е., иными словами, если учесть пространственную дисперсию. Зависимость тензора диэлектрической проницаемости от волнового вектора обусловлена не только конечной (ненулевой) шириной экситонной зоны, но также, например, квадратичной поляризацией и т. д.

В частности, применительно к модели экситона Ванье — Мотта автором [11] было показано, что, вообще говоря, в присутствии внешних полей энергия экситона изменится и возникает зависимость этой энергии от  $k$  вида используемой Томасом и Хопфилдом не только за счет прямого воздействия этих полей на электрон и дырку экситона, которое было учтено в [9], но также из-за их влияния на диэлектрическую проницаемость среды (т. е., фактически, на остальные заряды кристалла), которая входит в выражение энергии взаимодействия электрона и дырки.

Из сказанного поэтому следует, что для получения информации о трансляционных свойствах экситона из результатов опытов, аналогичных проведенным Томасом и Хопфилдом [9], требуется дополнительный анализ. Именно, необходимо в каждом конкретном случае иметь возможность оценить роль различных факторов, приводящих к пространственной дисперсии тензора диэлектрической проницаемости при наличии внешних полей, и среди них найти главный.

В случае кристалла CdS, использованного Томасом и Хопфилдом [9], где найденное значение  $m^*$  согласуется с суммой эффективных масс электрона и дырки, найденных независимо, основным фактором, приводящим к наблюдаемым в [9] эффектам, действительно является, по-видимому, наличие в CdS экситонных состояний, которым отвечают сравнительно небольшие значения эффективной массы и для которых волновой вектор  $k$ , по крайней мере при малых  $k$ , является «хорошим» квантовым числом. К сожалению, эксперименты Томаса и Хопфилда остаются уникальными и их методика все еще не распространена на другие кристаллы.

В молекулярных кристаллах также имеются свои специфические, хотя и несколько более косвенные способы получения информации о характере экситонных состояний. Один из таких методов, предложенный Броуде, Рашбой и Шекой [12], состоит в изучении характера

примесного поглощения (его интенсивности и поляризации), которое возникает по мере приближения уровня примеси к экситонной зоне кристалла. Возникающее (в некоторых случаях) при этом возрастание суммарного поглощения свидетельствует о том, что по мере сближения термов создаваемое светом возбужденное состояние, хотя оно и расположено около примеси, охватывает все больше молекул основного вещества, т. е. как бы эффективно возрастает число поглощающих молекул. Если, например, уровень примеси расположен ниже экситонной зоны, то такая ситуация может быть возможна лишь в том случае, если дну экситонной зоны, ширина которой велика по сравнению с расстоянием между примесным уровнем и дном экситонной зоны, отвечает значение волнового вектора  $k_0$ ,  $|k_0| \ll 1/a$ , где  $a$  — постоянная решетки кристалла. Поэтому для узких экситонных зон этот эффект из-за конечной ширины линий как примесного, так и собственного поглощения должен быть выражен значительно слабее (более подробно о примесном поглощении в молекулярных кристаллах см. § 4 гл. VI).

Другой метод получения информации о характере экситонных состояний состоит в исследовании кинетических параметров, характеризующих перенос энергии электронного возбуждения по кристаллу (см. [13, 14]).

Уже из качественных соображений ясно, что экситон с волновым вектором  $k$  будет рассеиваться на фонах, так что повышение температуры должно уменьшать длину его свободного пробега. Если же экситон является «локализованным» и перемещается путем перескока от молекулы к молекуле, то тепловое движение лишь содействует этому движению (более подробно по этому поводу см. §§ 2, 3 гл. IX). Отметим, однако, что экспериментальные исследования кинетических параметров в настоящее время лишь начинаются и имеющиеся здесь результаты весьма малочисленны. В то же время именно этот аспект физики экситонов представляет, по-видимому, наибольший интерес для биофизики.

Интересную информацию об экситонных состояниях в кристаллах позволяет получить анализ давидовского расщепления [15]. Этот вопрос подробно обсуждается в гл. I и II. Здесь же лишь отметим, что открытие этого расщепления в свое время существенно стимулировало исследование спектров в молекулярных кристаллах и позволило сделать ряд важных выводов о природе межмолекулярного взаимодействия в них.

Время жизни экситона в зоне зависит от скорости процессов превращения энергии экситона в энергию других степеней свободы кристалла, например, в энергию колебаний решетки или в энергию световых колебаний (фотоны)\*. Если, однако, процесс безизлуча-

---

\*) Более последовательное описание этого процесса см. в гл. III, IX.

тельного размена энергии экситона на фононы маловероятен (последнее имеет место для люминесцирующих кристаллов с большим квантовым выходом люминесценции), то для синглетных экситонов в чистых кристаллах время жизни составляет величину порядка  $10^{-9}$  сек, тогда как для триплетных экситонов — на несколько порядков больше (например, в антрацене время жизни триплетного экситона — порядка  $10^{-4}$  сек). Поэтому, так как время свободного пробега экситона, обусловленное рассеянием на фононах, составляет величину порядка  $10^{-11}$  сек (см. § 3 гл. IX), за время жизни экситона в зоне успевает установиться термодинамическое равновесие экситонов с фононами.

Это обстоятельство позволяет получить весьма простое и общее соотношение между спектрами экситонного поглощения и экситонной люминесценции.

Действительно, пусть  $Q$  — колебательная энергия кристалла без экситона, а  $Q'$  — сумма кинетической энергии экситона и колебательной энергии кристалла при наличии в кристалле экситона. Если  $\omega_0 = E_s(\mathbf{k}_0)/\hbar$ , где  $\mathbf{k}_0$  — волновой вектор экситона, отвечающий минимуму энергии в зоне, то при поглощении или испускании фотона  $\hbar\omega$  должно выполняться соотношение

$$Q' - Q = \hbar(\omega - \omega_0). \quad (\text{B},7)$$

Зависимость числа фотонов экситонной люминесценции, возникающих в кристалле за 1 сек, от частоты  $\omega$  определяется следующим соотношением:

$$W^{\text{люм}}(\omega) = \int \rho^*(Q') A(Q', \omega) dQ', \quad (\text{B},8)$$

где  $A(Q', \omega)$  — вероятность спонтанного перехода, в результате которого исчезает экситон, образуется фотон  $\hbar\omega$ , а колебательная энергия кристалла оказывается равной  $Q$  [см. (B,7)].

Функция распределения по энергиям  $Q'$  определяется обычным выражением:

$$\rho^*(Q') = C^* g^*(Q') e^{-\frac{Q'}{kT}}, \quad (\text{B},9)$$

где  $T$  — температура среды,  $g^*(Q')$  — статистический вес уровня с энергией  $Q'$ , а  $C^*$  — множитель нормировки. Формула (B.9) справедлива лишь в том случае, если за время жизни экситона успевает установиться термодинамическое равновесие экситонов с фононами, что и предполагается. В то же время число поглощаемых за единицу времени фотонов частоты  $\omega$  определяется соотношением

$$W^{\text{погл}}(\omega) = \int \rho(Q) B(Q, \omega) u(\omega) dQ, \quad (\text{B},10)$$

где

$$\rho(Q) = Cg(Q) e^{-\frac{Q}{kT}}$$

— функция распределения по колебательным уровням при отсутствии экситонов,  $g(Q)$  — статистический вес уровня с энергией  $Q$ ,  $u(\omega)$  — плотность падающей радиации,  $B(Q, \omega) u(\omega)$  — вероятность переходов с возбуждением экситона, если начальная колебательная энергия кристалла равна  $Q$ . В дальнейшем ради простоты пренебрежем анизотропией кристалла. Тогда, если учесть (В,7) и воспользоваться соотношением между коэффициентами Эйнштейна (см. [16], § 12),

$$\frac{A(Q', \omega)}{B(Q, \omega)} = \frac{g(Q)}{g^*(Q')} \frac{2\hbar\omega^3}{\pi c^3} n^2 \left| \frac{d}{d\omega}(n\omega) \right|, \quad (\text{В,11})$$

( $n$  — коэффициент преломления света в кристалле, в котором вклад рассматриваемого экситонного перехода не учтен), легко получить следующее равенство:

$$\frac{W^{\text{люм}}(\omega)}{W^{\text{погл}}(\omega)/u(\omega)} = D \frac{2\hbar\omega^3}{\pi c^3} e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} n^2 \left| \frac{d}{d\omega}(n\omega) \right|, \quad (\text{В,12})$$

где  $D$  — множитель, не зависящий от  $\omega$ .

Отношение  $W^{\text{погл}}(\omega)/u(\omega)$  пропорционально коэффициенту поглощения  $\kappa(\omega)$ \*). Поэтому, если в рассматриваемой области спектра пренебречь зависимостью величины  $n$  от  $\omega$ , то соотношение (В,11) можно также переписать в виде

$$\frac{W^{\text{люм}}(\omega)}{\kappa(\omega)} = A\omega^3 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}, \quad (\text{В,13})$$

где  $A$  — множитель, зависящий от  $T$ , но не зависящий от  $\omega$ . Таким образом, соотношение (В,13) связывает форму контура полосы люминесценции с формой контура полосы поглощения. Это универсальное соотношение, весьма напоминающее закон Кирхгофа, впервые получено Степановым [17] применительно к случаю сложных молекул. Оно, как это следует из предыдущего, пригодно и для экситонов, если только за время жизни экситона успевает установиться термодинамическое равновесие с решеткой. Ясно, кроме того, что это соотношение также пригодно и для примесных молекул в кристалле, для электронных состояний в окрестности дефектов и т. д.

Следует, однако, иметь в виду два обстоятельства, несколько ограничивающих универсальность (В,13). Первое из них состоит в том, что поглощение фотона в молекуле, кристалле, растворе и т. д. может

\*) Строго говоря, это отношение равно обратному времени свободного пробега фотона в кристалле. В § 4 гл. IV будет показано, что указанное отношение равно  $B\kappa(\omega)$ , где  $B$  — множитель, слабо зависящий от  $\omega$  лишь в области слабой дисперсии коэффициента преломления.

не сопровождается возбуждением электронов. Вероятность таких процессов начинает конкурировать с процессом поглощения, который сопровождается возбуждением электронов вдали от области резонанса. В этой области спектра изменяется характер соотношений между коэффициентами Эйнштейна, т. е. фактически изменяется соотношение (B,11), так что связь (B,13) нарушается\*).

Второе обстоятельство, по-видимому ограничивающее применимость этой связи, может иметь место для экситонов с достаточно большой силой осциллятора. В этом случае в области частот  $\omega \simeq E_s(0)/\hbar$  нельзя говорить раздельно об экситонах и фотонах [что было существенно использовано при выводе (B,13)], поскольку в этой области частот из-за сильного экситон-фотонного взаимодействия вместо экситонов и фотонов возникают новые элементарные возбуждения, являющиеся как бы «смесью» экситонов и фотонов, свойства которых (например, закон дисперсии) существенно отличаются как от свойств экситонов, так и от свойств фотонов (более подробно этот вопрос разъясняется в гл. III). В этом случае соотношение (B,13) при  $\omega \simeq E_s(0)/\hbar$ , вообще говоря, может нарушаться и требует некоторого уточнения.

Отмеченное обстоятельство, связанное с возникновением новых элементарных возбуждений, оказывается также существенным при анализе механизмов переноса энергии электронного возбуждения в кристаллах (см. гл. IX), в теории нелинейных оптических эффектов (гл. V), при анализе формы длинноволнового края экситонных полос поглощения (§ 3 гл. IV) и в некоторых других вопросах.

В связи со сказанным следует заметить, что хотя сам факт возникновения упомянутых выше новых элементарных возбуждений был осознан давно еще в работах Борна и Эвальда по динамике кристаллической решетки (правда, в рамках классического подхода), лишь в последнее время была построена квантовая теория этих элементарных возбуждений и на ее основе рассмотрен ряд новых эффектов, обусловленных более точным учетом взаимодействия между электронами и полем излучения. Их обсуждение, точно так же как, например, вопрос о коллективных свойствах экситонного газа (см. гл. X), требует более детального подхода. Это обсуждение содержится в последующих главах этой книги, к которым мы и отсылаем читателя.

---

\*) Учет этого обстоятельства, проведенный Кетчкмети с сотрудниками [18], приводит к тому, что в правой части равенств (B,12), (B,13) появляется множитель  $\eta(\nu)$  — относительный квантовый выход люминесценции при возбуждении светом частоты  $\nu$ .

## ГЛАВА I

### ЭКСИТОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В ПРИБЛИЖЕНИИ ГАЙТЛЕРА—ЛОНДОНА

#### § 1. Экситоны в кристалле с неподвижными молекулами. Расщепление молекулярных термов в кристалле

В этой, а также в следующей главе будут рассмотрены экситоны Френкеля применительно к молекулярным кристаллам.

Молекулярные кристаллы образуются атомами инертных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe) и молекулами с насыщенными связями. Важная особенность молекулярных кристаллов состоит в том, что эти кристаллы широко распространены среди органических веществ (бензол, нафталин, антрацен и другие). Соединения, образующие молекулярные кристаллы, имеют сравнительно низкую температуру кипения и малую теплоту сублимации.

Систематические исследования электронных состояний в молекулярных кристаллах по их спектрам поглощения и люминесценции были начаты после работ Обреимова с сотрудниками [1—4], в которых было показано, что при понижении температуры полосы поглощения многих молекулярных кристаллов становятся дискретными. Эти же исследования стимулировали в какой-то степени и развитие теоретических исследований (Френкеля и др.), уже упоминавшихся во Введении.

В результате дальнейших экспериментальных исследований, выполненных в различных лабораториях мира (их результаты можно найти в обзорах Мак-Клюра [5], Вольфа [6], Броуде и др. [7], Броуде, Рашбы и Прихотько [8], а также в книгах Давыдова [9, 10]), проведено сопоставление спектров многих молекулярных кристаллов со спектрами молекул в парах и растворах. Оказалось, что спектры молекулярных кристаллов в некоторых случаях качественно отличаются от спектров отдельных молекул. Это различие спектров обусловлено, очевидно, межмолекулярным взаимодействием, и его теоретический анализ представляется важным в двух следующих аспектах.

Один из них состоит в определении свойств симметрии возбужденных состояний сложных молекул.

Сопоставлением измерений поглощения поляризованного света в молекулярном монокристалле с геометрией кристалла можно

определить направление момента перехода в молекуле, связанного с поглощением света. При этом, однако, обычно предполагается, что направление перехода у молекулы, находящейся в кристалле, остается таким же, как у изолированной молекулы. Такое допущение основывается на так называемой модели «ориентированного газа» и справедливо только в случае достаточно слабого взаимодействия между молекулами.

Отметим, что это допущение лежит в основе излагаемых ниже теории Френкеля и теории Давыдова [9—11], в которых при построении волновых функций был использован метод Гайтлера — Лондона в его простейшем виде. В этих теориях была учтена только та часть взаимодействия между молекулами, которая приводит к переносу возбуждения от одной молекулы к другой, и не была учтена та его часть, которая приводит к «смешиванию» электронных конфигураций молекулы.

Поэтому второй аспект изучения спектров молекулярных кристаллов состоит в том, что это изучение проливает свет на характер межмолекулярных электронных взаимодействий в кристаллах. В тех случаях, когда эти взаимодействия достаточно велики, кристаллы не следуют модели «ориентированного газа» и вычисленные для таких кристаллов методом Гайтлера — Лондона характеристики спектров поглощения не согласуются с экспериментом.

В этой книге будут изложены также методы расчета экситонных состояний в молекулярных кристаллах, не основанные на использовании метода Гайтлера — Лондона (см. гл. II). Они позволяют, в частности, найти спектр экситонов в молекулярном кристалле при сколь угодно большой интенсивности взаимодействия между молекулами, если только это взаимодействие не приводит к нарушению их нейтральности. Однако в этой главе при построении волновых функций кристалла будет использован метод Гайтлера — Лондона, позволяющий провести по крайней мере качественное обсуждение особенностей спектра, возникающих при агрегации молекул в кристалл.

В дальнейшем будем считать известными волновые функции и соответствующие им значения энергии для изолированных молекул. Пусть индекс  $f$  определяет молекулярный терм. Если этот терм  $r_0$ -кратно вырожден, то соответствующие ему состояния, отвечающие одной и той же энергии  $\epsilon_f$ , будем обозначать сложным индексом  $(fr)$ ,  $r = 1, 2, \dots, r_0$ . Допустим, что  $\hat{H}_0$  — оператор Гамильтона изолированной молекулы, расположенной в начале координат,  $\Phi_0^{(fr)}$  — ее волновая функция \*) в состоянии  $(fr)$ . Тогда, очевидно,

$$\hat{H}_0 \Phi_0^{(fr)} = \epsilon_f \Phi_0^{(fr)}. \quad (1.1)$$

\*) Волновые функции отдельных молекул, если это не оговорено специально, будем считать вещественными.



Допустим теперь, что в элементарной ячейке кристалла содержится  $\sigma$  одинаковых, вообще говоря, различным образом ориентированных молекул (индекс молекулы в элементарной ячейке  $\alpha = 1, 2, \dots, \sigma$ ). Если  $\mathbf{n}$  — целочисленный вектор решетки

$$\mathbf{n} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3,$$

где  $n_i$  — целые числа ( $i = 1, 2, 3$ ), а  $\mathbf{a}_i$  — базисные орты, то оператор Гамильтона кристалла

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{n}\alpha} \hat{H}_{\mathbf{n}\alpha} + \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} \hat{V}_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}, \quad (1,2)$$

где  $\hat{V}_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}$  — оператор кулоновского взаимодействия молекул  $\mathbf{n}\alpha$  и  $\mathbf{m}\beta$ , зависящий от координат их электронов и ядер. Штрих в (1,2) означает, что в сумме отсутствует слагаемое, где  $\mathbf{n}\alpha \equiv \mathbf{m}\beta$ .

В операторе (1,2) учтено лишь мгновенное кулоновское взаимодействие между зарядами, образующими кристалл. Поэтому, как и в [12], отвечающие оператору (1,2) экситоны будем называть кулоновскими экситонами.

Поскольку молекулы предполагаются нейтральными, в первом приближении оператор  $\hat{V}_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}$  определяется диполь-дипольным взаимодействием между молекулами. В этом случае

$$\hat{V}_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} = \frac{(\hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{n}\alpha} \hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{m}\beta}) |\mathbf{r}_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}|^2 - 3 (\hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{n}\alpha} \mathbf{r}_{\mathbf{m}\beta}) (\hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{m}\beta}, \mathbf{r}_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta})}{|\mathbf{r}_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}|^5}, \quad (1,3)$$

где  $\mathbf{r}_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}$  — радиус-вектор, соединяющий узлы решетки  $\mathbf{n}\alpha$  и  $\mathbf{m}\beta$ , а  $\hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{n}\alpha}$  — оператор дипольного момента молекулы  $\mathbf{n}\alpha$ .

Легко найти также (см., например, [13], §§ 41, 42) и слагаемые более высокой мультипольности, фигурирующие в полном выражении для  $\hat{V}_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}$ . (Последовательный учет мультипольных взаимодействий в теории экситонов малого радиуса см. в работе [39]).

Будем сначала считать, что молекулы не смещены из своих равновесных положений. В этом случае волновую функцию основного состояния кристалла можно представить в виде антисимметризованного по всем электронам произведения волновых функций отдельных молекул, находящихся в основном состоянии. Однако обменные члены межмолекулярного взаимодействия в нижайших состояниях молекулярного возбуждения, и тем более в основном состоянии кристалла, весьма малы. Поэтому ниже обменные эффекты учитывать не будем, за исключением лишь § 4, где рассматриваются триплетные экситоны и где учет обменного взаимодействия между молекулами может быть существенным.

В этом приближении волновая функция основного состояния кристалла может быть представлена в следующем виде ( $f = 0$  отвечает

основному состоянию молекулы):

$$\Psi_0 = \prod_{n\alpha} \varphi_{n\alpha}^0, \quad (1.4)$$

так что энергия кристалла в состоянии  $\Psi_0$

$$\mathcal{E}_0 = (\Psi_0, \hat{H}\Psi_0) = N\sigma\varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum'_{n\alpha, m\beta} \langle 00 | \hat{V}_{n\alpha, m\beta} | 00 \rangle. \quad (1.5)$$

В (1,5)  $N$  — число элементарных ячеек в кристалле. Использованное в (1,5) обозначение для матричного элемента есть частный случай более общего обозначения, которое используется в дальнейшем и имеет следующий вид:

$$\langle f_1 f_2 | \hat{V}_{n\alpha, m\beta} | f'_1 f'_2 \rangle = \int \varphi_{n\alpha}^{*f'_1} \varphi_{m\beta}^{*f'_2} \hat{V}_{n\alpha, m\beta} \varphi_{n\alpha}^{f_1} \varphi_{m\beta}^{f_2} d\tau. \quad (1.6)$$

Если пренебречь взаимодействием между молекулами, то волновая функция кристалла, отвечающая наличию в нем одной возбужденной молекулы, например молекулы ( $n\alpha$ ), имеет, очевидно, следующий вид:

$$\chi_{n\alpha}^{(fr)} = \varphi_{n\alpha}^{(fr)} \prod_{m\beta \neq n\alpha} \varphi_{m\beta}^0. \quad (1.7)$$

Волновой функции (1,7) отвечает энергия  $(N - 1)\varepsilon_0 + \varepsilon_f$ , причем это состояние является  $N\sigma$ -кратно вырожденным (трансляционное вырождение), поскольку энергия кристалла не зависит от того, какая из молекул  $n\alpha$  находится в возбужденном состоянии.

Межмолекулярное взаимодействие снимает это вырождение. Для того чтобы вычислить энергию кристалла в первом приближении по межмолекулярному взаимодействию, необходимо построить правильные линейные комбинации функций (1,7), которые бы делали диагональной матрицу оператора межмолекулярного взаимодействия.

Поскольку искомые линейные комбинации должны быть собственными функциями оператора трансляций  $T_m$ , их можно представить в следующем виде:

$$\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n\alpha, r} u_\alpha^{(fr)} e^{ikr_{n\alpha}} \chi_{n\alpha}^{(fr)}, \quad (1.8)$$

где  $r_{n\alpha} = \mathbf{p} + \mathbf{r}_\alpha$ , вектор  $\mathbf{r}_\alpha$  определяет положение молекулы  $\alpha$  в ячейке. Нетрудно убедиться в том, что функция (1,8) удовлетворяет соотношению

$$T_m \Psi_k = e^{-ikm} \Psi_k, \quad (1.9)$$

т. е. является также собственной функцией оператора трансляции на целочисленный вектор решетки  $\mathbf{m}$ .

Для того чтобы функция (1,8) была нормированной, необходимо выполнение условия

$$\sum_\alpha |u_\alpha|^2 = 1. \quad (1.10)$$

Если кристалл содержит в элементарной ячейке только одну молекулу, причем молекулярный терм не вырожден, то в этом случае волновая функция (1,8) имеет вид

$$\Psi_{f\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} \chi_{\mathbf{n}}^f, \quad (1,11)$$

так что значение энергии кристалла, отсчитанной от энергии основного состояния, в этом состоянии определяется соотношением

$$E_f(\mathbf{k}) = \langle \Psi_{f\mathbf{k}} | \Delta \hat{H} | \Psi_{f\mathbf{k}} \rangle = (\varepsilon_f - \varepsilon_0) + \mathcal{D}_f + L^f(\mathbf{k}), \quad (1,12)$$

где  $\Delta \hat{H} = \hat{H} - \mathcal{E}_0$ . Величина

$$\mathcal{D}_f = \sum_{\mathbf{n}}' \{ \langle f0 | \hat{V}_{\mathbf{n}\mathbf{m}} | f0 \rangle - \langle 00 | \hat{V}_{\mathbf{n}\mathbf{m}} | 00 \rangle \} \quad (1,13)$$

равна изменению энергии взаимодействия молекулы с окружением, возникающим при переходе молекулы из основного состояния в возбужденное, а величина  $L^f(\mathbf{k})$  — так называемая зонная добавка:

$$L^f(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{m}} M_{0\mathbf{m}}^f e^{i\mathbf{k}\mathbf{m}}; \quad (1,14)$$

она определяется матричным элементом  $M_{\mathbf{n}\mathbf{m}}^f$  передачи возбуждения от молекулы  $\mathbf{n}$  к молекуле  $\mathbf{m}$ :

$$M_{\mathbf{n}\mathbf{m}}^f \equiv \langle f0 | \hat{V}_{\mathbf{n}\mathbf{m}} | 0f \rangle. \quad (1,15)$$

Таким образом, в рассматриваемом простейшем случае под влиянием межмолекулярного взаимодействия происходят сдвиг уровня энергии возбуждения и расщепление энергетического терма в экситонную зону.

В дальнейшем везде, если только это не оговаривается специально, будем использовать для волновых функций циклические граничные условия. В соответствии с этими условиями волновая функция  $\Psi$  не должна изменяться под влиянием оператора трансляции на любой из целочисленных векторов  $N_1 \mathbf{a}_1$ ,  $N_2 \mathbf{a}_2$ ,  $N_3 \mathbf{a}_3$ , где  $N_1 N_2 N_3 = N$  — число элементарных ячеек в кристалле, который, как это предполагается, имеет форму параллелепипеда со сторонами  $N_1 \mathbf{a}_1$ ,  $N_2 \mathbf{a}_2$ ,  $N_3 \mathbf{a}_3$ .

В соответствии с соотношением (1,9) это означает, что волновой вектор  $\mathbf{k}$  определяется равенством

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{2\pi}{N_i} v_i \mathbf{b}_i, \quad -\frac{N_i}{2} \leq v_i \leq \frac{N_i}{2} \quad (i = 1, 2, 3), \quad (1,16)$$

где  $\mathbf{b}_i$  — базисные векторы обратной решетки, связанные с базисными векторами прямой решетки соотношениями  $\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = \delta_{ij}$ . Поскольку волновой вектор  $\mathbf{k}$  принимает всего  $N$  значений (область его изменения как раз и образует первую зону Бриллюэна), число  $N$  определяет также полное число состояний экситона в зоне.

Рассмотрим теперь более сложную кристаллическую решетку, в элементарной ячейке которой содержится несколько молекул, однако молекулярный терм  $f$  по-прежнему является невырожденным. Подставляя функцию (1,8) в уравнение Шредингера

$$\Delta \hat{H} \Psi = E \Psi, \quad (1,17)$$

где оператор  $\hat{H}$  определяется соотношением (1,2), умножая это уравнение на  $\chi_{\alpha}^f$  и интегрируя по внутренним переменным молекул, получаем систему  $\sigma$  уравнений для определения коэффициентов  $u_{\alpha}^f$ .

Эта система уравнений имеет следующий вид:

$$\sum_{\beta=1}^{\sigma} \mathcal{L}_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) u_{\beta} = E u_{\alpha}, \quad (1,18)$$

где

$$\mathcal{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = L_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) + \delta_{\alpha\beta} (\mathcal{D}_f^{\alpha} + \Delta \epsilon_f), \quad \Delta \epsilon_f = \epsilon_f - \epsilon_0, \quad (1,19)$$

$$L_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{m}} \langle f0 | \hat{V}_{\alpha\mathbf{m}, \mathbf{m}\beta} | 0f \rangle e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{\mathbf{m}\beta} - \mathbf{r}_{\alpha})},$$

$$\mathcal{D}_f^{\alpha} = \sum_{\mathbf{m}\beta}' \{ \langle f0 | \hat{V}_{\alpha\mathbf{m}, \mathbf{m}\beta} | f0 \rangle - \langle 00 | \hat{V}_{\alpha\mathbf{m}, \mathbf{m}\beta} | 00 \rangle \}. \quad (1,20)$$

В кристаллах, которые обладают элементами симметрии, переводящими решетки Браве, построенные на молекулах разной ориентации, друг в друга, величина  $\mathcal{D}_f^{\alpha}$  от  $\alpha$  не зависит.

Условие нетривиальной разрешимости системы уравнений (1,18) сводится к секулярному уравнению степени  $\sigma$  относительно величины  $E$ . Вследствие эрмитовости матрицы  $L_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  все корни этого уравнения  $E_{\mu}^f(\mathbf{k})$ ,  $\mu = 1, 2, \dots, \sigma$ , действительны. Они определяют  $\sigma$  экситонных зон. Каждому значению  $\mu$  отвечает своя волновая функция экситонного состояния кристалла

$$\Psi_{\mu(f), \mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha} u_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\alpha}} \chi_{\alpha}^f. \quad (1,21)$$

Итак, одному невырожденному возбужденному состоянию свободной молекулы в кристаллах, содержащих  $\sigma$  молекул в каждой элементарной ячейке, соответствует не одна, как это было в рассмотренном ранее случае, а  $\sigma$  полос возбужденных состояний. Такое расщепление впервые было рассмотрено Давыдовым [9—11], и его обычно называют давыдовским расщеплением\*), дабы отличить от расщепления, исследованного Бете [14].

\*) В своих работах Френкель рассматривал только кристаллы с одним атомом (молекулой) в элементарной ячейке. Кристаллы, содержащие несколько молекул в элементарной ячейке, в связи с проблемой экситонов впервые были рассмотрены Давыдовым [11].

Вырождение молекулярного терма связано обычно с наличием достаточно высокой симметрии молекулы. Однако в кристалле симметрия полей, обусловленных межмолекулярным взаимодействием, в месте расположения молекулы может быть ниже симметрии молекулы. В этом случае вырождение молекулярного терма снимается, возникает расщепление, которое как раз и называют расщеплением по Бете.

Для того чтобы пояснить механизм возникновения расщепления термов по Бете в молекулярных кристаллах, допустим, что в элементарной ячейке кристалла содержится только одна молекула, однако рассматриваемый терм  $f$  вырожден с кратностью вырождения  $r_0$ . В этом случае рассуждения, совершенно аналогичные использованным при выводе системы уравнений (1,18), позволяют получить систему  $r_0$  уравнений для определения коэффициентов  $u^{(f)}$ . Решение секулярного уравнения в этом случае показывает, что в кристалле с одной молекулой в элементарной ячейке  $r_0$ -кратно вырожденному молекулярному терму отвечает  $r_0$  экситонных зон.

Таким образом, если в случае, например, примесной молекулы, обладающей вырожденным термом, расщепление по Бете приводит к частичному или полному снятию вырождения, причем появляются вместо одного несколько термов, то в случае кристалла с его трансляционной симметрией вместо одного вырожденного терма возникает несколько энергетических экситонных зон.

Отметим, что как расщепление по Бете, так и расщепление по Давыдову не являются проявлением каких-то специфических квантовых особенностей. Они возникают также и в том случае, если кристалл описывать в рамках классической физики, заменив молекулы, например, классическими гармоническими осцилляторами.

В кристаллах, содержащих несколько молекул в элементарной ячейке, в окрестности вырожденного терма с кратностью вырождения  $r_0$ , вообще говоря, возникает  $\sigma r_0$  экситонных зон. В этом случае расщепление есть результат одновременного действия всех факторов, приводящих как к давыдовскому расщеплению, так и к расщеплению по Бете. Его анализ при больших  $\sigma r_0$  становится, естественно, более громоздким, хотя по-прежнему остается достаточно элементарным.

## § 2. Кулоновские и механические экситоны

Выберем в качестве примера кристалл типа кристаллов нафталина, антрацена и др., содержащий две одинаковые молекулы в элементарной ячейке. Рассмотрим в таком кристалле экситонные состояния, отвечающие невырожденному молекулярному терму. В этом случае, очевидно, необходимо найти собственные векторы ( $u_{1\mu}$ ,  $u_{2\mu}$ ) и собственные значения  $E_{\mu}$  матрицы  $\mathcal{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ , определяемой соотношениями:

(1,18) — (1,20). Эта матрица имеет вид

$$\begin{pmatrix} L_{11}(\mathbf{k}) + \mathcal{D}_f + \Delta\varepsilon_f & L_{12}(\mathbf{k}) \\ L_{21}(\mathbf{k}) & L_{22}(\mathbf{k}) + \mathcal{D}_f + \Delta\varepsilon_f \end{pmatrix}.$$

Ее собственные значения и собственные векторы определяются формулами

$$E_\mu(\mathbf{k}) = \Delta\varepsilon_f + \mathcal{D}_f + \frac{L_{11}(\mathbf{k}) + L_{22}(\mathbf{k})}{2} - \frac{(-1)^\mu}{2} \sqrt{[L_{11}(\mathbf{k}) - L_{22}(\mathbf{k})]^2 + 4L_{12}^2(\mathbf{k})}, \quad (2,1)$$

$$\{a_{\alpha\mu}(\mathbf{k})\} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\gamma}{2} & \sin \frac{\gamma}{2} \\ \sin \frac{\gamma}{2} & -\cos \frac{\gamma}{2} \end{pmatrix}, \quad \mu = 1, 2, \quad (2,2)$$

где  $\gamma$  определяется из равенства

$$\operatorname{tg} \gamma = \frac{2L_{12}(\mathbf{k})}{|L_{11}(\mathbf{k}) - L_{22}(\mathbf{k})|}. \quad (2,3)$$

Используя (1,21) и (2,2), находим, что экситонным состояниям  $\mu = 1, 2$  отвечают волновые функции

$$\begin{aligned} \Psi_{1,\mathbf{k}} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} \left( \cos \frac{\gamma}{2} \chi_{\mathbf{n}1} + \sin \frac{\gamma}{2} \chi_{\mathbf{n}2} \right), \\ \Psi_{2,\mathbf{k}} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} \left( \sin \frac{\gamma}{2} \chi_{\mathbf{n}1} - \cos \frac{\gamma}{2} \chi_{\mathbf{n}2} \right). \end{aligned} \quad (2,4)$$

Если для всех  $\mathbf{k}$  выполняется неравенство

$$|L_{12}(\mathbf{k})| \ll |L_{11}(\mathbf{k}) - L_{22}(\mathbf{k})|, \quad (2,5)$$

величина  $\gamma \simeq 0$ . В этом случае молекулы с ориентацией  $\alpha = 1$  образуют экситонное состояние независимо от молекул с ориентацией  $\alpha = 2$ . Если же выполняется неравенство, обратное (2,5), то приближенно

$$E_\mu(\mathbf{k}) = \Delta\varepsilon_f + \mathcal{D}_f + L_{11}(\mathbf{k}) - (-1)^\mu |L_{12}(\mathbf{k})|. \quad (2,5a)$$

Из соотношения (2,1) легко определяется величина давидовского расщепления

$$E_1(\mathbf{k}) - E_2(\mathbf{k}) = \sqrt{(L_{11} - L_{22})^2 + 4L_{12}^2(\mathbf{k})}. \quad (2,6)$$

В связи с рассматриваемыми экситонными состояниями отметим здесь еще один возможный предельный случай. Именно, допустим,

что расстояния между молекулами, принадлежащими одной элементарной ячейке, малы по сравнению с постоянной решетки кристалла, а ориентации этих молекул, кроме того, таковы, что взаимодействие между молекулами внутри элементарной ячейки велико по сравнению с взаимодействием, которое имеет место между молекулами, находящимися в различных элементарных ячейках. В этом случае ширина экситонных зон, которая как раз обусловлена взаимодействием молекул, расположенных в разных элементарных ячейках, может оказаться значительно меньшей величины давыдовского расщепления.

Во Введении уже подчеркивалось, что наличие интенсивных процессов рассеяния экситонов на фонах или иных дефектах идеальной кристаллической структуры делает волновой вектор экситона «плохим» квантовым числом. Поэтому ясно, что даже при невысоких температурах кристалла возможны, вообще говоря, такие ситуации, когда при наличии заметного давыдовского расщепления экситон является фактически «локализованным» внутри элементарной ячейки и его движение носит характер скачков, а не соответствует движению волнового пакета, охватывающего много постоянных решетки.

В рамках рассматриваемого приближения, когда при расчете энергии экситона принимается во внимание все кулоновское взаимодействие между молекулами, энергия экситона  $E_{\mu}(\mathbf{k})$  при малых  $\mathbf{k}$  оказывается, вообще говоря, неаналитической функцией  $\mathbf{k}$  даже для невырожденной экситонной зоны. Эта особенность кулоновских экситонов обусловлена тем, что при вычислении величин  $E_{\mu}(\mathbf{k})$  учитывается вклад в энергию взаимодействия между молекулами длинноволнового электрического поля, которое, вообще говоря, возникает в кристалле при распространении в нем экситона.

Проиллюстрируем эту неаналитическую зависимость сначала на примере экситона в кристалле с одной молекулой в элементарной ячейке в окрестности невырожденного молекулярного терма  $f$ . В этом случае энергия экситона в приближении Гайтлера — Лондона определяется соотношением (1,12).

Допустим, что в изолированной молекуле отличен от нуля матричный элемент ее оператора дипольного момента, отвечающий переходу из основного состояния в состояние  $f$ , т. е. что

$$\langle 0 | \hat{\mathbf{p}}_{n\alpha} | f \rangle \equiv \mathbf{p}_{\alpha}^{0f} \neq 0. \quad (2,7)$$

Тогда, если в операторе  $\hat{V}_{n\alpha, m\beta}$  ограничиться учетом только диполь-дипольного взаимодействия, т. е. считать, что этот оператор определяется соотношением (1,3), для матричного элемента (1,15) получаем

$$M_{0m}^f = \frac{|\mathbf{p}_0^{0f}|^2 |\mathbf{m}|^2 - 3(\mathbf{p}_0^{0f} \mathbf{m})^2}{|\mathbf{m}|^5}. \quad (2,8)$$

Следовательно, величину  $L(\mathbf{k})$  можно представить в виде

$$L(\mathbf{k}) = -\mathbf{p}^{0f} \mathcal{E}_0^{f0}, \quad (2.9)$$

где

$$\mathcal{E}^{f0} = -\sum_{\mathbf{m}}' \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{m}}}{|\mathbf{m}|^3} \left\{ \mathbf{p}^{0f} - 3 \frac{\mathbf{m}}{|\mathbf{m}|^2} (\mathbf{p}^{0f} \mathbf{m}) \right\}. \quad (2.10)$$

Из вида (2,10) ясно, что  $\mathcal{E}^{f0}$  есть электрическое поле в точке  $\mathbf{m}=0$ , создаваемое диполями, расположенными в узлах решетки  $\mathbf{m} \neq 0$ , причем величина диполей от узла к узлу изменяется по закону

$$\mathbf{p}(\mathbf{n}) = \mathbf{p}^{0f} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}}. \quad (2.11)$$

Полное поле (2,10) можно представить, как это впервые показал Эвальд [15], в виде суммы двух частей, одна из которых при малых  $\mathbf{k}$  имеет смысл длинноволнового (макроскопического) поля, которое бы существовало в среде, если в ней диполи были не точечными, сосредоточенными в узлах решетки, а распределенными непрерывно по закону

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}^{0f}}{\Delta} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (2.12)$$

где  $\Delta$  — объем элементарной ячейки;  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$  в этом случае уже имеет смысл поляризации единицы объема. Второе слагаемое в полном поле обычно называют внутренним полем.

Длинноволновое поле легко может быть найдено, если учесть, что в среде без посторонних зарядов продольная компонента вектора индукции  $\mathbf{D}$  равна нулю, а электрическое макроскопическое поле является продольным, если запаздывающее взаимодействие, как это имеет место в теории кулоновских экситонов, не учитывается. Из этих соображений следует, что

$$\mathbf{D}_{\parallel} = \mathbf{E}_{\parallel} + 4\pi\mathbf{P}_{\parallel} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{k} \frac{(\mathbf{k}\mathbf{P})}{k^2} = 0,$$

откуда, используя (2,12), находим

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -4\pi \frac{\mathbf{k}(\mathbf{k}\mathbf{P})}{k^2} = -\frac{4\pi}{\Delta} \frac{\mathbf{k}(\mathbf{k}\mathbf{p}^{0f})}{k^2} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (2.13)$$

Характерная особенность выражения (2,13) состоит в том, что оно является неаналитической функцией  $\mathbf{k}$  и при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  зависит от  $\mathbf{s} = \mathbf{k}/k$ . Внутренняя же часть полного поля (2,10) не зависит от  $\mathbf{s}$  при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ . Поэтому выделение длинноволнового поля одновременно является выделением неаналитической по  $\mathbf{k}$  части полного поля  $\mathcal{E}^{0f}$ .

Представим теперь величину (2,10) в виде суммы:

$$\mathcal{E}_j^{f0} = E_j(0) + \sum_{j'} Q_{jj'}(\mathbf{k}) p_{j'}^{f0}, \quad (2.14)$$



где второе слагаемое отвечает внутреннему полю. Подставляя (2,14) в (2,9) и используя (1,12), находим, что

$$E_f(\mathbf{k}) = \Delta \varepsilon_f + \mathcal{D}_f - \sum_{jj'} Q_{jj'}(\mathbf{k}) p_j^{0f} p_{j'}^{0f} + \frac{4\pi |\mathbf{p}^{0f}|^2}{\Delta} \cos^2 \theta, \quad (2,15)$$

где  $\theta$  — угол между векторами  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{p}^{0f}$ . Последнее слагаемое в (2,15), определяемое длинноволновым полем, есть неаналитическая функция  $\mathbf{k}$ .

В кристаллах, содержащих несколько молекул в элементарной ячейке, величина (1,19) аналогично может быть представлена в виде

$$L_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = -\mathbf{p}_\alpha^{0f} e^{-i\rho_\alpha} \mathcal{E}_{0\alpha,\beta}^{f0}, \quad (2,16)$$

где  $\mathcal{E}_{\alpha,\beta}^{f0}$  — электрическое поле в точке  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_{n\alpha}$ , создаваемое точечными диполями, расположенными в узлах решетки сорта  $\beta$ , причем величина диполей от узла к узлу изменяется по закону

$$\mathbf{p}_{m\beta} = \mathbf{p}_\beta^{f0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{m\beta}}.$$

И в этом случае поле  $\mathcal{E}_{0\alpha,\beta}^{f0}$  можно представить в виде суммы

$$[\mathcal{E}_{0\alpha,\beta}^{f0}(\mathbf{k})]_j = E_j e^{i\mathbf{k}\rho_\alpha} + e^{i\mathbf{k}\rho_\alpha} \sum_{j'} Q_{jj'}(\mathbf{k}) p_{\beta,j'}^{0f}, \quad (2,17)$$

где

$$E_j = -\frac{4\pi}{\Delta} \frac{k_j}{|\mathbf{k}|} \left( \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} \sum_{\alpha} \mathbf{p}_\alpha^{0f} \right) \quad (2,18)$$

— неаналитическая функция  $\mathbf{k}$ .

Коэффициенты  $Q_{jj'}(\mathbf{k})$  при заданном  $\mathbf{k}$  определяются только структурой решетки (их конкретное выражение, которое нам здесь не потребуется, определяется формулой (30.31) в книге Борна и Хуана Куня [16]; там же подробно изложен метод Эвальда выделения макрополя). Эти коэффициенты при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  стремятся к пределу, не зависящему от направления  $\mathbf{s} = \mathbf{k}/k$ . Из формул (2,16) и (2,17) следует, что величина  $L_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ , а следовательно, и собственные значения матрицы  $\mathcal{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  [см. (1,19)] являются, вообще говоря, неаналитическими функциями  $\mathbf{k}$ .

Если, однако, в выражении для  $L_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  опустить слагаемые, соответствующие первому слагаемому в (2,17), т. е. если в матрице взаимодействия опустить взаимодействие, обусловленное длинноволновым полем, то матрица  $L_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  переходит в другую матрицу, обозначаемую ниже через  $\tilde{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ , которая уже оказывается аналитической функцией  $\mathbf{k}$ . Соответствующие матрице  $\tilde{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  элементарные возбуждения, которые, как и в [12], будем называть механическими

экситонами, обладают значениями энергии  $\tilde{E}_\mu(\mathbf{k})$ , которые, в отличие от энергий кулоновских экситонов, уже являются аналитическими функциями  $\mathbf{k}$ . Это обстоятельство, как будет показано ниже, делает теоретико-групповую классификацию механических экситонов более простой, чем соответствующая классификация кулоновских экситонов.

Это, однако, не единственная причина, которая оправдывает их введение. Так, следует также отметить, что механические экситоны могут быть использованы в качестве состояний нулевого приближения для вычисления тензора диэлектрической проницаемости кристалла (по этому поводу см. §§ 1, 2 гл. IV, а также монографии [12, 16]). Кроме того, как это будет показано ниже, знание состояний механических экситонов и тензора диэлектрической проницаемости кристалла позволяет определить также и значения энергий кулоновских экситонов. Здесь не будут излагаться вычисления тензора диэлектрической проницаемости кристалла с использованием состояний механических экситонов, поскольку соответствующие расчеты подробно проведены в гл. IV книги [12]. Мы лишь воспользуемся результатами этих вычислений.

В соответствии с формулой (12,146), взятой из этой книги, тензор диэлектрической проницаемости кристалла, обусловленный наличием экситонных состояний, при неучете пространственной дисперсии имеет следующий вид:

$$\epsilon_{ij}(\omega) = \delta_{ij} - \frac{8\pi}{\Delta h} \sum_{\mu} \frac{P_{0;0\mu}^i(0) P_{0\mu;0}^j(0) \tilde{\omega}_{\mu}(0)}{\omega^2 - \tilde{\omega}_{\mu}^2(0)}. \quad (2,19)$$

В этом выражении  $\tilde{\omega}_{\mu}(0) = \tilde{E}_{\mu}(0)/h$ , где  $\tilde{E}_{\mu}(0)$  — энергия механического экситона  $\mu$  при  $\mathbf{k} = 0$ ,  $P_{0;0\mu}$  — матричный элемент оператора дипольного момента элементарной ячейки кристалла, построенный на волновых функциях основного состояния кристалла и состояния кристалла, отвечающего наличию в нем механического экситона сорта  $\mu$  при  $\mathbf{k} = 0$ ,  $\Delta$  — объем элементарной ячейки кристалла.

Если общее выражение (2,19) применить к кристаллу, содержащему одну молекулу в элементарной ячейке, причем в молекуле принять во внимание лишь одно возбужденное состояние  $f$ , то для такой упрощенной модели

$$\epsilon_{ij}(\omega) = \delta_{ij} - \frac{8\pi}{\Delta h} \frac{P_{0;0f}^i P_{0f;0}^j \tilde{\omega}_f(0)}{\omega^2 - \tilde{\omega}_f^2(0)}, \quad (2,20)$$

где частота  $\tilde{\omega}_f(0) = \tilde{E}_f(0)/h$  определяется соотношением (2,15), в котором последнее слагаемое опущено, а вектор  $P_{0;0f}$ , очевидно, определяется соотношением

$$P_{0;0f} = p^{0f}. \quad (2,21)$$

Частоты кулоновских экситонов могут быть найдены с помощью тензора диэлектрической проницаемости (см. § 4 гл. III, а также [12], § 2). Именно, если в кристалле для данного направления  $\mathbf{k}$  нет механических экситонов  $\mu$ , у которых вектор  $\mathbf{P}_{0;0\mu}$  был бы перпендикулярен направлению  $\mathbf{k}$ , то частоты кулоновских экситонов для этого  $\mathbf{k}$  могут быть найдены из уравнения\*)

$$\epsilon_{ij}(\omega) s_i s_j = 0. \quad (2,22)$$

Используя это соотношение для простейшей модели кристалла, которой отвечает формула (2,20), находим для энергии кулоновского экситона  $E = \hbar\omega_f$  следующее значение:

$$E^2 = \hbar^2 \tilde{\omega}_f^2(0) + \frac{8\pi}{\Delta} |\mathbf{p}^{0f}|^2 \hbar \tilde{\omega}_f(0) \cos^2 \theta, \quad (2,23)$$

где  $\theta$  — угол, образованный векторами  $\mathbf{p}^{0f}$  и  $\mathbf{s}$ . Извлекая корень квадратный из обеих частей этого равенства и считая малым по сравнению с единицей отношение

$$\frac{4\pi |\mathbf{p}^{0f}|^2 \cos^2 \theta}{\hbar \tilde{\omega}_f(0) \Delta},$$

получаем для энергии кулоновского экситона ранее полученное выражение (2,15).

В действительности реальные молекулы всегда обладают рядом возбужденных состояний. Их наличие приводит к тому, что даже ближайшие молекулы не взаимодействуют друг с другом так же, как в пустоте. Взаимодействие же более далеких молекул ослабляется из-за поляризации среды, которая, впрочем, может быть обусловлена не только вкладом связанных электронов, но и свободных зарядов. Этот эффект ослабления взаимодействия между молекулами зависит, очевидно, от расстояния между ними, что создает определенную трудность при его учете.

Аналогичная ситуация, как известно, возникает и в теории экситонов Ванье — Мотта (см., например, [17], § 4), где взаимодействие между электроном и дыркой на больших расстояниях имеет вид  $-e^2/r\epsilon$ , а на малых  $\simeq -e^2/r$  (ради простоты здесь рассматривается изотропная модель среды).

Если, однако, считать известными частоты механических экситонов и тензор  $\epsilon_{ij}(\omega)$ , то для экситонов этот эффект можно учесть чрезвычайно просто. Действительно, при учете поляризации среды, обусловленной другими возбужденными состояниями молекулы, соотношение (2,20) можно переписать в виде

$$\epsilon_{ij}(\omega) = \epsilon_{ij}^0 - \frac{8\pi}{\Delta \hbar} \frac{P_{0;0f}^i P_{0f;0}^j \omega_f(0)}{\omega^2 - \tilde{\omega}_f^2(0)}, \quad (2,20a)$$

\*) Обратная ситуация рассмотрена в § 4 гл. III.

где  $\epsilon_{ij}^0$  в рассматриваемой области частот  $\omega \simeq \omega_f$  слабо зависит от  $\omega$  и определяется вкладом в  $\epsilon_{ij}(\omega)$  от других резонансов. Поэтому, используя (2,22), вместо выражения (2,15) получаем, что энергия кулоновского экситона определяется соотношением

$$E_f(0) = \tilde{E}_f(0) + \frac{4\pi |\mathbf{p}^{0f}|^2}{\Delta(\epsilon_{ij}^0 s_i s_j)} \cos^2 \theta.$$

Это выражение отличается от (2,15) тем, что в нем величина  $|\mathbf{p}^{0f}|^2$  заменена отношением  $|\mathbf{p}^{0f}|^2/\epsilon_{ij}^0 s_i s_j$  в той части энергии кулоновского экситона, которая обусловлена наличием длинноволнового поля.

Аналогично роль поляризации среды можно учесть и в кристаллах более сложных, содержащих по нескольку молекул в элементарной ячейке. Так, например, если в элементарной ячейке содержатся две молекулы, то в окрестности частоты невырожденного молекулярного терма вместо (2,20а) имеем

$$\epsilon_{ij}(\omega) = \epsilon_{ij}^0 - \frac{8\pi}{\Delta\hbar} \left[ \frac{P_{0;01}^i P_{01;0}^j \tilde{\omega}_1(0)}{\omega^2 - \tilde{\omega}_1^2(0)} + \frac{P_{0;02}^i P_{02;0}^j \tilde{\omega}_2(0)}{\omega^2 - \tilde{\omega}_2^2(0)} \right], \quad (2,20б)$$

где  $\mu = 1, 2$  отвечают состояниям механического экситона, возникающим в окрестности молекулярного терма  $f$ ,  $\tilde{\omega}_{1,2}$  — их частоты, т. е. частоты давидовского расщепления, найденные без учета длинноволнового поля.

Подставляя (2,20б) в (2,22), находим, что значения частот кулоновского экситона  $\omega_{1,2}$  выражаются через частоты механических экситонов следующим образом:

$$\omega_{1,2}^2(\mathbf{s}) = \frac{\tilde{\omega}_1^2(0) + \tilde{\omega}_2^2(0) + a + b}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{[\tilde{\omega}_1^2(0) - \tilde{\omega}_2^2(0) + a - b]^2 + 4ab}, \quad (2,24)$$

где

$$a = \frac{8\pi (\mathbf{s} \mathbf{P}_{0;01})^2}{\Delta\hbar (\epsilon_{ij}^0 s_i s_j)} \tilde{\omega}_1(0), \quad b = \frac{8\pi (\mathbf{s} \mathbf{P}_{0;02})^2}{\Delta\hbar (\epsilon_{ij}^0 s_i s_j)} \tilde{\omega}_2(0). \quad (2,24а)$$

Из соотношений (2,24), в частности, следует, что величина давидовского расщепления для кулоновских экситонов, т. е. величина разности  $\omega_1(\mathbf{s}) - \omega_2(\mathbf{s})$ , определяется теперь соотношением

$$\omega_1(\mathbf{s}) - \omega_2(\mathbf{s}) = \frac{1}{2\omega_f} \sqrt{[\tilde{\omega}_1^2(0) - \tilde{\omega}_2^2(0) + a - b]^2 + 4ab} \quad (2,25)$$

и, следовательно, зависит также от тензора  $\epsilon_{ij}^0$  (при получении (2,25) было использовано то обстоятельство, что

$$\omega_1(\mathbf{s}) + \omega_2(\mathbf{s}) \simeq 2\omega_f,$$

где  $\omega_f$  — частота перехода в изолированной молекуле)

Выше уже говорилось, что необходимость учета поляризации молекул при расчете частот кулоновских экситонов обусловлена наличием у молекул нескольких возбужденных состояний. Поэтому энергия экситона оказывается зависящей не только от характеристик одного молекулярного термина  $f$ , как это получается в элементарной теории, использующей метод Гайтлера — Лондона, но, вообще говоря, определяется всей совокупностью возбужденных состояний молекулы. Это обстоятельство находит свое выражение в том, что, как это было показано выше, частоты кулоновских экситонов могут быть выражены через диэлектрическую проницаемость кристалла, обусловленную вкладом многих резонансов. То обстоятельство, что при расчете частот кулоновских экситонов можно ряд эффектов учесть феноменологически с помощью использования тензора  $\epsilon_{ij}^0$ , является удобным с точки зрения количественного расчета этих частот. Однако при этом следует иметь в виду и то, что наличие многих возбужденных состояний приводит не только к тому, что  $\epsilon_{ij}^0 \neq \delta_{ij}$ , но также сказывается на величине внутреннего поля, определяющего частоты механических экситонов. Поэтому при использовании тензора  $\epsilon_{ij}^0$  необходимо частоты механических экситонов также, строго говоря, вычислять при учете многих молекулярных термов.

В этой связи отметим, что микроскопическая теория кулоновских экситонов при учете нескольких молекулярных термов подробно изложена в гл. II. В ней учтены как эффекты поляризации, так и эффекты внутреннего поля. Отметим также, что если в матрицах взаимодействия, фигурирующих в этой теории, исключить, так же как это было сделано выше, взаимодействие, обусловленное наличием длинноволнового поля, то частоты кулоновских экситонов переходят в частоты механических экситонов, в которых наличие многих молекулярных термов оказывается уже учтенным явно.

### § 3. Применение теории групп для определения поляризации и правил отбора при экситонном поглощении света. Вырождение экситонных термов

Из формулы (2,19) для тензора диэлектрической проницаемости кристалла следует, что при неучете пространственной дисперсии вклад в тензор  $\epsilon_{ij}(\omega)$  вносят только те механические экситоны, для которых отличен от нуля матричный элемент оператора дипольного момента элементарной ячейки кристалла  $P_{0;0\mu}$ .

Оператор дипольного момента всего кристалла определяется, очевидно, соотношением

$$\hat{P}^0 = \sum_{na} \hat{P}_{na}. \quad (3,1)$$

Поэтому, используя формулу (1,4), определяющую вид волновой функции кристалла в основном состоянии, а также формулу (1,8), определяющую при  $\mathbf{k} = 0$  волновую функцию кулоновского экситона с  $\mathbf{k} = 0$  в экситонной зоне  $\mu$ , находим, что

$$\mathbf{P}_{0;0\mu} = \frac{1}{N} \langle \Psi_0 | \mathbf{P}^0 | \Psi_{\mu 0} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha, r} u_{\alpha\mu}^{fr}(0) \mathbf{p}_{\alpha}^{0r}. \quad (3,2)$$

Для механических экситонов формула для  $\mathbf{P}_{0;0\mu}$  также имеет вид (3,2) и только величины  $u_{\alpha\mu}^{(fr)}(0)$  переходят в  $\tilde{u}_{\alpha\mu}^{(fr)}$ , найденные при неучете длинноволнового поля. Поскольку оператор  $\hat{\mathbf{P}}^0$  преобразуется как полярный вектор, а волновая функция  $\Psi_0$  инвариантна относительно всех операций симметрии кристалла, матричный элемент (3,2) отличен от нуля только для таких экситонных состояний, волновые функции которых преобразуются так же, как компоненты полярного вектора. Так, если функция  $\Psi_{\mu 0}$  преобразуется, например, как  $x$ -компонента полярного вектора, вектор  $\mathbf{P}_{0;0\mu}$  будет направлен вдоль оси  $x$ . Таким образом, изучение свойств симметрии волновых функций экситонов позволяет определить поляризацию света, который может вызвать образование того или иного экситона. Так, в рассматриваемом выше случае поглощаться может только свет, поляризованный вдоль оси  $x$ , причем здесь мы, естественно, говорили только о дипольном поглощении света. Однако аналогично может быть рассмотрено и квадрупольное поглощение света в экситонной области спектра (по этому поводу более подробно см. § 8 книги [12]).

Как уже указывалось, энергии механических экситонов при  $\mathbf{k} = 0$  не зависят от направления  $\mathbf{k}$ . Это обстоятельство существенно упрощает теоретико-групповую классификацию состояний механических экситонов и ниже будет использовано.

Впервые метод теории групп для качественного анализа картины спектров экситонного поглощения света в молекулярных кристаллах был использован в работах Давыдова [9—11]. Давыдову удалось для целого ряда кристаллов дать правильное качественное описание различий в спектре поглощения света, которые возникают при агрегации молекул в кристаллы. Наиболее полный обзор этих исследований Давыдова можно найти в книгах [9, 10]. В этих работах для волновых функций сначала определялись коэффициенты  $u_{\alpha\mu}^{fr}(0)$ , а затем с их помощью определялись свойства симметрии соответствующего экситонного состояния.

Уинстон [18] предложил иной путь качественного исследования экситонных состояний с  $\mathbf{k} = 0$ , не требующий предварительного вычисления коэффициентов  $u_{\alpha\mu}(0)$ .

В методе Уинстона используются три группы: группа симметрии молекулы, местная группа и фактор-группа кристалла. Группа симметрии молекулы содержит все операции симметрии, которые переводят

молекулу саму в себя. Местная же группа содержит лишь те из элементов симметрии молекулы, которые оставляют инвариантной не только молекулу, но и кристалл. Ясно, что местная группа является подгруппой группы симметрии молекулы. Обе эти группы являются точечными.

Для того чтобы пояснить определение фактор-группы, напомним, что каждая пространственная группа содержит подгруппу параллельных переносов. Полная пространственная группа получается из этой подгруппы добавлением к ней  $H$  элементов («поворотных» элементов), содержащих повороты или отражения, причем  $H$  равно числу элементов группы соответствующего кристаллического класса. Всякий элемент пространственной группы можно рассматривать как произведение одного из элементов трансляционной группы на один из «поворотных» элементов. Если пространственная группа не содержит существенных винтовых осей и плоскостей скольжения, то совокупность «поворотных» элементов образует точечную группу, а именно группу соответствующего кристаллического класса.

Пусть  $T_m$  — элемент группы трансляций, а  $h_i$  — один из поворотных элементов. Совокупность элементов вида  $h_i T_m$  (где  $m$  — целочисленный вектор решетки, при фиксированном  $i$  пробегающий все возможные значения), обозначаемая ниже через  $H_i$ , называется смежным с  $h_i$  классом по  $T$ . Перебирая все поворотные элементы, можно построить столько классов, сколько элементов симметрии имеется в точечной группе кристаллического класса. Нетрудно показать, что любой элемент пространственной группы всегда содержится только в одном из классов и что эти классы сами, если их рассматривать как новые объекты, а произведение смежных классов рассматривать как смежный класс с элементами, полученными в результате перемножения элементов двух смежных классов, образуют группу. Эта группа как раз и называется фактор-группой пространственной группы кристалла. Можно показать, что она изоморфна точечной группе кристаллического класса (см., например, Приложение II в [12]).

В соответствии с методом Уинстона построим волновые функции

$$\Psi_{\alpha}^f(\mathbf{k}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\mathbf{n}\alpha}} \chi_{\mathbf{n}\alpha}^f. \quad (3,3)$$

Эти функции осуществляют неприводимые представления подгруппы трансляций, поскольку

$$T_m \Psi_{\alpha}^f(\mathbf{k}) = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{m}} \Psi_{\alpha}^f(\mathbf{k}). \quad (3,4)$$

Отсюда следует, что функции  $\Psi_{\alpha}^f(\mathbf{k})$ ,  $\alpha = 1, 2, \dots, \sigma$ , с  $\mathbf{k} = 0$  при действии на них трансляций остаются неизменными. Поэтому любой из элементов смежного класса  $H_i$ , действуя на функцию  $\Psi_{\alpha}^f(0)$ , приводит ее к одному и тому же результату:

$$h_i T_m \Psi_{\alpha}^f(0) = h_i \Psi_{\alpha}^f(0) = \sum_{\beta} u_{\alpha\beta} \Psi_{\beta}^f. \quad (3,5)$$

Рассматривая (3,5) как определение действия на функцию  $\Psi_\alpha^f(0)$  элемента фактор-группы, приходим к выводу, что функции  $\Psi_\alpha^f(0)$ ,  $\alpha = 1, 2, \dots, \sigma$ , осуществляют представление фактор-группы кристалла. Это означает, что экситонные состояния с  $\mathbf{k} = 0$ , волновые функции которых являются правильными линейными комбинациями функций  $\Psi_\alpha^f(0)$ , могут быть классифицированы по неприводимым представлениям фактор-группы кристалла или изоморфной с ней группы кристаллического класса.

Будем сначала считать, что функции  $\varphi_{\alpha}^f$  учитывают симметрию местного поля. Тогда волновые функции  $\chi_{\alpha}^f$  осуществляют, очевидно, неприводимые представления  $\alpha$ -й местной группы. Будем в связи с этим полагать, что индекс  $f$  определяет это неприводимое представление. Пусть  $\chi_{\alpha}^f(R)$  обозначает характер матрицы, соответствующий элементу  $R$  местной группы в  $f$ -м неприводимом представлении, а  $\chi_{\alpha}^i(R)$  — характер матрицы, соответствующий элементу фактор-группы  $R$  в его  $i$ -м неприводимом представлении. Характер приводимого представления фактор-группы, построенного на функциях  $\Psi_\alpha^f(0)$ , соответствующий элементу  $R$ , равен

$$\chi^{\text{ф.г.}}(R) = \sum_{\alpha} \delta_{\alpha}(R) \chi_{\alpha}^f(R), \quad (3,6)$$

где

$$\delta_{\alpha}(R) = \begin{cases} 1, & \text{если } R \text{ принадлежит местной группе } \alpha, \\ 0, & \text{если } R \text{ не принадлежит местной группе } \alpha. \end{cases}$$

Для того чтобы определить, сколько неприводимых представлений номера  $i$  фактор-группы содержится в упомянутом приводимом представлении, достаточно найти число

$$n_i^f = \frac{1}{H} \sum_R \chi_{\alpha}^i(R) \chi^{\text{ф.г.}}(R) = \frac{1}{H} \sum_{R, \alpha} \delta_{\alpha}(R) \chi_{\alpha}^f(R) \chi_{\alpha}^i(R), \quad (3,7)$$

где  $H$  — порядок фактор-группы. Так как местная группа является подгруппой фактор-группы, неприводимое  $i$ -е представление фактор-группы может оказаться приводимым относительно местной. Поэтому каждому  $i$ -му представлению фактор-группы можно сопоставить совокупность чисел  $a_{if}$ , так что

$$\chi_{\alpha}^i(R) = \sum_{f_1} a_{if_1} \chi_{\alpha}^{f_1}(R), \quad (3,8)$$

если  $R$  принадлежит местной группе. Подставляя (3,8) в (3,7), находим

$$n_i^f = \frac{1}{H} \sum_{R, \alpha, f_1} \delta_{\alpha}(R) a_{if_1} \chi_{\alpha}^{f_1}(R) \chi_{\alpha}^f(R). \quad (3,9)$$



В соответствии с нормировкой характеров

$$\sum_R \delta_\alpha(R) \chi_{M.G.}^{*f}(R) \chi_{M.G.}^f(R) = n \delta_{ff},$$

где  $n$  — порядок местной группы. Поскольку, с другой стороны,  $H = n\sigma$ , находим

$$n_i^f = a_{if} = \frac{1}{n} \sum_{R_{M.G.}} \chi_{\Phi.G.}^i(R) \chi_{M.G.}^{*f}(R). \quad (3,10)$$

Соотношение (3,10), установленное Уинстоном, позволяет определить симметрию экситонных состояний, которые возникают в кристалле, если в нем одна из молекул находится в возбужденном состоянии, соответствующем  $f$ -му неприводимому представлению местной группы.

Рассмотрим в качестве примера кристаллы типа нафталина. Фактор-группа  $C_{2h}^5$ , местная группа  $C_i$ . Их характеры приведены в таблицах, помещенных ниже.

Таблица 1

Характеры неприводимых представлений группы  $C_{2h}$ 

$i$	Неприводимое представление	Компоненты полярного вектора	Операции симметрии			
			$E$	$C_2$	$i$	$\sigma$
1	$A_g$	$r_b$	1	1	1	1
2	$A_u$		1	1	-1	-1
3	$B_g$	$r_a, r_c$	1	-1	1	-1
4	$B_u$		1	-1	-1	1

Таблица 2

Характеры неприводимых представлений группы  $C_i$ 

$C_i$	$E$	$i$
$A_g$	1	1
$A_u$	1	-1

Рассмотрим, что происходит в кристалле, например, с состоянием  $f = A_u^{M.G.}$ . Согласно формуле (3,10)

$$n_i^f = \begin{cases} 0, & \text{если } i = A_g; \\ 0, & \text{если } i = B_g; \\ 1, & \text{если } i = A_u; \\ 1, & \text{если } i = B_u. \end{cases}$$

Таким образом, состоянию, соответствующему неприводимому представлению  $A_u$  местной группы, соответствуют два экситонных состояния с симметрией  $A_u$  и  $B_u$ . Согласно таблице 1 переходы в эти состояния разрешены. Переход в состояние  $A_u^{\Phi.G.}$  поляризован вдоль оси  $b$  кристалла, а переход в состояние  $B_u^{\Phi.G.}$  — в плоскости векторов

**а и с.** Молекула нафталина в изолированном состоянии обладает симметрией группы  $D_{2h}$ , которая содержит группу  $C_i$  в качестве своей подгруппы. Сопоставляя таблицу характеров группы  $D_{2h}$  (табл. 3)

Т а б л и ц а 3  
Характеры неприводимых представлений  
группы  $D_{2h}$

	$E$	$C_2^a$	$C_2^b$	$C_2^c$	$i$	$\sigma^a$	$\sigma^b$	$\sigma^c$
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1
$B_{1g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$A_{1u}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
$B_{1u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1

с таблицей характеров группы  $C_i$ , приходим к выводу, что по неприводимому представлению местной группы  $A_u$  преобразуются волновые функции изолированной молекулы, относящиеся к неприводимым представлениям  $A_{1u}$ ,  $B_{1u}$ ,  $A_{2u}$ ,  $B_{2u}$  группы  $D_{2h}$ . Таким образом, в кристалле в окрестности частот, отвечающих переходам в эти молекулярные состояния, возникают давидовские дублеты экситонных состояний, переходы в которые разрешены в дипольном приближении.

Аналогично могут быть рассмотрены кристаллы другой симметрии. В частности, если изолированная молекула обладает вырожденными уровнями (как, например, молекула бензола), то сначала следует выяснить, по каким неприводимым представлениям местной группы преобразуются волновые функции этого вырожденного молекулярного термина (может случиться, что в местной группе это вырождение снимается), а затем уже использовать формулу (3,10), которая позволит определить симметрию экситонных состояний, соответствующих любому из найденных неприводимых представлений местной группы.

В заключение отметим, что волновые функции кулоновских экситонов ( $\mu, \mathbf{k}$ ) даже при  $\mathbf{k} = 0$ , вообще говоря, не преобразуются в соответствии с каким-либо неприводимым представлением фактор-группы. Это обстоятельство связано с тем, что под влиянием элементов фактор-группы происходит также изменение направления волнового вектора экситона, характеризующего его волновую функцию. Однако энергия кулоновского экситона ( $\mu, \mathbf{k}$ ) даже при  $\mathbf{k} = 0$  зависит, вообще говоря, от направления  $\mathbf{s} = \mathbf{k}/k$ . Поэтому волновая функция с другим направлением вектора  $\mathbf{s}$  отвечает, вообще говоря, другому

значению энергии кулоновского экситона. Иная картина имеет место для механических экситонов, для которых энергия при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  не зависит от направления  $\mathbf{s}$ . Поэтому при классификации состояний механических экситонов направление  $\mathbf{s} = \mathbf{k}/k$  при  $k \rightarrow 0$  несущественно, и эта классификация оказывается совершенно аналогичной классификации возбужденных состояний атомов и молекул.

Что же касается кулоновских экситонов, то их волновые функции оказывается возможным классифицировать по неприводимым представлениям не фактор-группы кристалла, а группы симметрии волнового вектора, т. е. подгруппы пространственной группы кристалла, содержащей лишь те элементы симметрии, которые оставляют этот вектор неизменным (или переводят в ему эквивалентный, т. е. отличающийся на целочисленный вектор обратной решетки).

Хотя в работе Уинстона это обстоятельство и не подчеркивалось, ясно, что его формула (3,10) фактически справедлива именно для механических экситонов. Правильные линейные комбинации функций  $\Psi_{\alpha}^f(0)$  преобразуются по неприводимым представлениям фактор-группы кристалла, поэтому нахождение соответствующих коэффициентов, определяющих эти правильные линейные комбинации, как это было отмечено Уинстоном [18], может быть осуществлено с помощью методов теории групп\*), поскольку оно фактически сводится к разложению приводимого представления, построенного на функциях  $\Psi_{\alpha}^f(0)$ ,  $\alpha = 1, 2, \dots, \sigma$ , на неприводимые (по этому поводу см. [19], § 26). Однако соответствующие коэффициенты  $\tilde{u}_{\alpha\mu}(0)$ , в силу сказанного выше, — это коэффициенты, определяющие при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  независимо от направления  $\mathbf{s}$  волновые функции не кулоновских, а механических экситонов. Коэффициенты  $\tilde{u}_{\alpha\mu}(0)$ , найденные указанным выше образом, равны коэффициентам  $u_{\alpha\mu}(0)$ , определяющим волновые функции кулоновских экситонов, лишь при частном выборе направления  $\mathbf{k}$ , а именно в том случае, когда группа волнового вектора  $\mathbf{k}$  при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  совпадает с группой кристаллического класса.

Использование теории групп позволяет выяснить также важный вопрос о вырождении экситонных состояний. Это вырождение может быть обусловлено инвариантностью гамильтониана кристалла относительно элементов его пространственной группы (в этом случае его иногда называют «принудительным»; см. [19], § 40) либо же, как это было показано Херрингом [21], может быть следствием инвариантности кристалла относительно операции обращения времени.

Рассмотрим сначала вопрос о возможности возникновения «принудительного» вырождения. С этой целью допустим, что экситонный терм  $E_{\mu}(\mathbf{k})$  при  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$  является вырожденным, т. е. ему отвечают  $p$

\*) В этой связи см. также работу [20].

состояний экситона с волновым вектором  $\mathbf{k}_0$ , а именно  $\Psi_{\mathbf{k}_0, l}$ , где  $l = 1, 2, \dots, p$  — индекс, определяющий номер соприкасающейся зоны. Можно показать (см. [19], § 30), что совокупность функций  $\Psi_{\mathbf{k}_0, l}$  инвариантна относительно элементов группы волнового вектора  $G_{\mathbf{k}_0}$ . Следовательно, эти функции преобразуются по одному из ее неприводимых представлений, размерность которого равна  $p$ . Поэтому, если группа  $G_{\mathbf{k}_0}$  имеет только одномерные представления, то в силу сказанного нет оснований ожидать, что при  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$  будет иметь место вырождение зон. Наоборот, если группа  $G_{\mathbf{k}_0}$  не имеет одномерных представлений, то при  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$  обязательно будет иметь место вырождение, т. е. каждая экситонная зона при  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$  будет соприкасаться с одной или несколькими соседними экситонными зонами.

Если группа волнового вектора  $G_{\mathbf{k}_0}$  не содержит существенных винтовых осей и плоскостей скольжения, то совокупность «поворотных» элементов, определяющих группу волнового вектора, образует точечную группу  $\hat{G}_{\mathbf{k}_0}$ , являющуюся подгруппой кристаллического класса. В этом случае каждому неприводимому представлению группы волнового вектора соответствует неприводимое представление группы  $\hat{G}_{\mathbf{k}_0}$  той же размерности, так что для анализа вопроса о «принудительном» вырождении в этом случае достаточно рассмотреть неприводимые представления группы  $\hat{G}_{\mathbf{k}_0}$ . Можно показать (см. [19], § 30), что такое соответствие имеет место всегда для волновых векторов  $\mathbf{k}_0$ , лежащих внутри зоны Бриллюэна. Для этих  $\mathbf{k}_0$  оно имеет место и в общем случае, если только под  $\hat{G}_{\mathbf{k}_0}$  понимать точечную группу, в которую превращается указанная выше совокупность «поворотных» элементов, если в ней не делать различия между существенными винтовыми осями и плоскостями скольжения и несущественными (т. е. если у «поворотных» элементов не принимать во внимание сопутствующие поворотам и отражениям трансляции на нецелочисленные векторы решетки).

Проиллюстрируем сказанное на примере кристаллов типа кристалла нафталина. Кристалл нафталина имеет пространственную группу  $C_{2h}^5$ . Точечная группа  $C_{2h}$  (см. табл. 1) имеет только одномерные представления. Поскольку любая подгруппа группы  $C_{2h}$  также может иметь только одномерные представления, ясно, что в кристаллах типа кристалла нафталина «принудительное» вырождение экситонных состояний внутри зоны Бриллюэна невозможно.

В качестве второго примера рассмотрим кристаллы типа кристалла кварца. Кристалл кварца имеет пространственную группу  $D_3$ . Точечная группа  $D_3$  имеет среди своих неприводимых представлений представление, размерность которого равна двум. Поэтому, если волновой вектор  $\mathbf{k}_0$  направлен вдоль оси третьего порядка, когда точечная группа  $\hat{G}_{\mathbf{k}_0}$  совпадает с точечной группой  $D_3$ , возможно, вообще говоря, двукратное вырождение экситонных термов.

Для исследования возможности принудительного вырождения на поверхности зоны Бриллюэна необходимо рассмотрение нагруженных представлений группы  $\hat{G}_{\mathbf{k}_0}$ , которые сводятся к обычным, что и было использовано выше, если волновой вектор  $\mathbf{k}_0$  лежит внутри зоны Бриллюэна или если группа волнового вектора не содержит существенных винтовых осей или плоскостей скольжения. Свойства нагруженных представлений, а также метод их нахождения описаны, например, в монографии Любарского [19]. Там же показано, что каждому неприводимому представлению группы волнового вектора соответствует неприводимое нагруженное представление той же размерности группы  $\hat{G}_{\mathbf{k}_0}$ .

Как уже указывалось выше, существует еще одна причина, приводящая в некоторых случаях к вырождению экситонных уровней и непосредственно вытекающая из структуры уравнения Шредингера. Действительно, в силу самосопряженности оператора Гамильтона волновым функциям  $\Psi_{\mathbf{k}_0\mu l}^*$  ( $l = 1, 2, \dots, p$ ), где звездочка означает знак комплексного сопряжения, так же как и функциям  $\Psi_{\mathbf{k}_0\mu l}$  ( $l = 1, 2, \dots, p$ ) отвечает значение энергии  $E_\mu(\mathbf{k}_0)$ . Однако функции  $\Psi_{\mathbf{k}_0\mu l}^*$  преобразуются по неприводимому представлению подгруппы трансляций, которому отвечает волновой вектор  $-\mathbf{k}_0$ . Поэтому, если векторы  $\mathbf{k}_0$  и  $-\mathbf{k}_0$  эквивалентны, то  $E_\mu(\mathbf{k}_0) = E_\mu(-\mathbf{k}_0)$  и в точке  $\mathbf{k}_0$  будет иметь место соприкосновение не  $p$  экситонных зон, а  $2p$ , если только линейная оболочка функций  $\Psi_{\mathbf{k}_0\mu l}$  ( $\mathbf{k}_0, \mu$  фиксированы,  $l = 1, 2, \dots, p$ ) не совпадает с линейной оболочкой функций  $\Psi_{\mathbf{k}_0\mu l}^*$ . Совпадение этих линейных оболочек не осуществляется, если неприводимое представление  $(\mathbf{k}_0, \mu)$  группы волнового вектора  $\mathbf{k}_0$ , порождаемое функциями  $\Psi_{\mathbf{k}_0\mu l}$ ,  $l = 1, 2, \dots, p$ , не является вещественным\*).

Мы не будем здесь приводить соотношений, позволяющих ответить на вопрос о вещественности представления  $(\mathbf{k}_0, \mu)$ , поскольку эти соотношения подробно обсуждаются как в работе Херринга [21], так и в специальных обзорах по теории групп (см., например, [19], § 30, а также [22]). Отметим лишь один из результатов, полученных Херрингом, в соответствии с которым энергетические зоны для квазичастиц при неучете их спина\*\*) должны попарно соприкасаться для волновых векторов, оканчивающихся на поверхности зоны Бриллюэна, перпендикулярной винтовой оси второго порядка обратной решетки (если таковая имеется).

\*) Представление называется вещественным, если в отвечающем ему линейном пространстве функций можно так выбрать базис, чтобы матрицы всех операторов в этом представлении были вещественными.

\*\*) Для триплетных экситонов этот вопрос обсуждался в работе Стернлихта и Мак-Коннела [24].

Применительно, например, к кристаллу нафталина, в пространственной группе которого имеется винтовая ось второго порядка, этот результат означает, что вырождение экситонных зон имеет место в пространстве волновых векторов вдоль плоскостей, ограничивающих зону Бриллюэна, перпендикулярных винтовой оси симметрии обратной решетки кристалла нафталина.

Хотя для экситонов существующие экспериментальные методы пока не позволяют проверить этот вывод теории, он важен, поскольку позволяет оценить нижний предел для возможной суммы ширины экситонных зон давидовского расщепления в нафталине \*). Действительно, наличие смыкания зон позволяет сделать вывод о том, что сумма ширины указанных зон не меньше, чем величина давидовского расщепления термов при  $\mathbf{k} = 0$ , которая может быть измерена экспериментально по спектрам поглощения и которая в нафталине равна примерно  $150 \text{ см}^{-1}$  (см., например, [23]).

Знание ширины экситонных зон важно при анализе межмолекулярных взаимодействий в кристалле, содержащем возбужденную молекулу, для оценки эффективной массы экситона, а также в теории формы линий экситонного поглощения и ряде других вопросов теории экситонов. Поэтому следует иметь в виду, что приведенный выше способ оценки суммы ширины экситонных зон давидовского расщепления оправдан, если волновой вектор  $\mathbf{k}$  является хорошим квантовым числом во всей зоне Бриллюэна. В противном случае, который может возникнуть, например, из-за сильного экситон-фононного взаимодействия, ширина энергетической зоны экситонных состояний, которые можно характеризовать заданием волнового вектора (такие экситоны иногда называют «когерентными»), может быть, вообще говоря, уменьшена. При этом наряду с когерентными экситонами могут возникнуть и состояния иного рода, для которых трансляционная симметрия кристалла уже не играет существенной роли и которые подобны, например, возбуждениям в молекулярной жидкости. Вопрос этот, однако, еще совершенно не изучен.

#### § 4. Теория триплетных экситонов

В предыдущих параграфах этой главы неявно предполагалось, что при возбуждении молекулы не происходит изменения ее спина. Поскольку для большинства молекул спин в основном состоянии равен нулю, это допущение оправдано, если речь идет о синглетных экситонах, т. е. таких экситонах, которые образуются при переходе молекулы кристалла в одно из ее возбужденных синглетных состояний.

---

\*) Аналогично, разумеется, могут быть рассмотрены и кристаллы иной структуры.

В то же время следует иметь в виду, что для большинства ароматических молекулярных кристаллов, таких, например, как нафталин, нижайшее электронное молекулярное возбужденное состояние является триплетным. Это обстоятельство приводит к появлению у триплетных экситонов ряда особенностей, что в последние годы широко используется при их изучении.

Отметим, прежде всего, что, поскольку синглет-триплетные переходы в молекуле запрещены по спину, время жизни триплетных возбуждений в кристаллах оказывается на много порядков большим, чем время жизни синглетных возбуждений. Это обстоятельство существенно повышает роль триплетных экситонов при переносе энергии электронного возбуждения в кристалле (по этому поводу см. гл. IX), а также облегчает создание в кристаллах достаточно высоких концентраций экситонов, при наличии которых становится возможным экспериментальное наблюдение процессов их взаимодействия друг с другом (см., например, [26]). Теория триплетных экситонов была построена главным образом в работах Мак-Коннела и его сотрудников (см. [24—28]), которые затем использовали свои результаты для анализа спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) ряда кристаллов при наличии в них триплетных возбуждений.

Как было показано в [24], особенность теории триплетных экситонов состоит в том, что в ней при нахождении волновых функций и энергий экситонов первое приближение теории возмущений, которое обычно используется в элементарной теории синглетных френкелевских экситонов (см., например, § 1), должно быть несколько улучшено. Последнее связано с тем, что, как показал Меррифилд [29], матричные элементы переноса триплетного возбуждения от одной молекулы кристалла к другой, построенные на антисимметризованных волновых функциях кристалла, в котором одна из молекул находится в возбужденном триплетном состоянии, а все остальные — в основном, могут быть сведены к двухэлектронным обменным интегралам между орбитами, принадлежащими различным молекулам. Эти интегралы весьма малы, что говорит о необходимости при вычислении матричных элементов переноса триплетного возбуждения учесть также возможность межмолекулярного переноса через промежуточные состояния.

В качестве таких состояний в [24] используются состояния кристалла, в котором одна из молекул ионизирована, а в зоне проводимости имеется один электрон (на возможную роль этих состояний в теории фотопроводимости молекулярных кристаллов было указано Лайенсом [30]). Учет промежуточных состояний становится необходимым, если речь идет, например, о втором приближении теории возмущений для вырожденного терма. Согласно [31], § 39, правильные линейные комбинации состояний кристалла, содержащего одну молекулу в триплетном состоянии, а все остальные — в основном, могут быть в этом приближении найдены, если в секулярном уравнении

использовать следующий эффективный гамильтониан:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_{\text{па, м}\beta} R_{\text{па, м}\beta} \chi_{\text{па}}^f \chi_{\text{м}\beta}^f; \quad (4,1)$$

$$R_{\text{па, м}\beta} = - \sum_{\text{kq}} (E_{\text{kq}} - E^0)^{-1} V_{\text{kq, м}\beta} V_{\text{па, kq}},$$

$$V_{\text{kq, па}} = \langle \psi_{\text{kq}} | \hat{H}_0 | \chi_{\text{па}}^f \rangle,$$

где  $\psi_{\text{kq}}$  — волновая функция кристалла с электроном в зоне проводимости ( $\mathbf{k}$  — волновой вектор электрона,  $q$  — номер зоны),  $\chi_{\text{па}}^f$  — волновая функция кристалла, в котором молекула  $\text{па}$  находится в возбужденном триплетном состоянии  $f$ , а все остальные молекулы кристалла — в основном. В (4,1) оператор  $\hat{H}_0$  определен соотношением (1,2).

Ясно, что роль ионизированных состояний особенно велика, если для ближайших соседей выполняется неравенство\*)

$$|R_{\text{па, м}\beta}| > |(\hat{H}_0)_{\text{па, м}\beta}|.$$

Если не учитывать взаимодействия, зависящие от спинов электронов, уровень молекулы в триплетном состоянии оказывается трижды вырожденным по проекции спина молекулы ( $M=0, \pm 1$ ). В этом случае каждому значению  $M$  отвечает  $\sigma$  экситонных зон ( $\sigma$  — число молекул в элементарной ячейке), причем соответствующие волновые функции имеют следующий вид:

$$\Psi_{\mu\mathbf{k}}^M = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\text{па}} u_{\alpha\mu}^M(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\text{па}}} \chi_{\text{па}}^{fM}. \quad (4,2)$$

В (4,2) коэффициенты  $u_{\alpha\mu}^M$ , так же как и в теории синглетных экситонов, удовлетворяют системе уравнений (1,18), с тем лишь отличием, что для триплетных экситонов

$$L_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\text{м}} \langle \chi_{\text{па}}^{fM} | \hat{H} | \chi_{\text{м}\beta}^{fM} \rangle e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{\text{па}} - \mathbf{r}_{\text{м}\beta})}. \quad (4,3)$$

Отметим, однако, что в кристаллах, состоящих из ароматических молекул, к которым как раз и применялась теория, развитая в [24], возбужденные триплетные состояния не являются трижды вырожденными даже при отсутствии внешнего магнитного поля. Под влиянием дипольного спин-спинового взаимодействия между электронами происходит полное или частичное, в зависимости от симметрии молекулы

\*) В работе [38] было показано, что ионизированные состояния и обменное взаимодействие в ширину зоны триплетных экситонов вносят вклады одного порядка. При учете ионизированных состояний в антрацене и нафталине давидовское расщепление, в частности, возрастает на 50%.



и волновой функции возбужденного состояния, снятие вырождения. Для полуфеноменологического описания этого расщепления обычно используется так называемый спин-гамильтониан (см., например, [32]):

$$\hat{H}_s = D \left( \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right) + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2), \quad (4.4)$$

где  $\hat{S}_x$ ,  $\hat{S}_y$ ,  $\hat{S}_z$  — операторы компонент спина молекулы, а  $D$  и  $E$  — константы спин-спинового взаимодействия, которые определяют расщепление триплетного терма. Сопоставляя это расщепление, например, с данными по ЭПР при  $\mathcal{H} \rightarrow 0$ , где  $\mathcal{H}$  — напряженность магнитного поля, можно определить значения констант  $D$  и  $E$ . В случае, например, молекулы нафталина, в соответствии с результатами работы Хатчисона и Мангума [32],

$$D = \pm 0,1006 \text{ см}^{-1}, \quad E = \mp 0,0138 \text{ см}^{-1}.$$

Поскольку, как это следует, например, из расчетов [37], даже для триплетных экситонов энергия резонансного взаимодействия в молекулярных кристаллах, по-видимому, всегда велика по сравнению с  $D$  и  $E$ , учет спин-спинового взаимодействия может быть проведен в первом приближении, если в качестве состояний нулевого приближения использовать функции (4,2), найденные выше без учета этого взаимодействия.

Соответствующие расчеты экситонных зон триплетных экситонов при учете спин-спинового взаимодействия для ряда молекулярных кристаллов, выполненные в работе [24], показали, что резонансное взаимодействие, присущее кристаллу, может существенно изменить вид спектров ЭПР при агрегации молекул в кристалл. Интересный эффект, связанный с учетом роли резонансного взаимодействия, предсказывает теория [24] для кристалла нафталина. Дело в том, что в спектре ЭПР молекул нафталина, образующих твердый раствор замещения в кристалле дюрора, было обнаружено четыре линии [32]. Кристалл дюрора по своей структуре подобен кристаллу нафталина и, как и кристалл нафталина, содержит две молекулы в элементарной ячейке. Поэтому в кристалле дюрора молекула нафталина может иметь две ориентации. Каждая из этих ориентаций приводит в спектре ЭПР, вообще говоря, к появлению двух линий\*), и только в том случае, когда направление магнитного поля инвариантно относительно операций симметрии кристалла дюрора, четыре линии ЭПР сливаются в две.

В то же время для кристалла нафталина, где молекулы также могут иметь две различные ориентации независимо от направления

\*) При полном снятии вырождения две линии ЭПР отвечают переходам между состояниями триплетта, для которых выполняется условие  $\Delta M = \pm 1$ . Только эти переходы являются разрешенными при достаточно интенсивных магнитных полях. Отметим, однако, что, как показано в [33], в некоторых случаях возможно также наблюдение переходов, для которых  $\Delta M = \pm 2$ .

магнитного поля, спектр ЭПР должен содержать, согласно Стернлихту и Мак-Коннелу [24], только две линии, так как из-за резонансного взаимодействия наличие в кристалле двух неэквивалентных положений молекулы нафталина в элементарной ячейке не должно сказываться.

Другая особенность спектра ЭПР триплетных экситонов, на которую обратили внимание Дейген и Пекар [34], а также Стернлихт и Мак-Коннел [24], связана со сверхтонкой структурой, обусловленной взаимодействием электронов возбужденной молекулы с магнитными моментами ядер кристалла. Согласно [24], вследствие движения триплетного экситона в его спектре ЭПР должна отсутствовать сверхтонкая структура. В частности, в работе Дейгена и Пекара [34] было показано, что в экситонах (а также в поляронах) в первом приближении равна нулю поправка к энергии, определяемая сверхтонким взаимодействием. Следовательно, в этом приближении должна быть равна нулю определяемая сверхтонким взаимодействием ширина линии ЭПР и поэтому соответствующая сверхтонкая структура должна отсутствовать. Поскольку в локальных центрах сверхтонкое взаимодействие во многих случаях является доминирующим фактором, определяющим и ширину, и сверхтонкую структуру линий ЭПР (см., например, [32]), изучение ширины и сверхтонкой структуры линий ЭПР можно, вообще говоря, использовать для того, чтобы экспериментально отличить экситоны от возбужденных локальных центров.

В настоящее время все эти выводы широко используются для интерпретации многочисленных экспериментальных результатов, полученных при радиоспектроскопическом изучении органических кристаллов, содержащих триплетные возбуждения. Более подробно об этих исследованиях см. в работах Мак-Коннела и его сотрудников [24—28] и в обзоре Гречишкина и Айбиндера [35]. Укажем также на недавно выполненную работу [36], специально посвященную изучению спектров ЭПР кристалла нафталина, содержащего примесь дейтерированного нафталина. В этой работе на основе данных о ширине линий ЭПР была проведена оценка частоты перескока триплетного возбуждения от молекулы к молекуле внутри элементарной ячейки кристалла нафталина и на основе этой оценки был вычислен коэффициент диффузии триплетных экситонов  $D = 5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Эта величина  $D$  согласуется с данными других авторов (более подробно о диффузии триплетных экситонов см. § 8 гл. IX).

---

## ТЕОРИЯ ЭКСИТОНОВ МАЛОГО РАДИУСА В ПРЕДСТАВЛЕНИИ ВТОРИЧНОГО КВАНТОВАНИЯ

### § 1. Оператор энергии кристалла с неподвижными молекулами в представлении вторичного квантования

В гл. I была рассмотрена элементарная теория экситонных состояний кристалла, базирующаяся на использовании теории возмущений в форме, предложенной Гайтлером и Лондоном. Такое приближение мы будем далее называть гайтлер-лондоновским приближением. Как известно, исследование систем, состоящих из большого числа одинаковых взаимодействующих подсистем (атомы, молекулы, частицы и т. д.), более удобно производить в представлении вторичного квантования. В этой главе будут исследованы экситонные состояния методом вторичного квантования, который позволяет получить результаты, изложенные в гл. I, простым путем и исследовать более высокие приближения теории ([1, 2], см. также [3, 9]). В частности, ниже будет учтено смешивание молекулярных конфигураций, которое возникает в кристалле под влиянием межмолекулярного взаимодействия. Кроме того, будут учтены при расчете энергий экситонов Френкеля такие состояния кристаллов, в которых в возбужденном состоянии находится не одна (как в гайтлер-лондоновском приближении), а несколько молекул кристалла \*).

В представлении Шредингера оператор энергии кристалла с неподвижными молекулами согласно соотношению (1,2) гл. I имеет вид

$$\hat{H} = \sum_n \hat{H}_n + \frac{1}{2} \sum'_{n, m} \hat{V}_{nm}, \quad (1,1)$$

где  $n \equiv \{\mathbf{n}, \alpha\}$ ,  $m \equiv \{\mathbf{m}, \beta\}$ ;  $\mathbf{n}, \mathbf{m}$  — векторы решетки; штрих у суммы указывает, что в сумме нет членов с  $\mathbf{n}\alpha \equiv \mathbf{m}\beta$ .

---

\* ) В более ранней работе Фано [4] (см. также [5]) это представление использовалось для рассмотрения экситон-фотонного взаимодействия. При этом, однако, энергии экситонов предполагались известными.

Переход к представлению вторичного квантования осуществляется выбором некоторой полной системы функций, характеризующих состояния отдельной подсистемы. В качестве таких функций в нашем случае можно выбрать собственные функции \*)  $\varphi_n^f$  операторов свободных молекул  $\hat{H}_n$ , соответствующие собственным значениям  $\epsilon_f$ .

В представлении вторичного квантования состояние кристалла характеризуется числами заполнения  $N_{nf}$ , которые указывают, в каком состоянии  $f$  находится молекула номера  $n$ .

Каждая молекула может находиться только в одном стационарном состоянии. Поэтому числа заполнения  $N_{nf}$  удовлетворяют условию

$$\sum_f N_{nf} = 1. \quad (1,2)$$

Следствием (1,2) является также условие

$$\sum_{n,f} N_{nf} = \sigma N, \quad (1,2a)$$

где  $\sigma N$  — общее число молекул в кристалле.

Волновая функция, изображающая различные состояния кристалла, в представлении вторичного квантования является функцией чисел заполнения и обозначается

$$| \dots N_{nf} \dots \rangle. \quad (1,3)$$

Все операторы в представлении вторичного квантования действуют на функции от чисел заполнения. Оператор числа состояний обозначим символом  $\hat{N}_{nf}$ . В представлении чисел заполнения этот оператор диагонален, т. е.

$$\hat{N}_{nf} | \dots N_{nf} \dots \rangle = N_{nf} | \dots N_{nf} \dots \rangle. \quad (1,4)$$

Собственные значения  $N_{nf}$  равны только 0 и 1. Эрмитовый оператор числа состояний  $\hat{N}_{nf}$  можно выразить через два неэрмитовых оператора  $b_{nf}^+$  и  $b_{nf}$  с помощью соотношения

$$\hat{N}_{nf} = b_{nf}^+ b_{nf}. \quad (1,5)$$

Если учесть, что  $\hat{N}_{nf}$  равно либо нулю, либо единице, то  $N_{nf} = (N_{nf})^2$ , и для выполнения (1,4) достаточно, чтобы операторы  $b_{nf}^+$  и  $b_{nf}$

\*) Так же как и в гл. I, функции  $\varphi_n^f$  предполагаем удовлетворяющими условию ортонормировки:  $(\varphi_n^f, \varphi_m^{f'}) = \delta_{nm} \delta_{ff'}$ . В некоторых случаях (см., например, [29]) учет неортогональности при  $n \neq m$  становится актуальным. В этом случае вместо волновых функций отдельных молекул можно использовать их линейные комбинации, уже удовлетворяющие требованию ортогонализации.

удовлетворяли следующим свойствам:

$$\begin{aligned} b_{nf}^+ | \dots N_{nf} \dots \rangle &= (1 - N_{nf}) | \dots (1 + N_{nf}) \dots \rangle, \\ b_{nf} | \dots N_{nf} \dots \rangle &= N_{nf} | \dots (1 - N_{nf}) \dots \rangle. \end{aligned} \quad (1,6)$$

Соотношения (1,6) позволяют назвать  $b_{nf}^+$  оператором рождения состояния  $nf$ , а  $b_{nf}$  — оператором уничтожения того же состояния. С помощью (1,6) можно установить операторные перестановочные соотношения:

$$\begin{aligned} b_{nf} b_{nf}^+ + b_{nf}^+ b_{nf} &= 1, \\ b_{nf} b_{nf} &= b_{nf}^+ b_{nf}^+ = 0. \end{aligned} \quad (1,7)$$

Операторы  $b_{nf}$  и  $b_{nf}^+$ , относящиеся к разным значениям  $n$  или  $f$ , действуют на разные переменные волновой функции (1,3), поэтому естественно, что они должны коммутировать.

Если ввести операторные функции

$$\begin{aligned} \hat{\Psi}(\dots \xi_n \dots) &= \sum_{nf} b_{nf} \varphi_n^f(\xi_n), \\ \hat{\Psi}^+(\dots \xi_n \dots) &= \sum_{nf} b_{nf}^+ \varphi_n^{*f}(\xi_n), \end{aligned} \quad (1,8)$$

то легко установить правила перехода от операторов шредингеровского представления к операторам в представлении вторичного квантования. Так, например, оператор полного числа молекул в кристалле равен

$$\hat{N} = \int \hat{\Psi}^+(\dots \xi_n \dots) \hat{\Psi}(\dots \xi_n \dots) d\xi = \sum_{nf} b_{nf}^+ b_{nf}. \quad (1,9)$$

Оператор энергии кристалла без учета взаимодействия между молекулами получается с помощью преобразования

$$\begin{aligned} \sum_n \hat{H}_n(\xi_n) &\rightarrow \hat{H}_0, \\ \hat{H}_0 &\equiv \int \hat{\Psi}^+(\dots \xi_n \dots) \sum_n \hat{H}_n(\xi_n) \hat{\Psi}(\dots \xi_n \dots) d\xi = \sum_{nf} b_{nf}^+ b_{nf} \varepsilon_f. \end{aligned} \quad (1,10)$$

Любой оператор, изображаемый в представлении Шредингера суммой операторов  $\hat{V}_n(\xi_n)$ , каждый из которых действует только на внутренние переменные одной молекулы, преобразуется по правилу

$$\begin{aligned} \sum_n \hat{V}_n(\xi_n) &\rightarrow \hat{V} \equiv \int \hat{\Psi}^+(\dots \xi_n \dots) \sum_n \hat{V}_n(\xi_n) \hat{\Psi}(\dots \xi_n \dots) d\xi = \\ &= \sum_{n, f, g} b_{ng}^+ b_{ng} \langle g | \hat{V}_n | f \rangle, \end{aligned} \quad (1,11)$$

где

$$\langle g | \hat{V}_n | f \rangle \equiv \int \Phi_n^* \hat{V}_n(\xi_n) \Phi_n^f d\xi_n. \quad (1.11a)$$

Любой оператор, изображаемый в представлении Шредингера суммой операторов  $\hat{U}_{nm}(\xi_n, \xi_m)$ , каждый из которых действует только на внутренние переменные двух молекул, преобразуется по правилу

$$\sum_{n, m} \hat{U}_{nm} \rightarrow \hat{U} \equiv \int \hat{\Psi}^+(\dots \xi \dots) \hat{\Psi}^+(\dots \xi' \dots) \sum_{n, m} \hat{U}_{nm} \hat{\Psi}(\dots \xi' \dots) \times \\ \times \hat{\Psi}(\dots \xi \dots) d\xi' d\xi = \sum_{nmfjg'f'} b_{nf}^+ b_{mg}^+ b_{mg} b_{nf} \langle f' g' | \hat{U}_{nm} | g f \rangle, \quad (1.12)$$

где

$$\langle f' g' | \hat{U}_{nm} | f g \rangle \equiv \int \Phi_n^{*f'}(\xi_n) \Phi_m^{*g'}(\xi_m) \hat{U}_{nm} \Phi_m^g(\xi_m) \Phi_n^f(\xi_n) d\xi_n d\xi_m.$$

Используя (1,10) и (1,12), преобразуем оператор энергии (1,1) кристалла с закрепленными молекулами к представлению вторичного квантования:

$$\hat{H} = \sum \varepsilon_f b_{nf}^+ b_{nf} + \frac{1}{2} \sum' b_{nf}^+ b_{mg}^+ b_{mg} b_{nf} \langle f' g' | \hat{V}_{nm} | f g \rangle, \quad (1.13)$$

где  $f'$ ,  $f$ ,  $g'$ ,  $g$  — квантовые числа, характеризующие все стационарные состояния молекул. Суммирование в первой сумме (1,13) производится по всем значениям  $n$  и  $f$ . Во второй сумме производится суммирование по всем значениям  $n$ ,  $m$ ,  $f$ ,  $f'$ ,  $g$  и  $g'$  при  $n \neq m$ .

## § 2. Экситонные состояния при учете только одного возбужденного уровня молекулы.

### Переход к приближению Гайтлера — Лондона

Рассмотрим здесь лишь нижайшие возбужденные состояния кристалла, в которых молекулы еще остаются нейтральными. Иногда при вычислении энергии и свойств соответствующих экситонных состояний кристалла достаточно учесть только одно возбужденное состояние молекулы. В этом случае в суммах по  $g$  и  $f$  оператора энергии (1,13) следует сохранить только члены при значениях  $f$  и  $g$ , равных 0 и  $f$ .

Молекулярные функции  $\Phi^0$  и  $\Phi^f$  всегда можно выбрать действительными. В этом случае матричные элементы, входящие в оператор (1,13), будут действительными и симметричными. Рассмотрим сначала такие состояния кристалла, которые соответствуют возбуждению только одной молекулы в кристалле. В связи с этим в операторе (1,13) следует учесть только:

1) взаимодействие между молекулами, находящимися в основном состоянии; такие взаимодействия характеризуются матричными элементами вида  $\langle 00 | \hat{V}_{nm} | 00 \rangle$ ;

2) взаимодействия возбужденной молекулы с невозбужденными; такие взаимодействия характеризуются матричными элементами вида  $\langle 0f | \hat{V}_{nm} | 0f \rangle$ ;

3) матричные элементы вида  $\langle 0f | \hat{V}_{nm} | f0 \rangle \equiv M_{nm}^f$ , характеризующие передачу возбуждения от одной молекулы к другой, и равные им (с точностью до не учитываемых здесь эффектов обмена электронами между молекулами) матричные элементы

$$\langle 00 | \hat{V}_{nm} | ff \rangle = \langle ff | \hat{V}_{nm} | 00 \rangle \simeq M_{nm}^f.$$

Если учесть, что согласно (1,2) в нашем случае имеет место равенство

$$\hat{N}_{n0} = 1 - \hat{N}_{nf},$$

то оператор энергии (1,13) при учете только линейных членов относительно операторов чисел заполнения сводится к виду

$$\hat{H} = \mathcal{E}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3, \quad (2,1)$$

где

$$\mathcal{E}_0 = N\sigma\epsilon_0 + \frac{1}{2} \sum'_{n,m} \langle 00 | \hat{V}_{nm} | 00 \rangle$$

— постоянное слагаемое;

$$\hat{H}_1 = \sum_n (\Delta\epsilon_f + \mathcal{D}_f) \hat{N}_{nf}, \quad \Delta\epsilon_f = \epsilon_f - \epsilon_0 \quad (2,2)$$

— энергия возбуждения изолированной молекулы;

$$\mathcal{D}_f = \sum_m \{ \langle 0f | \hat{V}_{nm} | 0f \rangle - \langle 00 | \hat{V}_{nm} | 00 \rangle \} \quad (2,3)$$

— разность энергии взаимодействия возбужденной и невозбужденной молекулы со всеми остальными молекулами кристалла;

$$\hat{H}_2 = \sum'_{n,m} M_{nm}^f b_{n0}^+ b_{mf}^+ b_{m0} b_{nf}, \quad (2,4)$$

$$\hat{H}_3 = \frac{1}{2} \sum'_{n,m} M_{nm}^f \{ b_{n0}^+ b_{m0}^+ b_{mf} b_{nf} + b_{nf}^+ b_{mf}^+ b_{m0} b_{n0} \}. \quad (2,5)$$

Для дальнейшего удобно ввести новые операторы с помощью равенств

$$P_{nf} = b_{n0}^+ b_{nf}, \quad P_{nf}^+ = b_{nf}^+ b_{n0}. \quad (2,6)$$

Из (2,6) следует, что оператор  $P_{nf}$  уничтожает возбуждение  $f$ , а оператор  $P_{nf}^+$  рождает возбуждение  $f$  на молекуле  $n$ . С помощью (2,6) и (1,5) при учете равенства  $\hat{N}_{nf}\hat{N}_{n0} = 0$  находим

$$\begin{aligned} P_{nf}^+ P_{nf} &= \hat{N}_{nf} (1 - \hat{N}_{n0}) = \hat{N}_{nf}, \\ P_{nf} P_{nf}^+ &= \hat{N}_{n0} = 1 - \hat{N}_{nf}. \end{aligned} \quad (2,7)$$

Операторные равенства (2,7) позволяют написать перестановочные соотношения

$$P_{nf} P_{nf}^+ + P_{nf}^+ P_{nf} = 1 \quad (2,7a)$$

или

$$P_{nf} P_{nf}^+ - P_{nf}^+ P_{nf} = 1 - 2\hat{N}_{nf}. \quad (2,7b)$$

При обычных плотностях электромагнитного излучения внутри кристалла возбуждается только малая часть молекул, т. е. выполняются неравенства

$$\langle N_{nf} \rangle \ll 1. \quad (2,8)$$

В этих случаях можно считать, что операторы (2,6) приближенно удовлетворяют обычным перестановочным соотношениям для бозонов\*), т. е.

$$P_{nf} \equiv B_{nf}, \quad P_{nf}^+ \equiv B_{nf}^+, \quad B_{n'f'} B_{nf}^+ - B_{nf}^+ B_{n'f'} = \delta_{nn'} \delta_{ff'}, \quad (2,9)$$

а все другие комбинации операторов  $B_{nf}$  коммутируют.

Учитывая (2,7), преобразуем (2,2) к виду

$$\hat{H}_1 = \sum_n (\Delta \varepsilon_f + \mathcal{D}_f) B_{nf}^+ B_{nf}. \quad (2,10)$$

Таким же образом преобразуются операторы (2,4) и (2,5):

$$\hat{H}_2 = \sum_{n,m} M_{nm}^f B_{mf}^+ B_{nf}, \quad (2,11)$$

$$\hat{H}_3 = \frac{1}{2} \sum_{n,m} M_{nm}^f (B_{mf}^+ B_{nf}^+ + B_{mf} B_{nf}). \quad (2,12)$$

Оператор  $\hat{H}_2$  является суммой операторов, отвечающих переносу возбуждения с одной молекулы на другую. Оператор  $\hat{H}_3$  учитывает рождение и уничтожение возбуждения, распределенного одновременно на двух молекулах кристалла.

\*) Строгий переход от операторов  $P_{nf}$ ,  $P_{nf}^+$  к операторам Бозе  $B_{nf}$ ,  $B_{nf}^+$  изложен в гл. X.



Рассмотрим вначале (2,1) без оператора  $\hat{H}_3$ . Такое приближение соответствует приближению Гайтлера — Лондона. В этом приближении оператор энергии возбуждения

$$\Delta\hat{H} \equiv \hat{H} - \mathcal{E}_0 = \sum_n (\Delta\varepsilon_f + \mathcal{D}_f) B_{nf}^+ B_{nf} + \sum'_{n,m} M_{nm}^f B_{mf}^+ B_{nf}. \quad (2,13)$$

Исследуем собственные значения  $\Delta\hat{H}$  отдельно для кристаллов с одной молекулой в элементарной ячейке и в общем случае.

*Кристаллы с одной молекулой в элементарной ячейке*

Для кристаллов с одной молекулой в элементарной ячейке индексы  $n$  и  $m$  заменяются векторами решетки  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$ . Диагонализация оператора энергии возбуждения

$$\Delta\hat{H} = \sum_n (\Delta\varepsilon_f + \mathcal{D}_f) B_{nf}^+ B_{nf} + \sum'_{n,m} M_{nm}^f B_{mf}^+ B_{nf} \quad (2,14)$$

осуществляется переходом от операторов  $B_{nf}$  к новым операторам  $B_f(\mathbf{k})$  с помощью унитарного преобразования

$$B_{nf} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} B_f(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}), \quad (2,15)$$

где  $\mathbf{k}$  — волновой вектор, определяемый равенствами (1,16) гл. I. Подставляя (2,15) в (2,9), мы убедимся, что операторы  $B_f(\mathbf{k})$  удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$B_{f'}(\mathbf{k}') B_f^+(\mathbf{k}) - B_f^+(\mathbf{k}) B_{f'}(\mathbf{k}') = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{ff'}. \quad (2,16)$$

Следовательно, операторы  $B_f^+(\mathbf{k})$  являются бозе-операторами рождения состояний, характеризующихся квантовыми числами  $f$  и волновыми векторами  $\mathbf{k}$ . Операторы  $B_f(\mathbf{k})$  уничтожают те же состояния.

Подставляя (2,15) в (2,14), имеем

$$\Delta\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}} \{\Delta\varepsilon_f + \mathcal{D}_f + L_f(\mathbf{k})\} B_f^+(\mathbf{k}) B_f(\mathbf{k}), \quad (2,17)$$

где

$$L_f(\mathbf{k}) \equiv \sum'_{m} M_{nm}^f \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{n} - \mathbf{m})].$$

Оператор (2,17) диагонален относительно операторов  $\hat{N}_f(\mathbf{k}) = B_f^+(\mathbf{k}) B_f(\mathbf{k})$  чисел заполнения экситонных состояний  $\mathbf{k}f$ . Поэтому его собственными функциями будут

$$|\dots N_f(\mathbf{k}) \dots\rangle,$$

где квантовые числа  $N_f(\mathbf{k}) = 0, 1, \dots$  указывают число экситонных возбуждений определенного типа. Состояние кристалла с одним

экситонным возбуждением  $\mathbf{k}f$  определяется набором квантовых чисел  $N_{f'}(\mathbf{k}') = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{ff'}$ . Этому состоянию согласно (2,17) соответствует энергия возбуждения

$$E_f(\mathbf{k}) = \Delta \epsilon_f + \mathcal{D}_f + L^f(\mathbf{k}). \quad (2,17a)$$

Полученный результат совпадает с (1,12) гл. I.

### *Кристалл с несколькими молекулами в элементарной ячейке*

Если кристалл содержит  $\sigma$  молекул в элементарной ячейке, то индексы  $n$  и  $m$  в (2,13) определяются выражениями

$$n \equiv (\mathbf{n}, \alpha), \quad m \equiv (\mathbf{m}, \beta),$$

где  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  — векторы, характеризующие положение элементарной ячейки;  $\alpha$  и  $\beta$  — числа  $1, 2, \dots, \sigma$ , характеризующие положение и ориентацию молекул в элементарной ячейке.

Диагонализация оператора (2,13) может быть произведена в два этапа. Вначале производим каноническое преобразование

$$B_{nf} = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} A_{af}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{n\alpha}), \quad (2,18)$$

где  $A_{af}(\mathbf{k})$  — новые операторы, удовлетворяющие перестановочным соотношениям

$$A_{\alpha'f'}(\mathbf{k}') A_{\alpha f}^+(\mathbf{k}) - A_{\alpha f}^+(\mathbf{k}) A_{\alpha'f'}(\mathbf{k}') = \delta_{ff'} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \quad (2,19)$$

Подставляя (2,18) в (2,13), находим новое выражение оператора энергии возбуждения:

$$\Delta \hat{H} = \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{k}} (\Delta \epsilon_f + \mathcal{D}_f) A_{\alpha f}^+(\mathbf{k}) A_{\alpha f}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{k}, \alpha, \beta} L_{\alpha\beta}^f(\mathbf{k}) A_{\beta f}^+(\mathbf{k}) A_{\alpha f}(\mathbf{k}), \quad (2,20)$$

где

$$L_{\alpha\beta}^f(\mathbf{k}) \equiv \sum_{\mathbf{m}} M_{n\alpha, m\beta}^f \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{n\alpha} - \mathbf{r}_{m\beta})]. \quad (2,21)$$

Для упрощения записи введем краткое обозначение:

$$\mathcal{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = (\Delta \epsilon_f + \mathcal{D}_f) \delta_{\alpha\beta} + L_{\alpha\beta}^f(\mathbf{k}). \quad (2,22)$$

Поскольку мы рассматриваем только одно  $f$ -е возбужденное состояние, то индекс  $f$  далее будем опускать. В новых обозначениях оператор (2,20) имеет вид

$$\Delta \hat{H} = \sum_{\mathbf{k}, \alpha, \beta} \mathcal{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) A_{\beta}^+(\mathbf{k}) A_{\alpha}(\mathbf{k}). \quad (2,23)$$

Диагонализация оператора (2,23) осуществляется с помощью канонического преобразования \*)

$$A_{\alpha}(\mathbf{k}) = \sum_{\mu=1}^{\sigma} u_{\alpha\mu}(\mathbf{k}) B_{\mu}(\mathbf{k}) \quad (2,24)$$

при условиях

$$\sum_{\mu} u_{\alpha\mu}^* u_{\beta\mu} = \delta_{\alpha\beta}, \quad \sum_{\alpha} u_{\alpha\mu}^* u_{\alpha\nu} = \delta_{\mu\nu}. \quad (2,25)$$

Подставляя (2,24) в (2,19), мы убедимся, что новые операторы удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$B_{\mu}(\mathbf{k}) B_{\nu}^+(\mathbf{k}') - B_{\nu}^+(\mathbf{k}') B_{\mu}(\mathbf{k}) = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\mu\nu}. \quad (2,26)$$

Поскольку каноническое преобразование (2,24) диагонализует оператор энергии (2,23), то должно выполняться равенство

$$\begin{aligned} \Delta \hat{H} &= \sum_{\mathbf{k}, \alpha, \beta, \mu, \nu} u_{\alpha\nu}(\mathbf{k}) \mathcal{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) u_{\beta\mu}^*(\mathbf{k}) B_{\mu}^+(\mathbf{k}) B_{\nu}(\mathbf{k}) = \\ &= \sum_{\mu\mathbf{k}} E_{\mu}(\mathbf{k}) B_{\mu}^+(\mathbf{k}) B_{\mu}(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (2,27)$$

Равенство (2,27) выполняется, если коэффициенты  $u_{\alpha\mu}$  удовлетворяют системе уравнений

$$\sum_{\beta} \mathcal{L}_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) u_{\beta\mu}(\mathbf{k}) = E_{\mu}(\mathbf{k}) u_{\alpha\mu}(\mathbf{k}). \quad (2,28)$$

Полученная система уравнений совпадает с системой уравнений (1,18) гл. I.

Из (2,28) следует, что каждому фиксированному значению волнового вектора  $\mathbf{k}$  в кристалле соответствует  $\sigma$  экситонных состояний, различающихся значениями  $\mu$ . Волновая функция

$$| \dots N_{\mu}(\mathbf{k}) \dots \rangle,$$

где  $N_{\mu}(\mathbf{k})$  — число возбужденных состояний типа  $\mu$ ,  $\mathbf{k}$ , является собственной функцией оператора (2,27) и оператора числа состояний

$$\hat{N}_{\mu}(\mathbf{k}) = B_{\mu}^+(\mathbf{k}) B_{\mu}(\mathbf{k}).$$

Величина

$$E_{\mu}(\mathbf{k}) = \sum_{\beta, \alpha} u_{\alpha\mu}^*(\mathbf{k}) \mathcal{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) u_{\beta\mu}(\mathbf{k}) \quad (2,29)$$

определяет энергию каждого экситона  $\mu\mathbf{k}$ . Волновая функция возбужденного состояния с одним экситоном  $\mu\mathbf{k}$  в представлении вторичного квантования получается из функции основного состояния по правилу

$$| 1_{\mu}(\mathbf{k}) \rangle = B_{\mu}^+(\mathbf{k}) | 0 \rangle. \quad (2,30)$$

\*) См. Приложение.

Волновой функции основного состояния  $|0\rangle$  в координатном представлении [см. (1,4) гл. I] соответствует функция  $\Psi_0^0 = \prod_{n\alpha} \varphi_{n\alpha}^0$ . Преобразуем функцию (2,30) к координатному представлению. Из (2,24) и (2,18) следует

$$B_\mu^+(\mathbf{k}) = \sum_{\alpha} u_{\alpha\mu}^*(\mathbf{k}) A_{\alpha}^+(\mathbf{k}),$$

$$A_{\alpha}^+(\mathbf{k}) = N^{-1/2} \sum_n e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{n\alpha}} B_{n\alpha}^+.$$

Учитывая далее (2,6), можно написать

$$B_\mu^+(\mathbf{k}) = N^{-1/2} \sum_{n,\alpha} u_{\alpha\mu}^*(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{n\alpha}} b_{n\alpha, f}^+ b_{n\alpha, 0}. \quad (2,31)$$

Следовательно, функция экситонного возбуждения в координатном представлении имеет вид

$$\begin{aligned} \Psi_\mu^f(\mathbf{k}) &= N^{-1/2} \sum_{n,\alpha} u_{\alpha\mu}^* e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{n\alpha}} b_{n\alpha, f} b_{n\alpha, 0} \Psi_0 = \\ &= N^{-1/2} \sum_{n,\alpha} u_{\alpha\mu}^* e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{n\alpha}} \varphi_{n\alpha}^f \prod_{m\beta} \varphi_{m\beta}^0, \quad m\beta \neq n\alpha. \end{aligned}$$

Полученный результат совпадает с найденным ранее выражением (1,8) гл. I.

### § 3. Экситонные состояния (при учете только одного возбужденного уровня молекулы) без использования приближения Гайтлера — Лондона

В предыдущем параграфе была найдена энергия возбуждения кристалла в приближении Гайтлера — Лондона, т. е. без учета оператора  $\hat{H}_3$  в операторе энергии кристалла (2,1). Вычислим теперь энергию кристалла, не прибегая к такому упрощению [1].

С помощью (2,6) оператор (2,1) можно записать в виде (фиксированный индекс  $f$  явно не выписываем)

$$\Delta \hat{H} = \sum_u (\Delta \epsilon + \mathcal{D}) B_n^+ B_n + \sum_{n,m} M_{nm} \left( B_m^+ B_n + \frac{1}{2} B_m^+ B_n^+ + \frac{1}{2} B_m B_n \right). \quad (3,1)$$

Диагонализация оператора (3,1) осуществляется переходом с помощью унитарного преобразования\*)

$$B_n \equiv B_{n\alpha} = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}, \mu} \left\{ u_{\alpha\mu}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{n\alpha}} B_\mu(\mathbf{k}) + v_{\alpha\mu}^*(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_{n\alpha}} B_\mu^+(\mathbf{k}) \right\} \quad (3,2)$$

\*) О приведении квадратичной формы бозе-операторов к диагональному виду см. Приложение.

к новым бозе-операторам  $B_\mu(\mathbf{k})$ , удовлетворяющим перестановочным соотношениям (2,26). Преобразование (3,2) является унитарным при выполнении условий

$$\begin{aligned} \sum_{\mu} \{u_{\alpha\mu}^*(\mathbf{k}) u_{\beta\mu}^*(\mathbf{k}) - v_{\beta\mu}^*(\mathbf{k}) v_{\alpha\mu}(\mathbf{k})\} &= \delta_{\alpha\beta}, \\ \sum_{\mathbf{k}} \exp \{i\mathbf{k}(\mathbf{m} - \mathbf{n})\} &= N\delta_{\mathbf{m}\mathbf{n}}. \end{aligned} \quad (3,3)$$

Подставляя (3,2) в (3,1), мы убедимся, что этот оператор преобразуется к диагональному виду:

$$\Delta\hat{H} = - \sum_{\mathbf{k}, \mu, \alpha} E_\mu(\mathbf{k}) v_{\alpha\mu}(\mathbf{k}) v_{\alpha\mu}^*(\mathbf{k}) + \sum_{\mu, \mathbf{k}} E_\mu(\mathbf{k}) B_\mu^+(\mathbf{k}) B_\mu(\mathbf{k}), \quad (3,3a)$$

если коэффициенты  $u_{\alpha\mu}$  и  $v_{\alpha\mu}$  унитарного преобразования (3,2) удовлетворяют системе уравнений

$$[\Delta\varepsilon + \mathcal{D} - E_\mu(\mathbf{k})] u_{\alpha\mu}(\mathbf{k}) + \sum_{\beta} L_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) [u_{\beta\mu}(\mathbf{k}) + v_{\beta\mu}(\mathbf{k})] = 0, \quad (3,4a)$$

$$[\Delta\varepsilon + \mathcal{D} + E_\mu(\mathbf{k})] v_{\alpha\mu}(\mathbf{k}) + \sum_{\beta} L_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) [u_{\beta\mu}(\mathbf{k}) + v_{\beta\mu}(\mathbf{k})] = 0, \quad (3,4b)$$

где  $L_{\alpha\beta}$  определено соотношением (2,21).

Если отсчитывать энергию возбуждения кристалла от состояния «вакуума»  $|0\rangle$ , т. е. состояния, в котором нет экситонов, то оператор энергии возбуждения принимает вид

$$\Delta\hat{H} = \sum_{\mu, \mathbf{k}} E_\mu(\mathbf{k}) B_\mu^+(\mathbf{k}) B_\mu(\mathbf{k}). \quad (3,5)$$

Состояние с одним экситоном типа  $\mu\mathbf{k}$  имеет, следовательно, энергию  $E_\mu(\mathbf{k})$ , которая может быть вычислена путем решения системы уравнений (3,4) при условиях (3,3). Функция  $E_\mu(\mathbf{k})$  характеризует энергетический спектр экситонов, т. е. зависимость энергии экситона в каждой зоне  $\mu$  от квазиимпульса экситона  $\hbar\mathbf{k}$ .

В простейшем случае, когда в элементарной ячейке кристалла содержится одна молекула, имеется только одна экситонная зона ( $\alpha = \beta = \mu = 1$ ) и система уравнений (3,3) и (3,4) принимает вид

$$\begin{aligned} u^2 - v^2 &= 1, \\ [\Delta\varepsilon + \mathcal{D} - E(\mathbf{k})] u + L(\mathbf{k}) [u + v] &= 0, \\ [\Delta\varepsilon + \mathcal{D} + E(\mathbf{k})] v + L(\mathbf{k}) [u + v] &= 0. \end{aligned} \quad (3,6)$$

Решая эту систему уравнений, находим

$$\begin{aligned} E(\mathbf{k}) &= \{(\Delta\varepsilon + \mathcal{D} + L(\mathbf{k}))^2 - L^2(\mathbf{k})\}^{1/2}, \\ [\Delta\varepsilon + \mathcal{D} + E(\mathbf{k})] v &= [\Delta\varepsilon + \mathcal{D} - E(\mathbf{k})] u. \end{aligned} \quad (3,7)$$

Если

$$L(\mathbf{k}) \ll \Delta\varepsilon + \mathcal{D}, \quad (3,8)$$

то (3,7) можно заменить приближенными выражениями

$$E(\mathbf{k}) \simeq \Delta\varepsilon + \mathcal{D} + L(\mathbf{k}) - \frac{1}{2} L^2(\mathbf{k}) (\Delta\varepsilon + \mathcal{D})^{-1} \simeq \Delta\varepsilon + \mathcal{D} + L(\mathbf{k}), \quad (3,9)$$

$$v \simeq \frac{L(\mathbf{k}) u}{2(\Delta\varepsilon + \mathcal{D}) + L(\mathbf{k})} \simeq 0, \quad u \simeq 1.$$

Решения (3,9) совпадают с найденными в гайтлер-лондоновском приближении значениями (2,17а). Таким образом, выполнение неравенства (3,8) является условием применимости гайтлер-лондоновского приближения. В молекулярных кристаллах для возбуждений  $f$ , соответствующих первым электронным возбуждениям свободных молекул, величина  $|L(\mathbf{k})|$  редко превышает  $10^3 \text{ см}^{-1}$ , тогда как значение  $\Delta\varepsilon + \mathcal{D} \sim 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому неравенство (3,8) хорошо выполняется и можно проводить расчеты для указанных состояний  $f$  в гайтлер-лондоновском приближении. В некоторых молекулярных кристаллах (например, в антрацене) вторым электронным возбуждениям молекул соответствуют значения  $|L^f(\mathbf{k})| \sim 10^4 \text{ см}^{-1}$ . В этих случаях поправки к гайтлер-лондоновскому приближению могут быть весьма значительными (см. ниже § 9).

Для получения общего выражения поправок к гайтлер-лондоновскому приближению при наличии в кристалле нескольких молекул в элементарной ячейке преобразуем уравнения (3,4) к виду

$$v_{\alpha\mu}(\mathbf{k}) = \frac{\Delta\varepsilon + \mathcal{D} - E_{\mu}(\mathbf{k})}{\Delta\varepsilon + \mathcal{D} + E_{\mu}(\mathbf{k})} u_{\alpha\mu}(\mathbf{k}), \quad (3,10)$$

$$[E_{\mu}(\mathbf{k}) - \Delta\varepsilon - \mathcal{D}] u_{\alpha\mu} = 2 \left( 1 + \frac{E_{\mu}(\mathbf{k})}{\Delta\varepsilon + \mathcal{D}} \right)^{-1} \sum_{\beta} L_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) u_{\beta\mu}(\mathbf{k}).$$

Гайтлер-лондоновское приближение получится из (3,10), если в правые части этих уравнений подставить значение  $E_{\mu}^0(\mathbf{k}) = \Delta\varepsilon + \mathcal{D}$ . Тогда

$$v_{\alpha\mu}^{\Gamma-1}(\mathbf{k}) = 0, \quad (3,11)$$

$$\sum_{\beta} \{ [E_{\mu}^{\Gamma-1}(\mathbf{k}) - \Delta\varepsilon - \mathcal{D}] \delta_{\alpha\beta} - L_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \} u_{\beta\mu}^{\Gamma-1}(\mathbf{k}) = 0. \quad (3,12)$$

Учитывая (3,11), из (3,3) получим в гайтлер-лондоновском приближении

$$\sum_{\mu}^* u_{\alpha\mu}^{\Gamma-1}(\mathbf{k}) u_{\beta\mu}^{\Gamma-1}(\mathbf{k}) = \delta_{\alpha\beta}. \quad (3,13)$$

Уравнения (3,12) и (3,13) совпадают, как и следовало ожидать, соответственно с уравнениями (2,28) и (2,25), определяющими энергию

и волновые функции в гайтлер-лондоновском приближении. Для получения энергии экситонов в следующем приближении достаточно заметить, что величины

$$u_{\alpha\mu}(\mathbf{k}), \quad \alpha = 1, 2, \dots, \sigma \quad \text{и} \quad u_{\alpha\mu}^{\Gamma-L}(\mathbf{k}), \quad \alpha = 1, 2, \dots, \sigma$$

являются собственными векторами одной и той же матрицы, а именно матрицы  $L_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  [ср. (3,10) и (3,12)]. Поэтому можно считать, что они различаются лишь нормировкой. Отвечающие им собственные значения должны совпадать. Следовательно,

$$E_{\mu}^{\Gamma-L}(\mathbf{k}) - \Delta\varepsilon - \mathcal{D} = \frac{E_{\mu}^2(\mathbf{k}) - (\Delta\varepsilon + \mathcal{D})^2}{2(\Delta\varepsilon + \mathcal{D})} \quad (3,14)$$

или

$$E_{\mu}(\mathbf{k}) = \{(\Delta\varepsilon + \mathcal{D}) [2E_{\mu}^{\Gamma-L}(\mathbf{k}) - (\Delta\varepsilon + \mathcal{D})]\}^{\frac{1}{2}}. \quad (3,15)$$

Равенство (3,15) позволяет вычислить уточненное значение энергии экситонов, если известно решение  $E_{\mu}^{\Gamma-L}(\mathbf{k})$  в гайтлер-лондоновском приближении.

В дальнейшем нам потребуется соотношение между величинами  $u_{\alpha\mu}(\mathbf{k})$  и  $u_{\alpha\mu}^{\Gamma-L}(\mathbf{k})$ . Эти величины для всех  $\alpha$  при фиксированном  $\mu$  отличаются друг от друга одним и тем же множителем, который может быть найден в результате сопоставления условий нормировки для  $u_{\alpha\mu}(\mathbf{k})$  и  $u_{\alpha\mu}^{\Gamma-L}(\mathbf{k})$ . Используя условие (3,3) и первое из соотношений (3,10), находим, что условие нормировки для  $u_{\alpha\mu}(\mathbf{k})$  имеет вид

$$\sum_{\mu} \left[ 1 - \left( \frac{\Delta\varepsilon + \mathcal{D} - E_{\mu}(\mathbf{k})}{\Delta\varepsilon + \mathcal{D} + E_{\mu}(\mathbf{k})} \right)^2 \right] u_{\alpha\mu}^*(\mathbf{k}) u_{\beta\mu}(\mathbf{k}) = 1. \quad (3,16)$$

Сравнивая теперь (3,16) и (3,13), приходим к выводу, что

$$u_{\alpha\mu}^{\Gamma-L}(\mathbf{k}) = 2 \frac{\sqrt{E_{\mu}(\mathbf{k}) (\Delta\varepsilon + \mathcal{D})}}{\Delta\varepsilon + \mathcal{D} + E_{\mu}(\mathbf{k})} u_{\alpha\mu}(\mathbf{k}). \quad (3,17)$$

#### § 4. Экситонные состояния при учете нескольких молекулярных уровней (смешивание молекулярных конфигураций)

В предыдущих параграфах исследовались экситонные состояния кристалла в предположении, что в их образовании участвуют только два стационарных состояния молекулы: основное (0) и возбужденное ( $f$ ). Такое приближение оправдывается, если возбужденный уровень находится достаточно далеко от остальных возбужденных уровней молекулы. Если имеется группа близких уровней, то в образовании экситонного возбуждения примут некоторое участие все такие уровни («смешивание» молекулярных термов). Теоретическое исследование

такого случая было проведено Крейгом [6, 7] в гайтлер-лондоновском приближении и автором [2] в представлении вторичного квантования. Ниже мы будем пользоваться представлением вторичного квантования, в рамках которого были получены результаты, уточняющие результаты Крейга [6, 7] \*).

Если сохранить в (1,13) только матричные элементы типа

$$\langle 00 | \hat{V}_{nm} | 00 \rangle, \quad \langle 0g | \hat{V}_{nm} | 0f \rangle$$

и

$$M_{nm}^{gf} = \langle 0g | \hat{V}_{nm} | f0 \rangle = \langle 0f | \hat{V}_{nm} | g0 \rangle, \quad (4,1)$$

где  $f$  и  $g$  нумеруют возбужденные состояния молекул, то, учитывая условие нормировки

$$\sum_f \hat{N}_{nf} + \hat{N}_{n0} = 1,$$

получим

$$\hat{H} = \mathcal{E}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3, \quad (4,2)$$

где

$$\mathcal{E}_0 = N\epsilon_0 + \frac{1}{2} \sum'_{n,m} \langle 00 | \hat{V}_{nm} | 00 \rangle$$

— постоянное слагаемое;

$$\hat{H}_1 = \sum_{n,f} (\Delta\epsilon_f + \mathcal{D}_f) \hat{N}_{nf},$$

$$\hat{H}_2 = \frac{1}{2} \sum'_{n,m,f,g} M_{nm}^{fg} \{ b_{n0}^+ b_{mg}^+ b_{m0} b_{nf} + b_{n0} b_{mf} b_{m0}^+ b_{ng}^+ \}, \quad (4,2a)$$

$$\hat{H}_3 = \frac{1}{2} \sum'_{n,m,f,g} M_{nm}^{fg} (b_{n0}^+ b_{mg} b_{m0}^+ b_{nf} + b_{n0} b_{mg}^+ b_{m0} b_{nf}^+).$$

Переходя с помощью (2,6) и (2,9) к операторам  $B_{nf}$ , преобразуем оператор энергии (4,2) к виду

$$\Delta\hat{H} = \hat{H} - \mathcal{E}_0 = \sum_{nf} (\Delta\epsilon_f + \mathcal{D}_f) B_{nf}^+ B_{nf} + \frac{1}{2} \sum'_{n,m,g,f} M_{nm}^{fg} (B_{mg}^+ + B_{mg}) (B_{nf}^+ + B_{nf}). \quad (4,3)$$

Если в (4,2) пренебречь оператором  $H_3$ , т. е. перейти к гайтлер-лондоновскому приближению, то

$$\Delta\hat{H} = \sum_{nf} (\Delta\epsilon_f + \mathcal{D}_f) B_{nf}^+ B_{nf} + \sum'_{n,m,g,f} M_{nm}^{fg} B_{mg}^+ B_{nf}. \quad (4,4)$$

\*) Использование метода временных функций Грина для анализа спектра элементарных возбуждений в молекулярных кристаллах, проведенное Мавроянисом [10], приводит к результатам, идентичным с изложенными в этом и предыдущем параграфах.



При этом  $f$  и  $g$  пробегают значения  $1, 2, \dots, l$ , где  $l$  — число учитываемых возбужденных состояний молекулы.

Диагонализацию оператора (4,4) можно осуществить в два этапа. Вначале проведем каноническое преобразование (2,18). Тогда получим

$$\Delta \hat{H} = \sum_{\mathbf{k}, \alpha, g, \beta, f} \mathcal{L}_{\alpha\beta}^{fg}(\mathbf{k}) A_{\beta g}^+(\mathbf{k}) A_{\alpha f}(\mathbf{k}), \quad (4,5)$$

где

$$\mathcal{L}_{\alpha\beta}^{fg}(\mathbf{k}) \equiv (\Delta \varepsilon_f + \mathcal{D}_f) \delta_{\alpha\beta} \delta_{fg} + L_{\alpha\beta}^{fg}(\mathbf{k}), \quad (4,6)$$

$$L_{\alpha\beta}^{fg}(\mathbf{k}) \equiv \sum_{\mathbf{m}} M_{\alpha\beta}^{fg} \exp \{i\mathbf{k}(\mathbf{n} - \mathbf{m})\}. \quad (4,7)$$

Дальнейшая диагонализация оператора (4,5) осуществляется каноническим преобразованием

$$A_{\alpha f}(\mathbf{k}) = \sum_{\mu, g} u_{\alpha f, \mu}^*(g)(\mathbf{k}) B_{\mu}(\mathbf{k}) \quad (4,8)$$

к новым операторам  $B_{\mu}(\mathbf{k})$ , удовлетворяющим перестановочным соотношениям

$$B_{\mu}(\mathbf{k}) B_{\nu}^+(\mathbf{k}') - B_{\nu}^+(\mathbf{k}') B_{\mu}(\mathbf{k}) = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\mu\nu}.$$

При этом матричные элементы матрицы преобразования  $u$  удовлетворяют системе уравнений

$$\sum_{\beta, g} \mathcal{L}_{\beta\alpha}^{gf}(\mathbf{k}) u_{\beta, g, \mu}(\mathbf{k}) = E_{\mu}(\mathbf{k}) u_{\alpha f, \mu}(\mathbf{k}), \quad (4,9)$$

где индексы  $\alpha, \beta$  пробегают значения  $1, 2, \dots, \sigma$ , а индексы  $f, g$  пробегают значения  $1, 2, \dots, l$ .

Решая систему  $\sigma l$  уравнений (4,9) при фиксированном значении  $\mathbf{k}$ , мы определим  $\sigma l$  корней  $E_{\mu}(\mathbf{k})$  и соответствующие им коэффициенты  $u_{\alpha f, \mu}(\mathbf{k})$ .

### Одна молекула в элементарной ячейке

В частном случае, когда в элементарной ячейке кристалла имеется одна молекула, уравнения (4,9) упрощаются:

$$\sum_g \mathcal{L}^{fg}(\mathbf{k}) u_{g, \mu}(\mathbf{k}) = E_{\mu}(\mathbf{k}) u_{f, \mu}(\mathbf{k}), \quad (4,10)$$

где

$$\mathcal{L}^{fg}(\mathbf{k}) = (\Delta \varepsilon_f + \mathcal{D}_f) \delta_{fg} + L^{fg}(\mathbf{k}),$$

$$L^{fg}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{m}} M_{\mathbf{nm}}^{fg} \exp \{i\mathbf{k}(\mathbf{n} - \mathbf{m})\}.$$

При этом давидовское расщепление отсутствует, а при наличии вырожденных молекулярных термов возникает лишь расщепление, аналогичное расщеплению по Бете (см. § 1 гл. I).

Если существенное значение имеют только два возбужденных состояния, то величину  $E_\mu(\mathbf{k})$  можно записать в явном виде:

$$E_\mu(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \{A_1 + A_2 + (-1)^\mu [(A_1 - A_2)^2 + |L^{12}(\mathbf{k})|^2]^{1/2}\}, \quad (4,11)$$

где

$$A_s \equiv \Delta\varepsilon_s + \mathcal{D}_s + L^{ss}(\mathbf{k}), \quad \mu, s = 1, 2.$$

Коэффициенты  $u_{f\mu}$  при этом определяются с точностью до нормировки равенствами

$$u_{1\mu}(\mathbf{k}) = \frac{2L^{12}(\mathbf{k}) u_{2\mu}(\mathbf{k})}{A_2 - A_1 - (-1)^\mu \sqrt{(A_1 - A_2)^2 + |L^{12}(\mathbf{k})|^2}}. \quad (4,12)$$

Волновые функции возбужденных состояний кристалла в координатном представлении в этом случае имеют вид

$$\Psi_\mu(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{nf} u_{f\mu}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} \varphi_n^f \prod_{m \neq n} \varphi_m^0.$$

Учитывая (4,11) и (4,12), можно убедиться, что вклад второго возбужденного внутримолекулярного состояния в энергию экситонов, близкую к энергии первого внутримолекулярного возбуждения, имеет существенное значение только при выполнении неравенства

$$(A_2 - A_1)^2 \leq |L^{12}(\mathbf{k})|^2. \quad (4,13)$$

### *Несколько молекул в элементарной ячейке*

Роль смешивания молекулярных состояний может быть особенно существенной, если в элементарной ячейке кристалла содержится несколько молекул. При этом наиболее актуальным оказывается учет смешивания для экситонных зон, которым отвечают малые значения величины давидовского расщепления.

Качественно это обстоятельство обусловлено тем, что даже если каждый из экситонных термов при учете смешивания смещается мало, соответствующие малые разности энергий (т. е. величины расщепления) могут, вообще говоря, измениться при этом значительно. Кроме того, учет смешивания сказывается на распределении интенсивностей переходов, отвечающих отдельным компонентам расщепления (см. § 6).

В связи с тем, что как величина расщепления, так и интенсивности экситонных переходов могут быть в ряде случаев экспериментально определены с высокой степенью точности, теоретическое определение указанных величин также представляет интерес.

Из ранее сказанного следует, что для определения  $\sigma l$  величин  $E_\mu(\mathbf{k})$ , фигурирующих в уравнениях (4,9) необходимо раскрыть и решить

вековое уравнение порядка  $\sigma l$ . Ясно, что эта процедура является, вообще говоря, громоздкой уже при  $l=2$  и  $\sigma > 2$ .

В этой связи заметим, что использование свойств симметрии кристалла существенно упрощает изучение экситонных состояний при учете смешивания. При этом основное упрощение обусловлено возможностью перехода в операторе энергии кристалла к новому представлению, волновые функции которого осуществляют неприводимые представления пространственной группы кристалла и в котором оператор энергии кристалла, но без учета операторов, приводящих к смешиванию молекулярных конфигураций, диагонален. В этом новом представлении вековое уравнение распадается, так что вместо определителя порядка  $\sigma l$  приходится рассматривать определитель порядка  $l$ .

Рассмотрим этот вопрос более подробно. При этом оператором  $\hat{H}_3$ , фигурирующим в (4,2), пренебрегать не будем, ибо учет этого оператора в гамильтониане кристалла, вообще говоря, существен и, кроме того, не усложняет процедуру вычислений.

В соответствии с (4,3) оператор  $\Delta\hat{H}$  можно представить в виде

$$\Delta\hat{H} = \sum_f \Delta\hat{H}^f + \frac{1}{2} \sum'_{\substack{f \neq g \\ n, m}} M_{nm}^{fg} (B_{mg}^+ + B_{mg}) (B_{nf}^+ + B_{nf}), \quad (4,14)$$

где оператор

$$\Delta\hat{H}^f = \sum_n (\Delta\epsilon_f + \mathcal{D}_f) B_{nf}^+ B_{nf} + \frac{1}{2} \sum'_{n, m} M_{nm}^f (B_{mf}^+ + B_{mf}) (B_{nf}^+ + B_{nf}) \quad (4,15)$$

имеет вид (3,1) и определяет экситонные состояния, отвечающие  $f$ -му молекулярному терму без учета смешивания молекулярных состояний.

Как было показано в § 3, вместо бозе-операторов  $B_{nf}$  и  $B_{nf}^+$  можно ввести линейно связанные с ними бозе-операторы  $B_{\mu(f)}(\mathbf{k})$  и  $B_{\mu(f)}^+(\mathbf{k})$ , относительно которых оператор  $\Delta\hat{H}^f$  преобразуется к диагональному виду. Именно, в соответствии с (3,5)

$$\Delta\hat{H}^f = - \sum_{\mu(f), \mathbf{k}, \alpha} E_{\mu(f)}(\mathbf{k}) |v_{\alpha\mu(f)}|^2 + \sum_{\mu(f), \mathbf{k}} E_{\mu(f)}^f(\mathbf{k}) B_{\mu(f)}^+(\mathbf{k}) B_{\mu(f)}(\mathbf{k}), \quad (4,16)$$

причем

$$B_{n\alpha, f} = N^{-1/2} \sum_{\mu(f), \mathbf{k}} \{u_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{n\alpha}} B_{\mu(f)}(\mathbf{k}) + v_{\alpha\mu(f)}^*(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_{n\alpha}} B_{\mu(f)}^+(\mathbf{k})\}. \quad (4,17)$$

Индекс  $\mu(f)$  в формулах (4,16) и (4,17) обозначает одно из экситонных состояний, которое соответствует  $f$ -му молекулярному терму при неучете смешивания, так что  $\sum_{\mu(f)}$  означает суммирование по всем экситонным состояниям, отвечающим этому молекулярному терму. Ясно, что в новых переменных диагонален также оператор  $\sum_f \Delta \hat{H}^f$ , равный оператору  $\Delta \hat{H}$  [см. (4,14)] лишь при неучете слагаемых, приводящих к смешиванию молекулярных конфигураций (речь, очевидно, идет о слагаемых, пропорциональных матричным элементам  $M_{nm}^{fg}$ ,  $f \neq g$ ). Учет этих слагаемых приводит к следующему выражению для оператора  $\Delta \hat{H}$ :

$$\begin{aligned} \Delta \hat{H} = & - \sum_{f, \mu(f), \mathbf{k}, \alpha} E_{\mu(f)}(\mathbf{k}) |v_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{k})|^2 + \\ & + \sum_{f, \mu(f), \mathbf{k}} E_{\mu(f)}(\mathbf{k}) B_{\mu(f)}^+(\mathbf{k}) B_{\mu(f)}(\mathbf{k}) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{f \neq g, \mu(f), \mu(g)} \{ D_{\mu(f), \mu(g)}^{(1)}(\mathbf{k}) B_{\mu(f)}(\mathbf{k}) B_{\mu(g)}(-\mathbf{k}) + \\ & + D_{\mu(f), \mu(g)}^{*(1)}(\mathbf{k}) B_{\mu(f)}^+(\mathbf{k}) B_{\mu(g)}^+(-\mathbf{k}) + 2D_{\mu(f), \mu(g)}^{(2)}(\mathbf{k}) B_{\mu(f)}(\mathbf{k}) B_{\mu(g)}^+(\mathbf{k}) \}, \end{aligned} \quad (4,18)$$

где

$$\begin{aligned} D_{\mu(f), \mu(g)}^{(1)}(\mathbf{k}) &= \sum_{\alpha, \beta} L_{\alpha\beta}^{fg}(\mathbf{k}) t_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{k}) t_{\beta\mu(g)}(-\mathbf{k}), \\ D_{\mu(f), \mu(g)}^{(2)}(\mathbf{k}) &= \sum_{\alpha, \beta} L_{\alpha\beta}^{fg}(\mathbf{k}) t_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{k}) t_{\beta\mu(g)}^*(\mathbf{k}), \\ t_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{k}) &= u_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{k}) + v_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (4,19)$$

В кристаллах с центром инверсии

$$t_{\alpha\mu(f)}^*(\mathbf{k}) = t_{\alpha\mu(f)}(-\mathbf{k})$$

(см. § 1 гл. I). Следовательно, в таких кристаллах

$$D_{\mu(f), \mu(g)}^{(1)}(\mathbf{k}) = D_{\mu(f), \mu(g)}^{(2)}(\mathbf{k}). \quad (4,20)$$

Используя соотношения (3,10) и (3,17), находим \*)

$$t_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{k}) = \frac{2(\Delta\varepsilon_f + \mathcal{D}_f)}{\Delta\varepsilon_f + \mathcal{D}_f + E_{\mu(f)}(\mathbf{k})} u_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{\Delta\varepsilon_f + \mathcal{D}_f}{E_{\mu(f)}(\mathbf{k})}} u_{\alpha\mu(f)}^{\Gamma-L}(\mathbf{k}). \quad (4,21)$$

\*) В работе [2] вместо соотношения (4,21) фактически использовалось соотношение

$$t_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{k}) = \frac{2(\Delta\varepsilon_f + \mathcal{D}_f)}{\Delta\varepsilon_f + \mathcal{D}_f + E_{\mu(f)}(\mathbf{k})} u_{\alpha\mu(f)}^{\Gamma-L}(\mathbf{k})$$

(см. формулу (9) работы [2]). На эту неточность наше внимание обратил

Поэтому

$$D_{\mu(f), \mu(g)}^{(1)}(\mathbf{k}) = \frac{V(\Delta\varepsilon_f + \mathcal{D}_f)(\Delta\varepsilon_g + \mathcal{D}_g) D_{\mu(f)\mu(g)}^{(1) r, l}(\mathbf{k})}{V E_{\mu(f)}(\mathbf{k}) E_{\mu(g)}(-\mathbf{k})}, \quad (4,22)$$

где

$$D_{\mu(f), \mu(g)}^{(1) r, l}(\mathbf{k}) = \sum_{\alpha\beta} L_{\alpha\beta}^{fg}(\mathbf{k}) u_{\alpha\mu(f)}^{r-l}(\mathbf{k}) u_{\beta\mu(g)}^{*r-l}(\mathbf{k}) \equiv \\ \equiv \langle \Psi_{\mu(g)}(\mathbf{k}) | \sum'_{n,m} \hat{V}_{nm} | \Psi_{\mu(f)}(\mathbf{k}) \rangle \quad (4,23)$$

— матричный элемент оператора  $\sum'_{n,m} \hat{V}_{nm}$  [см. (1,1)], построенный на волновых функциях экситонных состояний  $(\mu(f), \mathbf{k})$  и  $(\mu(g), \mathbf{k})$ , взятых в гайтлер-лондоновском приближении.

Так как оператор взаимодействия  $\sum'_{n,m} \hat{V}_{nm}$  инвариантен относительно пространственной группы кристалла, а функции  $\Psi_{\mu(f)}(\mathbf{k})$  и  $\Psi_{\mu(g)}(\mathbf{k})$  преобразуются по неприводимым представлениям пространственной группы, ясно, что матричный элемент (4,23) отличен от нуля только для экситонных состояний  $(\mu(f), \mathbf{k})$  и  $(\mu(g), \mathbf{k})$ , относящихся к одному и тому же неприводимому представлению группы кристалла.

Для диагонализации квадратичной формы (4,18) перейдем к новым бозе-амплитудам \*)  $B_p(\mathbf{k})$  [см. формулу (I,2) Приложения]:

$$B_{\mu(f)}(\mathbf{k}) = \sum_p [u_{\mu(f), p}(\mathbf{k}) B_p(\mathbf{k}) + v_{\mu(f), p}^*(\mathbf{k}) B_p^+(-\mathbf{k})], \quad (4,24)$$

Гоффман (см. [9]). Однако практически эта неточность не играет сколько-нибудь существенной роли, поскольку с точностью до малых по сравнению с единицей слагаемых порядка

$$x^2 = \left( \frac{E_{\mu(f)} - \Delta\varepsilon_f - \mathcal{D}_f}{\Delta\varepsilon_f + \mathcal{D}_f} \right)^2$$

множители

$$\frac{2(\Delta\varepsilon_f + \mathcal{D}_f)}{\Delta\varepsilon_f + \mathcal{D}_f + E_{\mu(f)}(\mathbf{k})} \quad \text{и} \quad \sqrt{\frac{\Delta\varepsilon_f + \mathcal{D}_f}{E_{\mu(f)}(\mathbf{k})}}$$

совпадают и равны  $1 - \frac{x}{2}$ .

\*) Зоны экситонных состояний при учете смешивания будем обозначать индексом  $p$ . Их не следует путать с зонами экситонов при неучете смешивания, задание которых требует указания двух индексов:  $f$  и  $\mu(f)$ .

причем коэффициенты  $u$  и  $v$ , фигурирующие в (4,24), удовлетворяют системе уравнений

$$\begin{aligned} [E_\rho - E_{\mu(f)}(\mathbf{k})] u_{\mu(f), \rho}(\mathbf{k}) &= \\ &= \sum_{\mu(g), g \neq f} \{ D_{\mu(f), \mu(g)}^{(2)}(\mathbf{k}) u_{\mu(g), \rho}(\mathbf{k}) + D_{\mu(f), \mu(g)}^{*(1)}(\mathbf{k}) v_{\mu(g), \rho}(\mathbf{k}) \}, \\ - [E_\rho + E_{\mu(f)}(\mathbf{k})] v_{\mu(f), \rho}(\mathbf{k}) &= \\ &= \sum_{\mu(g), g \neq f} \{ D_{\mu(f), \mu(g)}^{*(2)}(\mathbf{k}) v_{\mu(g), \rho}(\mathbf{k}) + D_{\mu(f), \mu(g)}^{(1)}(\mathbf{k}) u_{\mu(g), \rho}(\mathbf{k}) \}. \end{aligned} \quad (4,25)$$

В новых переменных оператор  $\Delta \hat{H}$  имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta \hat{H} = - \sum_{\substack{f, \mu(f) \\ \mathbf{k}, \alpha}} E_{\mu(f)}(\mathbf{k}) |v_{\alpha \mu(f)}(\mathbf{k})|^2 - \sum_{\substack{\rho, \mathbf{k} \\ f, \mu(f)}} E_\rho(\mathbf{k}) |v_{\mu(f), \rho}(\mathbf{k})|^2 + \\ + \sum_{\rho, \mathbf{k}} E_\rho(\mathbf{k}) B_\rho^+(\mathbf{k}) B_\rho(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (4,25a)$$

Новые значения энергий элементарных возбуждений — величины  $E_\rho(\mathbf{k})$  — определяются из условия обращения в нуль детерминанта системы линейных уравнений (4,25). Для коэффициентов  $u_{\mu(f), \rho}(\mathbf{k})$  и  $v_{\mu(f), \rho}(\mathbf{k})$  имеет место условие нормировки:

$$\sum_{f, \mu(f)} \{ |u_{\mu(f), \rho}(\mathbf{k})|^2 - |v_{\mu(f), \rho}(\mathbf{k})|^2 \} = 1. \quad (4,25б)$$

В кристаллах с центром инверсии, где выполняется равенство (4,20), на основе сравнения (4,25) приходим к соотношению

$$v_{\mu(f), \rho}(\mathbf{k}) = - \frac{E_\rho - E_{\mu(f)}(\mathbf{k})}{E_\rho + E_{\mu(f)}(\mathbf{k})} u_{\mu(f), \rho}(\mathbf{k}). \quad (4,26)$$

Подставляя (4,26) в первое из уравнений (4,25), получаем систему уравнений для определения коэффициентов  $u_{\mu(f), \rho}(\mathbf{k})$ . Эта система уравнений имеет вид

$$\begin{aligned} [E_\rho - E_{\mu(f)}(\mathbf{k})] u_{\mu(f), \rho}(\mathbf{k}) &= \\ &= \sum_{\mu(g), g \neq f} u_{\mu(g), \rho}(\mathbf{k}) \left\{ D_{\mu(f), \mu(g)}^{(1)}(\mathbf{k}) - D_{\mu(f), \mu(g)}^{*(1)}(\mathbf{k}) \frac{E_\rho - E_{\mu(g)}(\mathbf{k})}{E_\rho + E_{\mu(g)}(\mathbf{k})} \right\}. \end{aligned} \quad (4,27)$$

Дальнейшее упрощение этой системы уравнений осуществляется для кристаллов типа кристаллов нафталина, антрацена и других, у которых при  $\mathbf{k} = 0$  нет вырожденных состояний. Для этих кристаллов величины  $D^{(1)}$  и  $D^{(2)}$  [см. (4,19)] не только равны друг другу, но и вещественны [это заключение является следствием вещественности величин  $t_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{k})$ ; см. (4,19) и (3,10)]. Поэтому уравнение

(4,27) принимает вид

$$[E_{\rho}^2 - E_{\mu}^2(f)(\mathbf{k})] \tilde{u}_{\mu(f), \rho}(\mathbf{k}) = 2 \sum_{\mu(g), g \neq f} D_{\mu(f), \mu(g)}^{(1)}(\mathbf{k}) E_{\mu(g)}(\mathbf{k}) \tilde{u}_{\mu(g), \rho}(\mathbf{k}), \quad (4,28a)$$

где использовано обозначение

$$\tilde{u}_{\mu(f), \rho}(\mathbf{k}) = \frac{u_{\mu(f), \rho}(\mathbf{k})}{E_{\rho} + E_{\mu}(f)(\mathbf{k})}. \quad (4,28b)$$

Как уже указывалось ранее, величины  $D_{\mu(f), \mu(g)}^{(1)}(\mathbf{k})$  отличны от нуля только для тех экситонных состояний  $\mu(f)$  и  $\mu(g)$ , которые преобразуются по одному и тому же неприводимому представлению группы кристалла. Поэтому порядок уравнения для определения величин  $E_{\rho}^2$  равен (или меньше) числу молекулярных термов, смешивание которых принимается во внимание, независимо от числа молекул в элементарной ячейке кристалла.

Так, при учете только двух возбужденных состояний молекулы  $f$  и  $g$  энергия экситонов определяется формулой

$$E_{1,2}^2(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} [E_{\mu}^2(f)(\mathbf{k}) + E_{\mu}^2(g)(\mathbf{k})] \pm \frac{1}{2} \sqrt{[E_{\mu}^2(f)(\mathbf{k}) - E_{\mu}^2(g)(\mathbf{k})]^2 + 16E_{\mu(f)}(\mathbf{k})E_{\mu(g)}(\mathbf{k})[D_{\mu(f), \mu(g)}^{(1)}(\mathbf{k})]^2}.$$

### § 5. Теория возмущений. Сравнение с результатами, полученными в приближении Гайтлера — Лондона

Если матричные элементы  $D_{\mu(f), \mu(g)}^{(1), (2)}(\mathbf{k})$ ,  $f \neq g$ , по модулю малы по сравнению с величинами  $|E_{\mu(f)}(\mathbf{k}) - E_{\mu(g)}(\mathbf{k})|$ , то решения уравнений (4,25) формально можно искать в виде разложения по степеням компонент малой матрицы  $D^{(1), (2)}(\mathbf{k})$ . Ради простоты мы рассмотрим здесь лишь такой случай, когда матрицы  $D^{(1)}(\mathbf{k})$  и  $D^{(2)}(\mathbf{k})$  равны и вещественны. При этом уравнения (4,25) можно записать в следующем виде:

$$[E - E_{\mu(f)}(\mathbf{k})] u_{\mu(f)}(\mathbf{k}) = \sum_{\mu(g), g \neq f} D_{\mu(f), \mu(g)}^{(1)}(\mathbf{k}) [u_{\mu(g)}(\mathbf{k}) + v_{\mu(g)}(\mathbf{k})]; \quad (5,1a)$$

$$-[E + E_{\mu(f)}(\mathbf{k})] v_{\mu(f)}(\mathbf{k}) = \sum_{\mu(g), g \neq f} D_{\mu(f), \mu(g)}^{(1)}(\mathbf{k}) [u_{\mu(g)}(\mathbf{k}) + v_{\mu(g)}(\mathbf{k})]. \quad (5,16)$$

Определим поправки к энергии экситона ( $\mu(h)$ ,  $\mathbf{k}$ ), возникающие при учете смешивания. В нулевом приближении теории возмущений  $E = E_{\mu(h)}(\mathbf{k})$  и, кроме того, в соответствии с условием нормировки

(4,256),  $u_{\mu(g)}(\mathbf{k}) = \delta_{\mu(h), \mu(g)}$ ,  $v_{\mu(g)} = 0$  для всех  $g$ . В первом приближении теории возмущений положим:

$$\begin{aligned} u_{\mu(g)}(\mathbf{k}) &= \delta_{\mu(h), \mu(g)} + u_{\mu(g)}^{(1)}(\mathbf{k}), & v_{\mu(g)}(\mathbf{k}) &= v_{\mu(g)}^{(1)}(\mathbf{k}), \\ E_{\mu}(\mathbf{k}) &= E_{\mu(h)}(\mathbf{k}) + E_{\mu(h)}^{(1)}(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (5,2)$$

Подставляя соотношения (5,2) в уравнения (5,1) при  $f \neq h$  и сопоставляя выражения одинаковой малости, находим

$$u_{\mu(f)}^{(1)}(\mathbf{k}) = \frac{D_{\mu(f), \mu(h)}^{(1)}(\mathbf{k})}{E_{\mu(h)} - E_{\mu(f)}}, \quad v_{\mu(f)}^{(1)}(\mathbf{k}) = -\frac{D_{\mu(f), \mu(h)}^{(1)}(\mathbf{k})}{E_{\mu(h)} + E_{\mu(f)}}. \quad (5,3)$$

Если же теперь подставить (5,2) и (5,3) в уравнения (5,1) для  $f = h$ , находим первую поправку к энергии:

$$\begin{aligned} E_{\mu(h)}^{(1)}(\mathbf{k}) &= \sum_{\mu(g), g \neq h} \frac{(D_{\mu(h), \mu(g)}^{(1)}(\mathbf{k}))^2}{E_{\mu(h)}(\mathbf{k}) - E_{\mu(g)}(\mathbf{k})} - \\ &- \sum_{\mu(g), g \neq h} \frac{(D_{\mu(h), \mu(g)}^{(1)}(\mathbf{k}))^2}{E_{\mu(h)}(\mathbf{k}) + E_{\mu(g)}(\mathbf{k})}. \end{aligned} \quad (5,4)$$

Если в этом выражении пренебречь зависимостью энергий  $E_{\mu(g)}(\mathbf{k})$  от  $\mathbf{k}$ , а в матрице  $D_{\mu(h), \mu(g)}^{(1)}(\mathbf{k})$  учесть только ту часть взаимодействия, которая обусловлена длинноволновым полем, то величину  $E_{\mu}(\mathbf{k})$  можно получить и в рамках приближения Гайтлера — Лондона (см. гл. I), если только в качестве межмолекулярного взаимодействия брать взаимодействие не в пустоте, а в среде, обладающей тензором  $\epsilon_{ij}(\omega)$ , в котором, однако, вклад состояний, обусловленных молекулярным термом  $h$ , опущен.

Для определения величины  $v_{\mu(h)}^{(1)}(\mathbf{k})$  достаточно воспользоваться уравнением (5,16), полагая в нем  $f = h$ . Подставляя (5,3) в это уравнение, легко убедиться, что величина  $v_{\mu(h)}^{(1)}(\mathbf{k})$ , квадратичная относительно матрицы  $D(\mathbf{k})$ ,

$$v_{\mu(h)}^{(1)}(\mathbf{k}) = -\frac{E_{\mu(h)}^{(1)}(\mathbf{k})}{2E_{\mu(h)}(\mathbf{k})}, \quad (5,5)$$

мала по сравнению с величинами (5,3) и в первом приближении может быть опущена. Аналогичная ситуация имеет место и для поправки  $u_{\mu(h)}^{(1)}(\mathbf{k})$ , что непосредственно следует, например, из условия нормировки (4,256).

Сравним теперь выражение для энергии  $E_{\mu(h)}^{(1)}(\mathbf{k})$  с соответствующей величиной, которая получается в приближении Гайтлера —



Лондона. Согласно Крейгу [6, 7]

$$E_{\mu(h)}^{(1)\Gamma-L}(\mathbf{k}) = \sum_{\mu(g), g \neq h} \frac{(D_{\mu(h), \mu(g)}^{(1)\Gamma-L}(\mathbf{k}))^2}{E_{\mu(h)}^{\Gamma-L}(\mathbf{k}) - E_{\mu(g)}^{\Gamma-L}(\mathbf{k})}. \quad (5.6)$$

Это выражение подобно первому слагаемому в формуле (5,4), однако не равно ему, поскольку  $E_{\mu(h)}^{\Gamma-L}(\mathbf{k}) \neq E_{\mu(h)}(\mathbf{k})$  и, кроме того, в силу (4,22)

$$(D_{\mu(h), \mu(g)}^{(1)\Gamma-L}(\mathbf{k}))^2 = \frac{(\Delta \varepsilon_h + \mathcal{D}_h)(\Delta \varepsilon_g + \mathcal{D}_g)}{E_{\mu(h)}(\mathbf{k}) E_{\mu(g)}(\mathbf{k})} (D_{\mu(h), \mu(g)}^{(1)\Gamma-L}(\mathbf{k}))^2. \quad (5.7)$$

Что же касается второго слагаемого в (5,4), то оно вообще не имеет аналога в (5,6).

В качестве примера использования формул (5,4) и (5,6) рассмотрим кристаллы типа антрацена с двумя молекулами в элементарной ячейке. Для этих кристаллов обычно обсуждается роль смешивания первого возбужденного состояния (1) со вторым возбужденным состоянием (2). Поскольку сила осциллятора, отвечающая первому возбужденному состоянию, в рассматриваемых кристаллах мала по сравнению с силой осциллятора, отвечающей второму возбужденному состоянию, роль смешивания оказывается особенно существенной для нижайшего электронного перехода. (Более подробно см. § 9.)

Обозначим буквами  $\mu = a$  и  $\mu = b$  компоненты давидовского расщепления. Тогда, очевидно, если не учитывать более высоких возбужденных состояний, то в соответствии с (5,4) для нижайшего давидовского дублета при учете смешивания

$$E_a(\mathbf{k}) = E_{a(1)}(\mathbf{k}) + \frac{(D_{a(1), a(2)}^{(1)}(\mathbf{k}))^2}{E_{a(1)} - E_{a(2)}} - \frac{(D_{a(1), a(2)}^{(1)}(\mathbf{k}))^2}{E_{a(1)} + E_{a(2)}}, \quad (5.8a)$$

$$E_b(\mathbf{k}) = E_{b(1)}(\mathbf{k}) + \frac{(D_{b(1), b(2)}^{(1)}(\mathbf{k}))^2}{E_{b(1)} - E_{b(2)}} - \frac{(D_{b(1), b(2)}^{(1)}(\mathbf{k}))^2}{E_{b(1)} + E_{b(2)}}. \quad (5.8b)$$

В то же время [см. (5,6)] для рассматриваемого случая

$$E_{a(1)}^{(1)\Gamma-L}(\mathbf{k}) = \frac{(D_{a(1), a(2)}^{(1)\Gamma-L}(\mathbf{k}))^2}{E_{a(1)}^{\Gamma-L}(\mathbf{k}) - E_{a(2)}^{\Gamma-L}(\mathbf{k})}, \quad E_{b(1)}^{(1)\Gamma-L}(\mathbf{k}) = \frac{(D_{b(1), b(2)}^{(1)\Gamma-L}(\mathbf{k}))^2}{E_{b(1)}^{\Gamma-L}(\mathbf{k}) - E_{b(2)}^{\Gamma-L}(\mathbf{k})}. \quad (5.9)$$

## § 6. Правила сумм для сил осцилляторов экситонных переходов и гипохромный эффект

В этом параграфе будет дан вывод правила сумм для экситонных переходов в кристалле — аналога правила сумм для сил осцилляторов дипольных переходов в атоме.

С этой целью введем два оператора. Один из них

$$\hat{\Pi}(\mathbf{k}) = \sum_{n\alpha} e^{i\mathbf{k}r_{n\alpha}} \hat{p}_{n\alpha}. \quad (6.1)$$

где  $\hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{n}\alpha} = \sum_{\nu} e_{\nu} \mathbf{r}_{\nu}^{\alpha}$  — оператор дипольного момента молекулы ( $\mathbf{n}\alpha$ ),  $e_{\nu}$  — заряд  $\nu$ -й частицы, принадлежащей молекуле ( $\mathbf{n}\alpha$ ),  $\mathbf{r}_{\nu}^{\alpha}$  — радиус-вектор, определяющий положение этой частицы. Второй оператор

$$\frac{d}{dt} \hat{\Pi}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{n}\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\mathbf{n}\alpha}} \frac{d}{dt} \hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{n}\alpha}. \quad (6.2)$$

Поскольку оператор (6.1) явно от времени не зависит, оператор (6.2) можно представить следующим образом (см., например, [8]):

$$\frac{d}{dt} \hat{\Pi}(\mathbf{k}) = \frac{1}{i\hbar} (\hat{H}\hat{\Pi}(\mathbf{k}) - \hat{\Pi}(\mathbf{k})\hat{H}), \quad (6.3)$$

где  $\hat{H}$  — оператор Гамильтона, описывающий элементарные возбуждения в кристалле в экситонной области спектра. Принимая во внимание формулу (4.25а), оператор  $\hat{H}$  запишем в виде

$$\hat{H} = \mathcal{E}_0 + \sum_{\rho, \mathbf{k}} E_{\rho}(\mathbf{k}) B_{\rho}^{+}(\mathbf{k}) B_{\rho}(\mathbf{k}). \quad (6.4)$$

Что же касается оператора  $\hat{\Pi}(\mathbf{k})$ , то его вид в представлении вторичного квантования может быть найден на основе формул (1.11), (2.6), (2.9), (4.17) и (4.24).

В кристаллах типа антрацена молекулы обладают центром инверсии. Поэтому в любом молекулярном состоянии среднее значение дипольного момента молекулы  $\langle g | \mathbf{p}_{\alpha} | g \rangle$  равно нулю. Имея в виду это обстоятельство и ограничиваясь при определении  $\hat{\Pi}(\mathbf{k})$  лишь линейными относительно бозе-амплитуд  $B_{\rho}(\mathbf{k})$  и  $B_{\rho}^{+}(\mathbf{k})$  слагаемыми, находим, что

$$\hat{\Pi}(\mathbf{k}) = \sqrt{N} \sum_{\rho} \{ \mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{k}, \rho) B_{\rho}(-\mathbf{k}) + \mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{k}, \rho) B_{\rho}^{+}(\mathbf{k}) \}, \quad (6.5)$$

где [см. также [4.19)]

$$\mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{k}, \rho) = \sum_{\alpha, f, \mu(f)} \langle 0 | \mathbf{p}_{\alpha} | f \rangle [t_{\alpha\mu(f)}(-\mathbf{k}) u_{\mu(f), \rho}(-\mathbf{k}) + t_{\alpha\mu(f)}^{*}(\mathbf{k}) v_{\mu(f), \rho}(\mathbf{k})], \quad (6.6a)$$

$$\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{k}, \rho) = \sum_{\alpha, f, \mu(f)} \langle 0 | \mathbf{p}_{\alpha} | f \rangle [t_{\alpha\mu(f)}(-\mathbf{k}) v_{\mu(f), \rho}^{*}(-\mathbf{k}) + t_{\alpha\mu(f)}^{*}(\mathbf{k}) u_{\mu(f), \rho}(\mathbf{k})]. \quad (6.6b)$$

В кристаллах с центром инверсии

$$\mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{k}, \rho) = \mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{k}, \rho). \quad (6.7)$$

Если же центром инверсии обладает не только кристалл в целом, но и молекулы, его составляющие, то величины, входящие в (6.6),

вещественны и симметричны относительно замены  $\mathbf{k}$  на  $-\mathbf{k}$ . В этом случае, используя (4,21) и (4,26), находим

$$\begin{aligned} P^{(1)}(\mathbf{k}, \rho) &= P^{(2)}(\mathbf{k}, \rho) = \\ &= \sum_{\alpha, f, \mu(f)} \langle 0 | p_{\alpha} | f \rangle \frac{4(\Delta \varepsilon_f + \mathcal{D}_f) E_{\mu(f)}(\mathbf{k}) u_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{k}) u_{\mu(f), \rho}(\mathbf{k})}{[\Delta \varepsilon_f + \mathcal{D}_f + E_{\mu(f)}(\mathbf{k})] [E_{\mu(f)}(\mathbf{k}) + E_{\rho}(\mathbf{k})]} \end{aligned} \quad (6,7a)$$

Соотношения (6,3), (6,4) и (6,5) позволяют определить в представлении вторичного квантования оператор  $\frac{d}{dt} \hat{\Pi}(\mathbf{k})$ . Именно:

$$\hat{\Pi}(\mathbf{k}) \equiv \frac{d}{dt} \hat{\Pi}(\mathbf{k}) = -\frac{i\sqrt{N}}{\hbar} \{ P^{(1)}(\mathbf{k}, \rho) E_{\rho}(-\mathbf{k}) B_{\rho}(-\mathbf{k}) - P^{(2)}(\mathbf{k}, \rho) E_{\rho}(\mathbf{k}) B_{\rho}^{+}(\mathbf{k}) \}. \quad (6,8)$$

Операторы  $\hat{\Pi}_x(\mathbf{k})$  и  $\hat{\Pi}_y(-\mathbf{k})$  при любых  $x, y = 1, 2, 3$  удовлетворяют простым перестановочным соотношениям:

$$\hat{\Pi}_x(\mathbf{k}) \hat{\Pi}_y(-\mathbf{k}) - \hat{\Pi}_y(-\mathbf{k}) \hat{\Pi}_x(\mathbf{k}) = -i\hbar N \sigma \left( \sum_v \frac{e_v^2}{m_v} \right) \delta_{xy}. \quad (6,9)$$

Эти соотношения можно непосредственно установить, если воспользоваться выражениями для операторов  $\hat{\Pi}$  и  $\hat{\Pi}$  в координатном представлении [см. (6,1) и (6,2)]. Поскольку, кроме того, эти соотношения не могут зависеть от выбора представления, они также должны выполняться, если операторы  $\hat{\Pi}$  и  $\hat{\Pi}$  использовать в представлении вторичного квантования. Поэтому, подставляя в (6,9) выражения (6,5) и (6,8), находим искомое правило сумм:

$$\begin{aligned} \sum_{\rho} \{ P_x^{(1)}(\mathbf{k}, \rho) P_y^{(1)}(-\mathbf{k}, \rho) E_{\rho}(-\mathbf{k}) + P_y^{(1)}(-\mathbf{k}, \rho) P_x^{(2)}(\mathbf{k}, \rho) E_{\rho}(\mathbf{k}) \} = \\ = \hbar^2 \sigma \left( \sum_v \frac{e_v^2}{m_v} \right) \delta_{xy}. \end{aligned} \quad (6,10)$$

Соотношение (6,10), которое имеет место для произвольных  $\mathbf{k}$ , будет использовано в следующей главе. Оно имеет особенно простой вид, если не учитывать смешивания молекулярных состояний в приближении Гайтлера — Лондона, когда индекс  $\rho$  обозначает  $(f, \mu(f))$ . В этом случае в кристаллах, обладающих центром инверсии, вектор

$$P^{(1)}(\mathbf{k}, \mu(f)) = P^{(2)}(\mathbf{k}, \mu(f)) = \sum_{\alpha} \langle 0 | p_{\alpha} | f \rangle u_{\alpha\mu}^{\Gamma-\lambda}(\mathbf{k}) = P_{0, \mu}^{\Gamma-\lambda}(\mathbf{k}) \quad (6,11)$$

с точностью до множителя  $\sqrt{N}$  равен матричному элементу оператора дипольного момента элементарной ячейки, который вычислен на

волновых функций основного  $\langle 0 |$  и возбужденного состояний кристалла, взятых в гайтлер-лондоновском приближении. Производя в (6,10) суммирование по  $x$  и  $y$ , находим, что в этом приближении

$$\sum_{f, \mu(f)} F_{\mu(f)}^{\Gamma-L} = 1, \quad (6,12a)$$

где

$$F_{\mu(f)}^{\Gamma-L}(\mathbf{k}) = \frac{2 |P_{0, \mu(f)}^{\Gamma-L}(\mathbf{k})|^2}{3\hbar^2 \sigma \left( \sum_{\nu} \frac{e_{\nu}^2}{m_{\nu}} \right)} E_{\mu(f)}^{\Gamma-L}(\mathbf{k}) \quad (6,12b)$$

— сила осциллятора, отвечающая переходу из основного состояния в состояние  $|\mu(f), \mathbf{k}\rangle$ . Эта величина определяет в гайтлер-лондоновском приближении интенсивность поглощения света на частоте  $\omega = E_{\mu}(\mathbf{k})/\hbar$ .

Если же не переходить к приближению Гайтлера—Лондона, вместо (6,12b) имеет место соотношение

$$F_{\rho}(\mathbf{k}) = \frac{2 |P^{(1)}(\mathbf{k}, \rho)|^2}{3\hbar^2 \sigma \left( \sum_{\nu} \frac{e_{\nu}^2}{m_{\nu}} \right)} E_{\rho}(\mathbf{k}). \quad (6,13)$$

Вопросы поглощения света в экситонной области спектра специально будут обсуждаться в последующих главах. Здесь же лишь отметим, что формулы (6,6), (6,7) и (6,13) позволяют вычислить силу осциллятора перехода с большей точностью, чем это можно сделать в гайтлер-лондоновском приближении, причем соответствующие уточнения в некоторых случаях могут быть весьма существенными.

Для того чтобы пояснить сказанное, рассмотрим, например, кристаллы с центром инверсии, для которых справедлива формула (6,7). Используя соотношение (3,17), вместо (6,7) получим

$$P^{(1)}(\mathbf{k}, \rho) = \sum_{f, \mu(f)} \frac{2E_{\mu(f)}(\mathbf{k}) u_{\mu(f), \rho}(\mathbf{k})}{E_{\mu(f)}(\mathbf{k}) + E_{\rho}(\mathbf{k})} \sqrt{\frac{\Delta \epsilon_f + \mathcal{D}_f}{E_{\mu(f)}(\mathbf{k})}} P_{0, \mu(f)}^{\Gamma-L}(\mathbf{k}). \quad (6,14)$$

Если пренебречь смешиванием, то

$$\rho \equiv \mu(g), \quad u_{\mu(f), \mu(g)} = \delta_{\mu(f), \mu(g)},$$

так что

$$P^{(1)}(\mathbf{k}, \mu(f)) = \sqrt{\frac{\Delta \epsilon_f + \mathcal{D}_f}{E_{\mu(f)}(\mathbf{k})}} P_{0, \mu(f)}^{\Gamma-L}(\mathbf{k}). \quad (6,15)$$

Это приближение отличается от приближения Гайтлера — Лондона лишь учетом таких состояний кристалла, в которых одновременно возбуждена не одна, а несколько молекул. Для интенсивных переходов отношение сил осцилляторов для компонент давидовского расщепления в этом приближении может заметно отличаться от соответствующего результата в приближении Гайтлера — Лондона. Используя (6,126), (6,13) и (6,15), находим, что для двух компонент давидовского расщепления  $\mu$  и  $\mu'$

$$\frac{F_{\mu(f)}(k)}{F_{\mu'(f)}(k)} = \frac{|P_{0,\mu(f)}^{\Gamma-\lambda}(k)|^2}{|P_{0,\mu'(f)}^{\Gamma-\lambda}(k)|^2} = \left( \frac{E_{\mu'(f)}^{\Gamma-\lambda}(k)}{E_{\mu(f)}^{\Gamma-\lambda}(k)} \right) \frac{F_{\mu(f)}^{\Gamma-\lambda}(k)}{F_{\mu'(f)}^{\Gamma-\lambda}(k)}. \quad (6,16)$$

Поэтому, например, для кристалла антрацена, где интенсивный второй молекулярный переход расщепляется на две линии, для которых \*)  $E_a^{\Gamma-\lambda}(k \simeq 0) = 53 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  и  $E_b^{\Gamma-\lambda}(k \simeq 0) = 37 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ , отношение сил осцилляторов при учете многомолекулярных возбужденных состояний \*\*) отличается от соответствующего соотношения, найденного

в приближении Гайтлера — Лондона, множителем  $\frac{E_a^{\Gamma-\lambda}}{E_b^{\Gamma-\lambda}} \simeq 1,4$ . Аналогичная ситуация имеет место для интенсивных переходов с большим расщеплением и для других кристаллов, например в нафталине и т. д.

Для малоинтенсивных переходов при неучете смешивания роль вклада многомолекулярных возбужденных состояний незначительна.

Иное имеет место при рассмотрении смешивания экситонных состояний, которым отвечают малые силы осцилляторов, с теми экситонными состояниями, которым отвечают большие силы осциллятора. Этот вывод непосредственно следует из формулы (6,14), которая при учете высших возбужденных состояний приводит к результатам, существенно отличающимся от полученных в приближении Гайтлера — Лондона. Для того чтобы убедиться в справедливости сказанного, рассмотрим более детально выражение (6,14) в том случае, когда расстояние между экситонными состояниями велико по сравнению с матричными элементами матрицы  $D(k)$  (см. §§ 4 и 5), которая определяет интенсивность смешивания экситонных состояний. Полагая в (6,14), что  $\rho = \mu(h)$ , где  $h$  — номер молекулярного состояния с малой силой осциллятора, и используя (5,2) — (5,5) и (5,7) с точностью

\*) Эти значения для энергий  $E_a^{\Gamma-\lambda}$  и  $E_b^{\Gamma-\lambda}$  получаются, если в (3,15) использовать в качестве  $E_a$  и  $E_b$  экспериментальные значения  $37 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ,  $53 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  и  $\Delta \epsilon_f + \mathcal{D}_f \simeq 40 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ .

\*\*) То есть состояний кристалла, в котором одновременно возбуждено несколько молекул.

до линейных по  $D(\mathbf{k})$  слагаемых, находим \*)

$$\mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{k}, \mu(h)) = \mathbf{P}_{0, \mu(h)}^{\Gamma-1}(\mathbf{k}) - \sum_{\substack{f, \mu(f) \\ f \neq h}} 2(\Delta\varepsilon_f + \mathcal{D}_f) \frac{D_{\mu(h), \mu(f)}^{(1)\Gamma-1}(\mathbf{k})}{E_{\mu(f)}^2(\mathbf{k}) - E_{\mu(h)}^2(\mathbf{k})} \mathbf{P}_{0, \mu(f)}^{\Gamma-1}(\mathbf{k}). \quad (6,17)$$

В то же время выражение, полученное в приближении Гайтлера — Лондона, имеет вид

$$\mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{k}, \mu(h)) = \mathbf{P}_{0, \mu(h)}^{\Gamma-1}(\mathbf{k}) - \sum_{\substack{f, \mu(f) \\ f \neq h}} \frac{D_{\mu(h), \mu(f)}^{(1)\Gamma-1}(\mathbf{k})}{E_{\mu(f)}(\mathbf{k}) - E_{\mu(h)}(\mathbf{k})} \mathbf{P}_{0, \mu(f)}^{\Gamma-1}(\mathbf{k}) \quad (6,18)$$

и совпадает с (6,17), если в (6,17) заменить отношение  $\frac{2(\Delta\varepsilon_f + \mathcal{D}_f)}{E_{\mu(f)} + E_{\mu(h)}}$  единицей. Если роль смешивания существенна, так что второе слагаемое в (6,17) дает заметный вклад в величину  $\mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{k}, \mu(h))$ , такое приближение может оказаться недостаточно точным. В случае, например, антрацена указанное выше отношение для первых двух возбужденных состояний достигает значения  $\frac{2 \cdot 40}{27 + 37} \simeq 1,3$ , что заметно влияет на величину силы осциллятора. Аналогичная ситуация может иметь место и для других кристаллов (более подробно о расчете экситонных состояний в антрацене см. § 9 этой главы).

Таким образом, даже в том случае, когда выполняются условия применимости теории возмущений, т. е. когда матричные элементы  $D_{\mu(f), \mu(g)}^{(1), (2)}(\mathbf{k})$ ,  $f \neq g$  малы по модулю сравнительно с величинами  $|E_{\mu(f)} - E_{\mu(g)}|$ , учет вклада многомолекулярных состояний, вообще говоря, оказывается существенным.

В заключение для иллюстрации приведем результаты расчетов Гоффмана [9], которые также в какой-то мере позволяют судить о роли различных факторов при расчетах энергии экситонов с учетом смешивания молекулярных конфигураций (см. также § 9). Применяя изложенную в этой главе теорию к расчету энергии экситонов в биополимерах, Гоффман рассмотрел модель одномерного кристалла с одной молекулой в элементарной ячейке. Для молекулы принимались во внимание три состояния: основное состояние 0, первое возбужденное состояние  $B$ , второе возбужденное состояние  $A$ . Предполагалось, что в молекуле переходы из основного состояния в состояния  $A$  и  $B$  разрешены в дипольном приближении (силы осцилляторов  $f_A$  и  $f_B$  соответственно), причем предполагалось, что ди-

\*) При этом использовано также соотношение  $\sqrt{\frac{\Delta\varepsilon_h + \mathcal{D}_h}{E_{\mu(h)}}} \simeq 1$ , выполняющееся с высокой точностью для состояний с малой силой осциллятора.

польные моменты переходов, а также ось полимера лежат в одной плоскости.

На рис. 1 и 2 представлены результаты расчета гипохромного эффекта (т. е. величины относительного изменения силы осциллятора перехода) для нижайшего возбужденного состояния, который возникает при агрегации молекул в кристалл, в зависимости от угла  $\theta_A$ , образуемого дипольным моментом перехода в состояние  $A$  с осью полимера. На рис. 1 расчеты относятся к тому случаю, когда  $\theta_B = \theta_A + \frac{\pi}{3}$ ,  $f_A = f_B = 1$ ,  $E_A = 6,2$  эв,  $E_B = 4,77$  эв, постоянная решетки  $d = 6\text{ \AA}$ . Рис. 2 относится к случаю, когда  $\theta_A = \theta_B$ ,  $f_A = 1$ ,

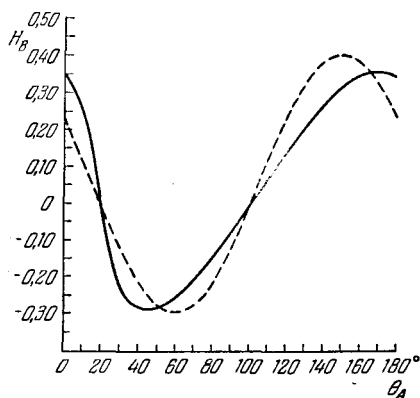


Рис. 1.

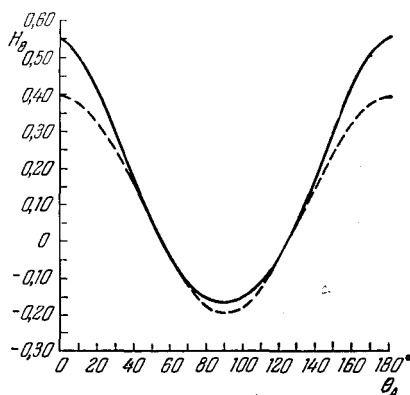


Рис. 2.

$f_B = 0,01$ ,  $E_A = 6,2$  эв,  $E_B = 4,77$  эв,  $d = 8\text{ \AA}$ . На обоих рисунках пунктирная кривая отвечает результатам расчета, выполненного с использованием формул теории возмущений, а сплошная — расчета на основе более точной теории, изложенной в предыдущем параграфе. Из этих рисунков следует, что при выбранных Гоффманом параметрах в некоторых областях изменения угла  $\theta_A$  погрешность расчетов, основанных на использовании теории возмущений, может достигать величины порядка 50%. Разумеется, при ином выборе параметров эта погрешность может быть как больше, так и меньше погрешности, найденной Гоффманом.

## § 7. Экситон-фононное взаимодействие.

### «Локализованные» экситоны

В предыдущих параграфах предполагалось, что молекулы кристалла занимают свои равновесные положения в узлах кристаллической решетки. Такой подход не позволяет рассмотреть свойства экситонов, такие, например, как их подвижность, форму полос

экситонного поглощения света и другие, которые обусловлены экситон-фононным взаимодействием.

Для того чтобы найти оператор, отвечающий этому взаимодействию, предположим, что молекулы кристалла смещены из своих положений равновесия и их ориентации также отличаются от равновесных.

В этом случае гамильтониан кристалла для экситонной области спектра по-прежнему может быть представлен формулой (4,3), в которой, однако, величины  $\mathcal{E}_0$ ,  $\mathcal{D}_f$ ,  $M_{nm}^{fg}$  оказываются зависящими от малых смещений, характеризующих отклонения молекул от их равновесных положений и ориентаций. Разлагая эти величины в ряд по степеням малых смещений, легко получить гамильтониан, зависящий как от операторов рождения и уничтожения молекулярных возбуждений, так и от переменных, описывающих смещения молекул. Если затем учесть также оператор кинетической энергии смещения ядер, то полный оператор кристалла для экситонной области спектра можно представить в следующем виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_L + \hat{H}_{eL}, \quad (7,1)$$

где  $\hat{H}_e$  — оператор Гамильтона для экситонной области спектра в случае идеальной кристаллической структуры,  $\hat{H}_L$  — оператор Гамильтона, описывающий колебания решетки при отсутствии экситонов,  $\hat{H}_{eL}$  — оператор экситон-фононного взаимодействия, зависящий как от операторов рождения и уничтожения возбуждений в молекулах, так и от величины смещений молекул из своих равновесных положений. Если в разложении величины  $\mathcal{E}_0$  в (4,3) по степеням малых смещений опустить слагаемые третьего и более высоких порядков, то после введения нормальных координат оператор  $\hat{H}_L$ , как известно, может быть представлен в виде суммы гамильтонианов, отвечающих гармоническим осцилляторам нормальных координат. После перехода к операторам рождения и уничтожения фононов, т. е. к операторам  $b_{qr}^+$  и  $b_{qr}$  ( $\mathbf{q}$  — волновой вектор фонона,  $r$  — номер его ветви частот), оператор  $\hat{H}_L$  принимает вид

$$\hat{H}_L = \sum_{qr} \hbar\omega(\mathbf{q}, r) \left( b_{qr}^+ b_{qr} + \frac{1}{2} \right). \quad (7,2)$$

Если теперь перейти от операторов  $B_{nf}$ ,  $B_{nf}^+$  к операторам рождения и уничтожения экситонов, т. е. к операторам  $B_{\mu}(\mathbf{k})$ ,  $B_{\mu}^+(\mathbf{k})$ , диагонализующим оператор  $\hat{H}_e$ , то оператор экситон-фононного взаимодействия в линейном по смещениям молекул приближении может быть представлен в следующем виде:

$$\hat{H}_{eL} = \sum_{\mathbf{k}, \mu, \mu'} \sum_{\mathbf{q}r} F(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mu; \mathbf{k}, \mu'; \mathbf{q}r) B_{\mu}^+(\mathbf{k} + \mathbf{q}) B_{\mu'}(\mathbf{k}) (b_{qr} + b_{-qr}^+). \quad (7,3)$$



При получении (7,3) ради простоты были опущены слагаемые, пропорциональные  $B^+B^+$  и  $BB$ , описывающие одновременное рождение или уничтожение двух экситонов.

Коэффициенты  $F$ , фигурирующие в (7,3), удовлетворяют условию

$$F(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mu; \mathbf{k}, \mu'; \mathbf{qr}) = \hat{F}^*(\mathbf{k}, \mu'; \mathbf{k} + \mathbf{q}, \mu; -\mathbf{qr}), \quad (7,4)$$

которое следует из эрмитовости оператора  $\hat{H}_{eL}$ . Если экситонные зоны достаточно разделены и эффекты «смешивания» экситонных зон, обусловленные экситон-фононным взаимодействием, слабы, можно опустить в (7,3) слагаемые, где  $\mu \neq \mu'$ . Тогда в окрестности изолированной  $\mu$ -й экситонной зоны

$$\hat{H}_{eL} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, r} F(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mu; \mathbf{k}, \mu; \mathbf{qr}) B_{\mu}^+(\mathbf{k} + \mathbf{q}) B_{\mu}(\mathbf{k}) (b_{\mathbf{qr}} + b_{-\mathbf{qr}}^+). \quad (7,3a)$$

Оператор экситон-фононного взаимодействия в виде (7,3) использовался в целом ряде работ (см., например, [11 — 13]).

Коэффициенты  $F$ , фигурирующие в (7,3), определяются первыми производными от величин  $\mathcal{D}_f$  и  $M_{nm}^f$  по смещениям молекул из своих равновесных положений. Однако, если эти величины определять, допуская, что между молекулами имеет место только диполь-дипольное взаимодействие, то  $\mathcal{D}_f = 0$ . В этом приближении оператор (7,3) использовался в работе [13] для анализа условий применимости приближения слабого экситон-фононного взаимодействия, в котором оператор (7,3) может рассматриваться как слабое возмущение.

В то же время еще Френкелем (см. по этому поводу также монографию Давыдова [14]) был указан другой предельный случай, а именно случай сильной экситон-фононной связи. В случае сильной экситон-фононной связи предполагается, что время перехода возбуждения от одной молекулы к соседней велико по сравнению с тем временем, в течение которого происходит смещение молекул в новые равновесные положения, вызванное изменением сил взаимодействия, возникающим при возбуждении одной из молекул. В кристалле поэтому появляется локальная деформация, которая перемещается вместе с возбуждением по кристаллу. Для таких экситонов волновой вектор уже не является «хорошим» квантовым числом, если зависимость равновесных положений молекул от положения возбужденной молекулы делает ширину экситонной зоны слишком узкой (точно так же, как это имеет место в теории поляронов [15]). В этом случае движение экситона («локализованного», по терминологии Френкеля) принимает, как и движение носителей тока в полупроводниках с малой подвижностью [16, 17], характер скачков (более подробно по этому поводу см. § 2 гл. IX).

Для нахождения волновой функции «локализованного» экситона может быть использовано адиабатическое приближение (см. [14],

§§ 28, 29). В соответствии с этим приближением сначала определяется волновая функция  $\chi$  и отвечающая ей энергия  $U$  для электронной подсистемы при фиксированных положениях ядер. Поэтому, если  $r$  обозначает совокупность координат электронов кристалла, а  $R$  определяет совокупность координат ядер, то  $\chi \equiv \chi(r, R)$ ,  $U \equiv U(R)$ , т. е. волновая функция  $\chi$  и энергия  $U$  при таком подходе зависят от  $R$  как от параметра.

Затем величина  $U(R)$  рассматривается в качестве потенциальной энергии в системе ядер и для нахождения волновой функции, определяющей состояние подсистемы ядер, используется уравнение

$$[\hat{T}_R + U(R)]\Phi(R) = E\Phi(R), \quad (7,5)$$

где  $\hat{T}_R$  — оператор кинетической энергии ядер кристалла.

Если пренебречь эффектом смешивания молекулярных состояний, который может быть обусловлен межмолекулярным взаимодействием, волновую функцию электронной подсистемы  $\chi$  в состоянии, когда только одна из молекул (например, молекула  $\alpha$ ) возбуждена, можно представить в следующем виде:

$$\chi_{\alpha}^f(r) = \varphi_{\alpha}^f \prod_{m\beta \neq \alpha} \varphi_{m\beta}^0. \quad (7,6)$$

При возбуждении одной из молекул кристалла равновесные положения молекул смещаются. Это означает, что минимум функции  $U(R)$  уже не отвечает тем равновесным положениям молекул, которые имели место в кристалле, когда все его молекулы находились в основном состоянии. Поэтому, разлагая функцию  $U(R)$  в ряд по малым смещениям относительно новых равновесных положений и отбрасывая в этом ряду слагаемые третьего и более высокого порядка малости, вводя нормальные координаты, отвечающие колебаниям ядер относительно новых положений равновесия, получаем для собственных функций и значений оператора  $\hat{T}_R + U(R)$  следующие значения:

$$\Phi_N(R) \equiv \Phi_{\dots N_x \dots}(R) = \prod_x \Phi_{N_x}(q_x - q_{x, \alpha}), \quad (7,7a)$$

$$E_{\alpha}^f, N \equiv E_{\alpha, \dots N_x \dots} = E_{\alpha, 0}^f + \sum_x \hbar\omega_x \left( N_x + \frac{1}{2} \right). \quad (7,7b)$$

В (7,7a)  $\Phi_{N_x}(q_x)$  — волновая функция гармонического осциллятора нормальной координаты  $q_x$ ; величина  $q_{x, \alpha}$  — равновесное значение этой координаты в таком состоянии кристалла, когда возбуждена только молекула  $\alpha$ ; квантовое число  $N_x = 0, 1, 2, \dots$  определяет состояние осциллятора  $x$ .

В соотношении (7,7b) в силу трансляционной симметрии величина  $E_{\alpha, 0}^f$  не зависит фактически от вектора  $\alpha$ . В тех же кристал-

лах, где среди элементов симметрии решетки имеются такие, которые переводят молекулы элементарной ячейки друг в друга, величина  $E_{\alpha, 0}^f$  не зависит также и от индекса  $\alpha$ . Волновая функция кристалла в рассматриваемом простейшем мультипликативном приближении имеет следующий вид:

$$\Psi_{\alpha, N}^f(r, R) = \chi_{\alpha}^f(r) \Phi \dots N_x \dots (R). \quad (7,8)$$

Состояния (7,8) выше были найдены без учета резонансного взаимодействия между молекулами, что оправдано, если это взаимодействие слабо. Оно в этом случае может быть учтено в следующем приближении; см. § 2 гл. IX. Здесь же отметим лишь, что попытки уточнения использованного выше расчета состояний кристалла в условиях сильного экситон-фононного взаимодействия были предприняты в целом ряде работ (см. [18—20]).

В частности, в работе Рашбы [18] рассматривались такие возбужденные состояния кристалла, когда возбуждение сосредоточено не на одной молекуле, как в (7,8), а охватывает некоторую ограниченную область кристалла. В том случае, когда время резонансной передачи возбуждения от молекулы к молекуле мало по сравнению с временем перехода молекул в новые равновесные положения\*), локальная деформация в области локализации возбуждения, как и в задаче о поляроне [15], также может возникнуть. Ее вид при этом оказывается согласованным с видом функции, определяющей характер распределения возбуждения по молекулам кристалла в окрестности локальной деформации. В частности, если в такой модели резонансное взаимодействие устремить к нулю, состояния, найденные в [18], переходят в (7,8).

В заключение отметим, что внутри одной и той же экситонной зоны, если только она достаточно широка, могут быть реализованы как состояния, в которых экситон-фононное взаимодействие является сильным, так и состояния, в которых роль этого взаимодействия слаба и может быть рассмотрена методом теории возмущений (по этому поводу более подробно см. [13]). Только в случае достаточно узких зон экситонные состояния, вероятно, могут быть близкими по своей природе к «локализованным» экситонам, о которых выше шла речь\*\*).

\*) Как уже указывалось выше, в этом случае реализованными могут быть также и состояния свободных экситонов, которым не отвечает наличие локальной деформации. Поскольку, однако, все эти состояния были найдены вариационным методом, физический смысл следует придавать лишь тем из них, которым отвечает наименьшая энергия кристалла. Как показано в работе [18], в одномерных кристаллах даже при наличии сильного резонансного взаимодействия между молекулами экситон-фононное взаимодействие приводит в некоторых случаях к тому, что наименьшей энергии кристалла с экситоном отвечает состояние с локальной деформацией.

\*\*) В [13] было показано, что в некоторых случаях экситон-фононное взаимодействие остается слабым и для узких экситонных зон.

Что же касается случая широких экситонных зон, то для них количественная теория состояний во всем интервале значений волнового вектора в настоящее время отсутствует. Упомянутые выше работы, где использовался вариационный метод, позволяют, как уже указывалось, рассмотреть свойства только нижайших состояний в зоне.

### § 8. Электронно-колебательные (вибронные) возбуждения в молекулярных кристаллах

Выше, по существу, предполагалось, что экситон Френкеля представляет собой чисто электронное внутримолекулярное возбуждение, способное перемещаться по кристаллу, а под фононами понимались элементарные возбуждения решетки, отвечающие внешним степеням свободы молекул (поступательные смещения и повороты). Частоты этих внешних колебаний составляют обычно величину порядка  $10\text{--}100\text{ см}^{-1}$  и характерны только для кристалла. Поэтому эти колебания часто называют колебаниями решетки, для того чтобы отличить их от внутримолекулярных колебаний атомов молекулы друг относительно друга, при которых не перемещается центр тяжести молекулы и не происходит вращения молекулы как целого. Частоты внутримолекулярных колебаний примерно на порядок больше частот внешних колебаний ( $500\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ ) и мало изменяются при изменении агрегатного состояния вещества. Поэтому спектр поглощения молекулярных кристаллов, как, впрочем, и спектр поглощения отдельных молекул, содержит наряду с линиями чисто электронных переходов, вообще говоря, достаточно четко различаемые линии поглощения, отвечающие различным комбинациям электронного перехода с внутримолекулярными колебаниями. Частоты этих линий в видимой и ультрафиолетовой областях спектра удовлетворяют приближенно формулам вида

$$\nu = \nu_{эл}^f + n \cdot \nu_1 + m \cdot \nu_2 + \dots; \quad n, m = 0, 1, 2, \dots, \quad (8,1)$$

где  $\nu_{эл}^f$  — частота чисто электронного перехода  $0 \rightarrow f$ , величины  $\nu_1, \nu_2, \dots$  — частоты внутримолекулярных колебаний.

Приближенный характер соотношения (8,1) обусловлен, в частности, тем, что частоты внутримолекулярных колебаний заметно зависят от состояния электронной подсистемы (т. е. частоты  $\nu_i$  зависят от номера  $f$ ; в частности, при электронном возбуждении молекул ароматического ряда частоты  $\nu_i$  изменяются на величину порядка  $50\text{ см}^{-1}$ ). Кроме того, в (8,1) не принят во внимание ангармонизм колебаний, существенный при больших значениях чисел  $n, m, \dots$

Из-за большого различия масс ядер и электронов при анализе молекулярных систем обычно используют адиабатическое приближение, позволяющее, в частности, объяснить уже упомянутые особенности соотношения (8,1). Кроме того, это приближение позволяет

рассмотреть распределение интенсивностей оптических переходов на рассматриваемые здесь электронно-колебательные (вибронные) уровни молекул. Как это впервые отметили Симпсон и Петерсон [21] (см. также работу Мак-Клюра [22]), при агрегации молекул в кристалл у электронно-колебательных состояний возникают некоторые новые и существенные моменты. Для их характеристики рассмотрим сначала ситуацию, которая имеет место для изолированной молекулы, а затем перейдем к случаю кристалла.

В изолированной молекуле можно приближенно выделить две подсистемы: медленную подсистему, состоящую из тяжелых и медленно перемещающихся ядер, и быструю подсистему, представляющую собой совокупность легких электронов. В адиабатическом приближении быстрая подсистема следует за мгновенной конфигурацией медленной, которая «чувствует» лишь усредненную конфигурацию электронного облака. Поэтому в адиабатическом приближении волновая функция молекулы ( $r$  — координаты электронов,  $R$  — ядер) выбирается в виде

$$\Psi_{f,n}(r, R) = \psi_f(r, R) \varphi_n^f(R), \quad (8,2)$$

где  $\psi_f(r, R)$  — волновая функция электронов в  $f$ -м состоянии, зависящая от конфигурации ядер  $R$  как от параметра, а  $\varphi_n^f(R)$  — волновая функция ядер, находящихся в  $n$ -м состоянии, не зависящая от мгновенных конфигураций электронов, однако зависящая от их состояния.

Если оператор Гамильтона молекулы

$$\hat{H} = \hat{T}_R + \hat{V}(r, R), \quad (8,3)$$

где  $\hat{T}_R$  — оператор кинетической энергии ядер молекулы, а  $\hat{V}(r, R)$  — оператор энергии взаимодействия ядер, а также энергии электронов, находящихся в поле фиксированных ядер, то уравнения, которым удовлетворяют функции, фигурирующие в (8,2), можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \hat{V}(r, R) \psi_f(r, R) &= V_f(R) \psi_f(r, R), \\ [\hat{T}_R + V_f(R)] \varphi_n^f(R) &= E_{f,n} \varphi_n^f(R). \end{aligned} \quad (8,4)$$

Здесь  $V_f(R)$  — собственное значение оператора  $\hat{V}(r, R)$ , а  $E_{f,n}$  — полная энергия молекулы, находящейся в вибронном состоянии ( $f, n$ ). Как это следует из (8,4), функция  $V_f(R)$  играет роль потенциальной энергии ядер. Таким образом, как равновесные положения ядер, так и их колебательные частоты оказываются зависящими от состояния  $f$ , в котором находится электронная подсистема. Анализ условий применимости адиабатического приближения показывает, что это приближение пригодно, если в актуальной области значений  $R$  поверхность  $V_f(R)$  (электронное состояние  $f$ , ради простоты, предполагаем

невыврожденным) отделена от ближайшей поверхности  $V_{f'}(R)$ ,  $f' \neq f$  расстоянием, которое велико по сравнению с частотами внутримолекулярных колебаний. Только в этом случае можно в первом приближении считать, что возбуждение малых внутримолекулярных колебаний не приводит к переходам  $f' \rightarrow f$ .

Интенсивность дипольного перехода из основного состояния ( $f = 0$ ,  $n = 0$ ) в какое-либо вибронное состояние определяется квадратом матричного элемента оператора дипольного момента молекулы  $\hat{\mathbf{p}}$ . Дипольный момент  $\hat{\mathbf{p}}$  состоит из двух слагаемых,  $\hat{\mathbf{p}} = \hat{\mathbf{p}}_e + \hat{\mathbf{p}}_я$ , одно из которых зависит от координат электронов ( $\hat{\mathbf{p}}_e$ ), а другое ( $\hat{\mathbf{p}}_я$ ) — от координат ядер. Однако из-за ортогональности электронных волновых функций

$$(\Psi_{f, n}, \hat{\mathbf{p}}_я \Psi_{00}) \equiv \int \Psi_{f, n}^*(r, R) \hat{\mathbf{p}}_я \Psi_{00}(r, R) dr dR = 0.$$

Поэтому

$$\hat{\mathbf{p}}_{0n}^{0f} \equiv (\Psi_{f, n}, \hat{\mathbf{p}} \Psi_{00}) = \int \Phi_n^*(R) \Phi_0^0(R) \mathbf{p}_e^{0f}(R) dR, \quad (8.5)$$

где

$$\mathbf{p}_e^{0f} = \int \Psi_f^*(r, R) \hat{\mathbf{p}}_e \Psi_0(r, R) dr. \quad (8.6)$$

Если величина (8,6) слабо зависит от  $R$ , а это, по-видимому, всегда имеет место для достаточно интенсивных дипольных переходов, то ее можно вынести за знак интеграла в (8,5), положив в ней  $R = R_0$ , где  $R_0$  отвечает равновесной конфигурации ядер молекулы в основном состоянии. Тогда, очевидно,

$$(\Psi_{f, n}, \hat{\mathbf{p}} \Psi_{00}) = \mathbf{p}_e^{0f}(\Phi_n^f, \Phi_0^0). \quad (8.7)$$

Волновые функции  $\Phi_n^f$  и  $\Phi_0^0$ , вообще говоря, не ортогональны, ибо являются собственными функциями разных операторов (при  $f \neq 0$ ). Поскольку, однако, функция  $\Phi_0^0$  нормирована, то

$$\sum_n |(\Phi_n^f, \Phi_0^0)|^2 = 1.$$

Следовательно, в соответствии с (8,5) и (8,7),

$$\sum_n |\mathbf{p}_{0n}^{0f}|^2 = |\mathbf{p}_e^{0f}|^2 \sum_n |(\Phi_n^f, \Phi_0^0)|^2 = |\mathbf{p}_e^{0f}|^2. \quad (8.8)$$

Частоты внутримолекулярных колебаний примерно на порядок меньше частот чисто электронных переходов в рассматриваемой области спектра, а величины  $|(\Phi_n^f, \Phi_0^0)|^2$  с ростом  $n$  достаточно быстро убывают. Поэтому из (8,8) следует\*), что сумма сил осцилляторов для

\*) Напомним, что сила осциллятора пропорциональна не только квадрату матричного элемента оператора дипольного момента, но также и частоте перехода.

вибронных переходов в рассмотренном выше приближении для молекулы равна силе осциллятора чисто электронного перехода при неучете колебаний ядер. Естественно, что возникает вопрос о том, в какой мере и когда это приближенное правило справедливо также и для вибронных переходов в кристалле. Для того чтобы ответить на этот вопрос, необходимо более подробно рассмотреть характер экситонных состояний в молекулярном кристалле, которые возникают при учете взаимодействия электронов кристалла с внутримолекулярными колебаниями.

В уже упоминавшейся работе Симпсона и Петерсона [21] было показано (в основном качественными рассуждениями), что в молекулярных кристаллах при анализе взаимодействия экситонов с внутримолекулярными колебаниями следует различать две предельные ситуации. Одна из них, названная в [21] случаем слабой связи, реализуется, если время резонансного переноса электронного возбуждения к соседней молекуле велико по сравнению с временем релаксации системы ядер молекулы, состоящей в переходе их в новые равновесные положения при электронном возбуждении молекулы.

Пусть  $V$  — ширина экситонной зоны, а  $\delta \leq \hbar\nu$  — ширина линии поглощения, отвечающего чисто электронному переходу в молекуле \*). Поскольку время переноса электронного возбуждения  $\tau_e \simeq \hbar/V$ , а время релаксации ядер  $\tau_\alpha \simeq \hbar/\delta$ , ясно, что случай слабой связи (речь, таким образом, идет о слабости межмолекулярного резонансного взаимодействия) реализуется, если

$$\frac{V}{\hbar\nu} \leq \frac{V}{\delta} \ll 1. \quad (8.9)$$

В этом случае, по крайней мере в нулевом приближении, остается справедливой модель ориентированного газа. Именно, несмотря на учет взаимодействия электронов с внутримолекулярными колебаниями, волновая функция молекулы кристалла, находящейся в вибронном состоянии, имеет вид (8.2), т. е. точно такой, какой имеет волновая функция изолированной молекулы. Поэтому в этом предельном случае сумма сил осцилляторов вибронных переходов, как и для изолированной молекулы, равна силе осциллятора электронного перехода при неучете колебания молекулы. Последующий учет резонансного межмолекулярного взаимодействия путем использования, в простейшем варианте, например, приближения Гайтлера — Лондона (см. гл. I), позволяет для каждого вибронного перехода найти свою систему экситонных зон, свое давидовское расщепление и т. д. Возникающие экситонные состояния, отвечающие теперь волнам электронно-колебательного возбуждения, так же как и при неучете взаимодействия электронов

\*) Здесь  $\nu$  — частота того внутримолекулярного колебания, которое наиболее интенсивно взаимодействует с электронной подсистемой в области резонанса.

с колебаниями молекулы, внутри каждой экситонной зоны определяются заданием волнового вектора и имеют свою эффективную массу. Однако существенное отличие расчета энергии экситонов в этом случае состоит в том, что теперь матричный элемент перехода в молекуле не равен  $p_e^{0f}$ , а определяется выражением (8,7), которое даже для перехода с  $n=0$  отличается от  $p_e^{0f}$  множителем  $(\varphi_0^f, \varphi_0^0) \neq 1$ . Значения величин  $p_e^{0f}$ , а также  $(\varphi_n^f, \varphi_n^0)$  берутся обычно из экспериментов по изучению спектров молекул в газе.

Допустим теперь, что в кристалле выполняется неравенство, обратное неравенству (8,9), т. е. межмолекулярный перенос экситона осуществляется за время, в течение которого внутри молекулы не успевает произойти перестройка ее равновесной конфигурации и спектра частот. Тогда, если, как и ранее, использовать адиабатическое приближение, в качестве быстрых движений можно рассматривать не только внутримолекулярные движения электронов, но также и движение электронного возбуждения по кристаллу\*). В этом предельном случае (случай сильной резонансной связи между молекулами) в адиабатическом приближении волновая функция кристалла имеет вид

$$\Psi_{in}(r, R) = \psi_i(r, R) \varphi_n^l(R), \quad (8,10)$$

где  $\psi_i(r, R)$  — волновая функция электронов в кристалле в состоянии  $i$ , найденная при фиксированных положениях ядер  $R$ , а  $\varphi_n^l(R)$  — волновая функция ядер, описывающая их колебания относительно равновесных положений в условиях, когда электронная подсистема находится в состоянии  $i$ . Если электронное состояние  $i$  таково, что функции  $\psi_i(r, R)$  отвечает область электронного возбуждения кристалла, большая по сравнению с размером элементарной ячейки (напомним, что при  $R=R_0$ , где  $R_0$  — положения ядер в идеальной решетке, состояния  $\psi_i(r, R)$  переходят в стационарные состояния экситона, равномерно распределенные по всему кристаллу), в каждой молекуле кристалла равновесные положения ядер в условиях, когда электронная подсистема находится в состоянии  $i$ , мало отличаются от положений ядер идеальной решетки. Если этим отличием совсем пренебречь, т. е. считать в нулевом приближении, что при возбуждении электронов у ядер не происходит перестройки равновесных положений и спектра частот, приходим к модели независимых электронных и колебательных движений.

Из-за трансляционной симметрии каждому внутримолекулярному колебанию в спектре колебаний решетки отвечает по меньшей мере одна ветвь оптических колебаний решетки (фактически число этих ветвей равно  $\sigma r$ , где  $\sigma$  — число молекул в ячейке, а  $r$  — кратность

\*) Это допущение не оправдано для тех экситонных состояний, которым отвечают малые групповые скорости экситона.



вырождения внутримолекулярного колебания). Поэтому в рассматриваемом приближении вибронным состояниям в кристалле отвечает волновая функция

$$\Psi_{\mathbf{k}\mu, \dots N_{\mathbf{x}} \dots}(r, R) = \Psi_{\mu\mathbf{k}}(r) \prod_{\mathbf{x}} \Phi_{N_{\mathbf{x}}}(q_{\mathbf{x}}), \quad (8,11)$$

где  $\mathbf{x} \equiv (\mathbf{q}, \nu)$ ,  $\mathbf{q}$  — волновой вектор оптического фонона,  $\nu$  — номер его ветви;  $\Phi_N(q)$  — волновая функция гармонического осциллятора в состоянии  $N$  ( $N = 0, 1, 2, \dots$ ) [см. также (7,7)]. Состоянию (8,11) отвечает энергия возбуждения кристалла

$$E_{\mathbf{k}\mu, \dots N_{\mathbf{x}} \dots} = E_{\mu}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{q}\nu} \hbar\omega_{\nu}(\mathbf{q}) N_{\mathbf{q}\nu}, \quad (8,12)$$

так что, если в этом соотношении пренебречь дисперсией частот фононов и экситонов, приходим к эмпирической формуле (8,1).

В используемом подходе рассматриваемые здесь экситоны и оптические фононы выступают как независимые и несвязанные квазичастицы. В отличие от случая слабой резонансной связи, теперь вибронные состояния характеризуются уже не одним значением волнового вектора, а целым набором волновых векторов, отвечающих волновому вектору экситона и волновым векторам фононов. Поэтому, в частности, при возбуждении этих состояний светом закон сохранения волнового вектора и энергии принимает вид (в основном состоянии экситон и колебания молекул отсутствуют — низкие  $T$ )

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k} + \sum_{\nu} \mathbf{q}_{\nu} N_{\mathbf{q}\nu}, \quad \hbar\omega = E_{\mathbf{k}\mu, \dots N_{\mathbf{x}} \dots}$$

и отвечает распаду фотона, вообще говоря, на несколько квазичастиц, вместо

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}, \quad \hbar\omega = E_{\mu}(\mathbf{Q}),$$

что имеет место в случае слабой резонансной связи.

Уже из сказанного выше следует, что рассмотрение, при котором экситоны и внутримолекулярные фононы считаются независимыми квазичастицами, является весьма приближенным. В частности, ясно, что при наличии достаточно интенсивного взаимодействия между ними возможно, в принципе, образование предельно связанных состояний, когда возбуждения и электронное, и колебательное оказываются локализованными на одной и той же молекуле. В этом случае, таким образом, возникают состояния, которые отвечают ранее рассмотренному приближению слабого резонансного взаимодействия. Однако наличие таких состояний в вибронном спектре отнюдь не исключает наличия состояний несвязанных электронного экситона и внутримолекулярного фонона. Оба эти типа состояний в вибронном спектре могут присутствовать, вообще говоря, одновременно, подобно тому как в спектре двух взаимодействующих частиц наряду с состояниями

непрерывного спектра, отвечающими несвязанным частицам, могут присутствовать также и связанные состояния.

Количественному исследованию проблемы вибронных спектров были посвящены работы Меррифилда [25], Саны [26] и Рашбы [27].

В частности, в работе Меррифилда [25] было показано, что для анализа вибронных спектров может быть использован следующий гамильтониан:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}\mu} E_{\mu}(\mathbf{k}) B_{\mu}^{+}(\mathbf{k}) B_{\mu}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{q}\nu} \hbar\omega_{\nu}(\mathbf{q}) a_{\nu}^{+}(\mathbf{q}) a_{\nu}(\mathbf{q}) + \sum_{\mu\mathbf{k}, \mu'\mathbf{k}'} \hat{V}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\mu\mu'} B_{\mu}^{+}(\mathbf{k}) B_{\mu'}(\mathbf{k}'), \quad (8,13)$$

где  $E_{\mu}(\mathbf{k})$  — энергия экситона ( $\mu\mathbf{k}$ ),  $\hbar\omega_{\nu}(\mathbf{q})$  — энергия оптического фонона ( $\nu, \mathbf{q}$ ),  $a_{\nu}^{+}(\mathbf{q})$ ,  $a_{\nu}(\mathbf{q})$  — бозе-операторы рождения и уничтожения фонона ( $\nu\mathbf{k}$ ),  $B_{\mu}^{+}(\mathbf{k})$ ,  $B_{\mu}(\mathbf{k})$  — бозе-операторы рождения и уничтожения экситона ( $\mu\mathbf{k}$ ),  $\hat{V}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\mu\mu'}$  — оператор, содержащий как линейные, так и квадратичные слагаемые по операторам  $a^{+}$ ,  $a$ .

В работе [25] было показано, что линейные слагаемые в  $\hat{V}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\mu\mu'}$  возникают из-за смещений равновесных положений ядер при электронном возбуждении молекулы, тогда как квадратичные — из-за изменения спектра частот колебаний. При получении (8,13) в [25] адиабатическое приближение было использовано только для отдельных молекул, так что анализ (8,13) позволяет рассмотреть вибронные состояния в молекулярном кристалле при любой интенсивности резонансного взаимодействия между молекулами.

Меррифилд [25] в операторе (8,13) ограничился только теми слагаемыми экситон-фононного взаимодействия, которые линейны относительно операторов  $a^{+}$ ,  $a$ , и проследил изменение структуры экситонной зоны, которая возникает в процессе «одевания» экситона в «шубу», состоящую из виртуальных оптических фононов. Хотя Меррифилд [25], используя одну из форм вариационного метода, применил свою теорию только к одномерной цепочке, полученные им результаты качественно справедливы, по-видимому, и в общем случае. Им, в частности, было показано, что с увеличением экситон-фононного взаимодействия ширина экситонной зоны убывает. Убывает, кроме того, для нижайшего вибронного состояния, т. е. состояния, в котором реальные фононы отсутствуют, и так называемый множитель Франка — Кондона, который определяет ту часть полной интенсивности дипольных переходов на вибронные уровни, которая остается у бесфононного перехода при учете экситон-колебательного взаимодействия (напомним, что в соответствии с (8,8) для изолированной молекулы этот множитель равен  $|\langle \Phi_0^0, \Phi_0^0 \rangle|^2$ ).

В отличие от Меррифилда [25], Сана [26] рассматривал не только нижайшее вибронное состояние, но также состояние с одним внутри-

молекулярным колебанием. Им для функции Грина экситона при учете экситон-фононного взаимодействия было составлено уравнение Дайсона. Однако в этом уравнении точное выражение для массового оператора было заменено приближенным выражением, которое отвечает графику Фейнмана только с одной фононной линией (это приближение подробно обсуждается в § 3 гл. IV в связи с теорией формы экситонных линий поглощения). Определив в указанном приближении полюсы функции Грина для экситона, Сана нашел новые ветви спектра.

Работы Симпсона и Петерсона [21], Меррифилла [25] и Саны [26] получили дальнейшее развитие в работе Рашбы [27] (см. также статью Филпотта, *J. Chem. Phys.* **47**, 2534 (1937)). В этой работе в качестве основного механизма экситон-фононного взаимодействия рассматривается изменение  $\Delta_\nu$  колебательных частот при возбуждении молекул.

Частоты внутримолекулярных колебаний электронно-возбужденной молекулы при снятии электронного возбуждения увеличиваются. Поэтому распад электронно-колебательного возбуждения, при котором электронное и колебательное возбуждения оказываются на разных молекулах, связан как бы с изменением потенциальной энергии их относительного движения и, вообще говоря, не всегда может быть энергетически выгодным.

Допустим, ради простоты, что ширина зоны экситона при неучете экситон-фононного взаимодействия велика по сравнению с шириной ветви энергии фонона  $\hbar\omega_\nu(\mathbf{q})$ . В этом случае фонон практически «стоит» на месте, а экситон движется, находясь в поле притяжения, действующего со стороны фонона. Тогда, если величина  $\Delta_\nu$  не мала по сравнению с шириной экситонной зоны, нижняя часть энергетического спектра будет представлять собой зону одночастичных состояний, отвечающих совместному движению электронного и колебательного возбуждений с квазиимпульсом  $\mathbf{k}^*$ ). При этом электронное и колебательное возбуждения образуют связанное состояние, двигаясь друг относительно друга в ограниченной области пространства и проводя часть времени на одном и том же узле\*\*). Выше в шкале энергий располагаются диссоциированные состояния, т. е. область двухчастичных возбуждений, соответствующих независимому

---

\*) Возникновение перемещающегося составного возбуждения обусловлено тем, что в действительности и фонон способен перемещаться. Однако движению фонона соответствует относительно большая эффективная масса, так что зоны одночастичных состояний узки, а давидовское расщепление для них мало.

\*\*) Если глубина «ям», т. е. величина  $\Delta_\nu$ , велика по сравнению с шириной экситонной зоны, в этих состояниях экситон и фонон всегда практически «сидят» на одном и том же узле. Таким образом, в этом случае, в частности, появляются экситонные состояния, которые отвечают случаю слабого резонансного взаимодействия, рассмотренного Симпсоном и Петерсоном [21].

движению электронного и колебательного возбуждений\*). Если величина  $\Delta_v$  мала по сравнению с шириной экситонной зоны, связанные состояния не возникают, а двухчастичные возбуждения охватывают всю область спектра.

Однако, как показано в [27], при всех условиях случай слабой резонансной связи по Симпсону и Петерсону [21] позволяет правильно определить положение центра тяжести вибронного спектра и его интегральную интенсивность (см. также [42]). Сопоставление теории [27] с экспериментальными данными для нафталина проведено в [28].

### § 9. Расчет экситонных зон в антрацене

Кристалл антрацена принадлежит к моноклинной системе. В элементарной ячейке этого кристалла, образованной тремя базисными векторами  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ , из которых вектор  $\mathbf{b}$  направлен вдоль моноклинной оси, содержится две молекулы (рис. 3). Антрацен относится к группе кристаллического класса  $C_{2h}^5$ . Векторы  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  ортогональны,

тогда как для векторов  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{c}$  имеет место  $\mathbf{ac} = ac \cos 125^\circ$ . Длины базисных векторов:  $a = 8,56 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,04 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,16 \text{ \AA}$ .

Положение центра масс молекул в элементарной ячейке определяется, как это было принято в гл. I, векторами  $\mathbf{r}_{n\alpha} = \mathbf{n} + \rho_\alpha$ , где  $\mathbf{n}$  — целочисленный вектор решетки. В случае антрацена

$$\rho = \begin{cases} 0, & \text{если } \alpha = 1; \\ (\mathbf{a} + \mathbf{b})/2, & \text{если } \alpha = 2. \end{cases} \quad (9,1)$$

В дальнейшем будем рассматривать экситонные состояния в антрацене, возникающие в окрестности двух нижайших синглетных

возбужденных молекулярных состояний  $f_1$  и  $f_2$ ,  $\epsilon_{f_1} \approx 26\,500 \text{ см}^{-1}$ ,  $\epsilon_{f_2} \approx 40\,000 \text{ см}^{-1}$ , переходы в которые из основного состояния разрешены в дипольном приближении. Матричный элемент дипольного момента  $\mathbf{p}^{0f_1}$  лежит в плоскости молекулы антрацена и направлен вдоль ее средней оси  $M$ . Матричный элемент  $\mathbf{p}^{0f_2}$  лежит в той же плоскости, однако направлен вдоль длинной оси молекулы  $L$ . Углы,

\*) Энергетический интервал, который отвечает этим состояниям, равен примерно ширине экситонной зоны чисто электронного возбуждения.

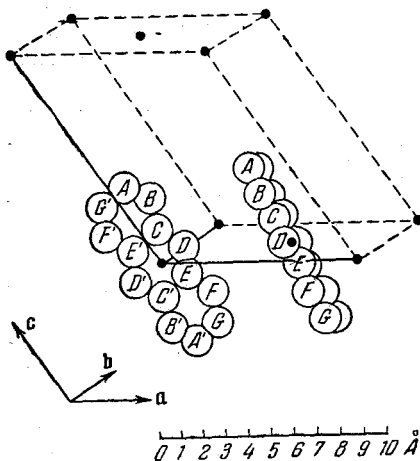


Рис. 3.

которые образуют средняя и длинная оси молекулы  $\alpha = 1$  с базисными векторами  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}' = [\mathbf{ab}]$ , представлены в табл. 4, заимствованной нами из [34]. Ориентация молекулы  $\alpha = 2$  получается из ориентации молекулы  $\alpha = 1$  отражением в плоскости, образованной векторами  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{c}$ .

Таблица 4

	<i>M</i>	<i>L</i>
<b>a</b>	71,3	119,7
<b>b</b>	26,6	97,0
<b>c'</b>	71,8	30,6

Расчету нижайших экситонных состояний в антрацене с использованием метода Гайтлера — Лондона посвящены работы [24, 29 — 31, 37]. В работах [24, 29, 30, 37] рассматривались лишь состояния с  $\mathbf{k} \approx 0$ , причем принималось во внимание также смешивание молекулярных конфигураций. В работе [31] смешивание молекулярных конфигураций не принималось во внимание, однако в этой работе для некоторых направлений волнового вектора вычислена форма нижайших экситонных зон в приближении Гайтлера — Лондона. В работе [24] при рассмотрении межмолекулярного взаимодействия учтен, как и в [37], вклад в ближкодействие, возникающий от высших мультиполей (см. также [37]), и, кроме того, обсуждалась роль запаздывания. В связи с последним отметим, что если интересоваться положением достаточно узких экситонных линий поглощения, то учитывать запаздывание при нахождении резонансных частот не следует. Действительно, как показано в гл. III, линии экситонного поглощения соответствуют таким частотам, на которых при неучете затухания коэффициент преломления света  $n(\omega)$  обращается в бесконечность. Полюсы же  $n(\omega)$ , как показано там же (см. также [1] и [32], § 12 и § 14), реализуются при  $\omega = E_\mu(\mathbf{Q})/\hbar$ , где  $E_\mu(\mathbf{Q})$  — энергия кулоновского экситона, найденная, по определению, при неучете запаздывающего взаимодействия ( $\mathbf{Q}$  — волновой вектор света).

В этом параграфе сначала будут приведены некоторые результаты расчета формы экситонных зон в антрацене в приближении Гайтлера — Лондона. Затем эти результаты будут уточнены в соответствии с теорией, развитой в §§ 2—6\*).

Будем при расчете матрицы  $L_{\alpha\beta}^{f'f'}(\mathbf{k})$  [см. (4,7)] принимать во внимание только диполь-дипольное взаимодействие между молекулами. Используя соотношения (2,16), (2,17) гл. I и (30.31) из книги [33], имеем

$$L_{\alpha\beta}^{f'f'}(\mathbf{k}) \equiv \sum_{\mathbf{m}} \langle f_0 | V_{n\alpha, m\beta} | 0 f' \rangle e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{m\beta} - \mathbf{r}_{n\alpha})} = \\ = \frac{4\pi}{v} |p^{0f}| |p^{0f'}| \sum_{\mathbf{g}} |\mathbf{g} + \mathbf{k}|^{-2} (t_{\alpha}^f[\mathbf{g} + \mathbf{k}]) (t_{\beta}^{f'}[\mathbf{g} + \mathbf{k}]) \times$$

\*) Излагаемые ниже результаты расчетов получены совместно с Н. Е. Каменогарским.

$$\begin{aligned} & \times \exp \left\{ -\frac{|\mathbf{g} + \mathbf{k}|^2}{4\gamma_0^2} + i(\mathbf{g} + \mathbf{k})(\rho_\alpha - \rho_\beta) \right\} - \gamma_0^3 |\mathbf{p}^{of}||\mathbf{p}^{of'}| \times \\ & \times \left\{ \sum_n' \left[ (t_\alpha^f t_\beta^{f'}) \frac{1}{\xi_n} \frac{\partial H(\xi_n)}{\partial \xi_n} + \frac{(t_\alpha^f \mathbf{r}_{n\alpha, \beta})(t_\beta^{f'} \mathbf{r}_{n\alpha, \beta})}{|\mathbf{r}_{n\alpha, \beta}|^2} \right] \times \right. \\ & \left. \times \left( \frac{\partial^2 H(\xi_n)}{\partial \xi_n^2} - \frac{1}{\xi_n} \frac{\partial H(\xi_n)}{\partial \xi_n} \right) \right\} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{n\alpha, \beta}} + \frac{4\delta_{\alpha\beta}(t_\alpha^f t_\beta^{f'})}{3\sqrt{\pi}} \Bigg\}, \quad (9.2) \end{aligned}$$

где  $\mathbf{g}$  — целочисленный вектор обратной решетки;

$$\begin{aligned} \mathbf{g} &= 2\pi \sum_{i=1}^3 \eta_i \mathbf{b}_i, \quad \eta_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots; \\ \mathbf{b}_1 &= \frac{1}{v} [\mathbf{b} \times \mathbf{c}], \quad \mathbf{b}_2 = \frac{1}{v} [\mathbf{c} \times \mathbf{a}], \quad \mathbf{b}_3 = \frac{1}{v} [\mathbf{a} \times \mathbf{b}]; \end{aligned} \quad (9.3)$$

$v = (\mathbf{a} [\mathbf{b}\mathbf{c}])$  — объем элементарной ячейки;

$$t_\alpha = \frac{\mathbf{p}_\alpha^{of}}{|\mathbf{p}_\alpha^{of}|}; \quad \xi_n = \gamma_0 |\mathbf{r}_{n\alpha, \beta}|; \quad \mathbf{r}_{n\alpha, \beta} = \mathbf{n} + \rho_\alpha - \rho_\beta;$$

$\gamma_0$  — параметр Эвальда, который выбирается таким образом, чтобы обеспечить быструю сходимость обоих рядов, фигурирующих в (9.2). В расчетах, результаты которых приводятся ниже, этот параметр принимался равным  $\gamma_0 = 3 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$ . В (9.2) функция  $H(x)$  определяется соотношением

$$H(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{x} \int_x^\infty e^{-x^2} dx.$$

В приближении Гайтлера — Лондона каждому  $f$ , в соответствии с формулой (2.1) гл. I, отвечают две зоны экситонных состояний. Для направлений волнового вектора  $\mathbf{k}$ , параллельных или перпендикулярных вектору  $\mathbf{b}$ ,  $L_{11}^f = L_{22}^f$ . При этом имеет место соотношение (2.5а) гл. I. Результаты расчета для указанных направлений  $\mathbf{k}$  энергий

$$e_\mu(\mathbf{k}) \equiv E_\mu(\mathbf{k}) - \Delta e_f - \mathcal{D}_f,$$

отвечающих как первому, так и второму переходам в молекуле антрацена, приведены соответственно на рис. 4 и 5 (линии с крестиками).

Все еще не принимая во внимание смешивание молекулярных конфигураций, можно перейти от приближения Гайтлера — Лондона к более точному рассмотрению, которое отвечает учету состояний кристалла с двумя или более возбужденными молекулами (см. § 3). Для получения уточненных значений энергий  $E_\mu(\mathbf{k})$  воспользуемся

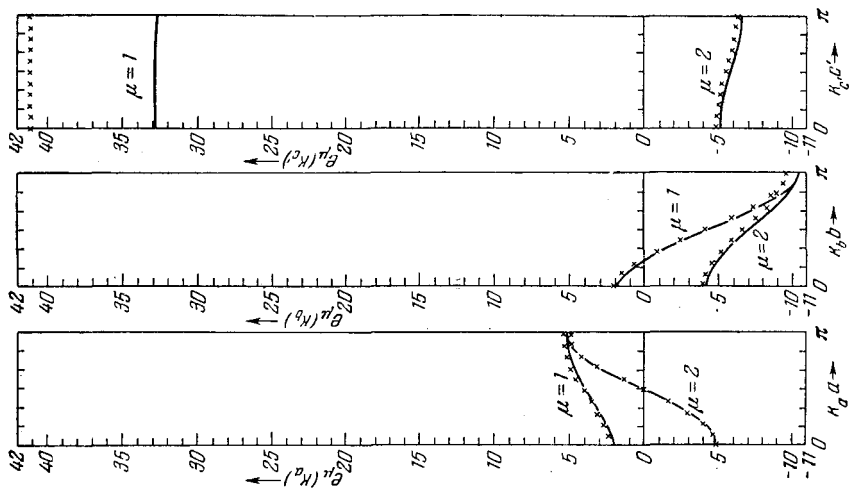


Рис. 5.

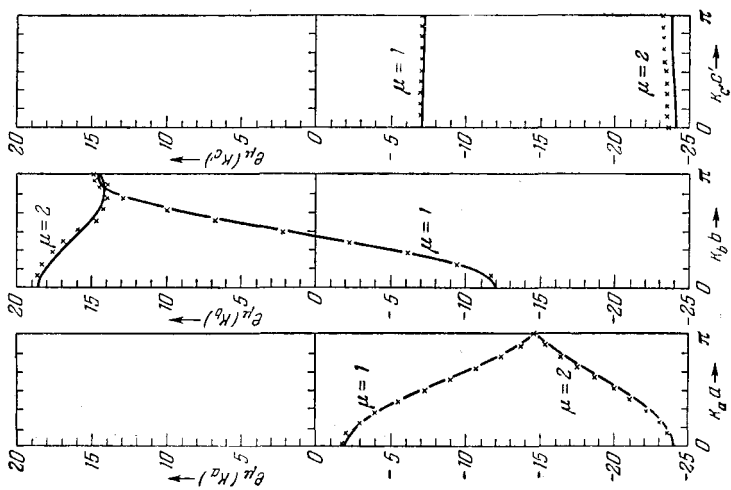


Рис. 4.

формулой (3,15). Результаты соответствующих расчетов ясны из рис. 4 и 5 (сплошные линии). Естественно, что это уточнение оказывается существенным только для экситонных состояний, соответствующих второму электронному переходу в молекуле антрацена.

На рис. 4 и 5 величины  $\epsilon_{\mu}(\mathbf{k})$  представлены в единицах энергии  $|\mathbf{p}^{0f}|^2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . В молекуле антрацена для нижайшего электронного перехода ( $f = f_1$ ) длина вектора  $\mathbf{p}^{0f}$  равна примерно  $0,61 \text{ \AA} \cdot e$ , где  $e$  — заряд электрона. В то же время для второго перехода ( $f = f_2$ ) длина вектора  $\mathbf{p}^{0f}$  равна примерно  $2,3 \text{ \AA} \cdot e$  (именно эти значения моментов, взятые из экспериментов по изучению спектров поглощения молекул антрацена в растворе, использованы также в [29, 30] \*). Поэтому значение энергии  $|\mathbf{p}^{0f}|^2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  в обратных сантиметрах для первого перехода оказывается равным  $43 \text{ см}^{-1}$ , а для второго  $610 \text{ см}^{-1}$ .

Если воспользоваться этими значениями энергии и теми результатами, которые представлены на рис. 4 и 5, а также учесть, что в антраcene частоты внутримолекулярных колебаний составляют величины порядка  $1000 \text{ см}^{-1}$  (например, частота полносимметричного внутримолекулярного колебания равна в антраcene  $1400 \text{ см}^{-1}$ ), легко убедиться в том, что неравенство (8,9), связывающее ширину экситонной зоны и частоты внутримолекулярных колебаний, более или менее выполняется лишь для экситонных зон, соответствующих первому синглетному возбужденному состоянию электронов в молекуле антрацена (т. е. состоянию  $f = f_1$ ). Для второго возбужденного состояния имеет место неравенство, обратное (8,9). В этом случае время жизни возбуждения на любой из молекул кристалла мало по сравнению с периодом внутримолекулярных колебаний, что позволяет не принимать во внимание изменение равновесной конфигурации молекулы кристалла при ее переходе из основного состояния в состояние  $f = f_2$ .

Иное имеет место для экситонных зон, отвечающих молекулярному состоянию  $f = f_1$ . В этом случае, как это следует из сказанного в § 8 (см. также [21]), в силу соотношения (8,8) сумма давидовских расщеплений, отвечающих вибронным возбуждениям, равна соответствующему расщеплению, найденному при неучете взаимодействия экситонов и внутримолекулярных колебаний. Если же для величины дипольного момента воспользоваться соотношением (8,7), то данные, представленные на рис. 4 и 5, позволяют найти не только величину расщепления, но также и форму экситонных зон, соответствующих отдельным вибронным возбуждениям в молекуле. Для этих экситонных зон рис. 4 и 5 остаются в силе и изменяется только, в соответ-

\*) Отметим, что в некоторых из цитированных в этом параграфе работ используются несколько иные значения величин, характеризующих изолированную молекулу. Однако по вопросу о выборе этих величин нет единой точки зрения даже у экспериментаторов.



ствии с соотношением (8,7), единица энергии. Для экситонных зон, отвечающих  $i$ -му вибронному возбуждению в молекуле, она оказывается равной  $|\mathbf{p}^{0f_1}|^2 (\varphi_{f_1}^0, \varphi_0^0)^2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ .

Важной характеристикой экситонных спектров, как уже указывалось ранее, является так называемое поляризационное отношение, равное отношению сил осцилляторов для разных зон давидовского расщепления. В случае антрацена, где один из двух мультиплетов всегда поляризован параллельно оси  $\mathbf{b}$  (представление  $A_u$ ), а другой — перпендикулярно этой оси (представление  $B_u$ ), в качестве меры поляризационного отношения обычно используется величина \*)

$$P(b/a) = \left[ \frac{P_b(0, \rho \equiv A_u)}{P_a(0, \rho \equiv B_u)} \right]^2, \quad (9,4)$$

где  $\mathbf{P}(0, \rho \equiv A_u)$  и  $\mathbf{P}(0, \rho \equiv B_u)$  — матричные элементы оператора дипольного момента, определяемые в общем случае соотношением (6,7а), причем

$$P_b(0, \rho) = \frac{\mathbf{P}(0, \rho) \cdot \mathbf{b}}{|\mathbf{b}|}, \quad P_a(0, \rho) = \frac{\mathbf{P}(0, \rho) \cdot \mathbf{a}}{|\mathbf{a}|},$$

где  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  — базисные векторы кристаллической решетки антрацена (см. рис. 3). В приближении Гайтлера — Лондона, когда имеет место (6,11),

$$\mathbf{P}(0, \rho \equiv A_u) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{p}_1^{0f} - \mathbf{p}_2^{0f}), \quad \mathbf{P}(0, \rho \equiv B_u) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{p}_1^{0f} + \mathbf{p}_2^{0f}). \quad (9,5)$$

В этом приближении, используя табл. 4, находим, что для  $f = f_1$

$$P\left(\frac{b}{a}\right) = \left( \frac{\cos 26,6^\circ}{\cos 71,3^\circ} \right)^2 \simeq 7,8.$$

Отметим, что при неучете смешивания молекулярных конфигураций это значение поляризационного отношения должно иметь место для всех давидовских дублетов, отвечающих различным вибронным состояниям молекулы. В действительности, однако, как это следует из экспериментов [35], это отношение оказывается различным для разных дублетов и, кроме того, заметно отличается от значения 7,8, которое следует из модели ориентированного газа. В табл. 5 приведены результаты работ [35, 36] для величин поляризационного отношения  $P(b/a)$  и давидовского расщепления в антрацене  $\Delta_D$  для нижней системы экситонных зон при  $\mathbf{k} \parallel \mathbf{c}'$ .

Таблица 5

Зоны	$\Delta_D$	$P(b/a)$
0—0	220 (190)	5
0—1	141 (150)	4,5
0—2	58 (80)	3
0—3		

\*) Величина  $P(b/a)$  для нижайших экситонных зон из-за малой величины давидовского расщепления практически совпадает с отношением сил осцилляторов.

Учет смешивания молекулярных конфигураций заметно изменяет как величину давидовского расщепления, так и величину поляризационного отношения.

Форма экситонных зон в антраcene при учете смешивания (см. § 5) приведена на рис. 6. Как и на рис. 4 и 5, крестики обозначают результаты расчетов, выполненных в приближении Гайтлера — Лондона [см. (5,9)]. В этих расчетах взаимодействие электронов

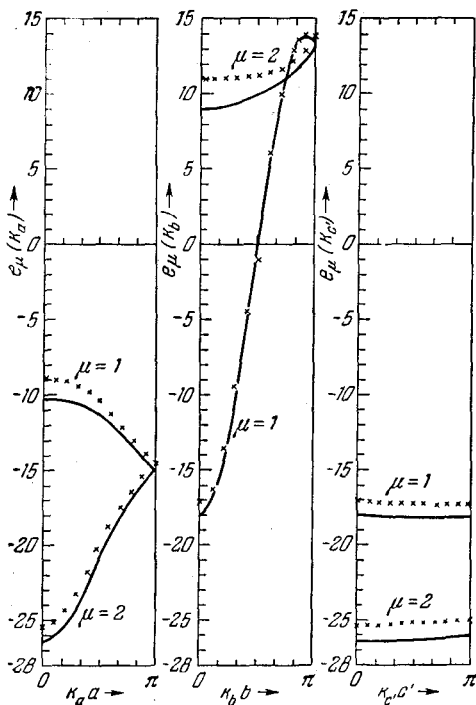


Рис. 6.

с внутримолекулярными колебаниями не принималось во внимание. Поэтому величину  $\Delta_D$  для нижнего дублета можно сопоставить сумме величин  $\Delta_D$  для всех вибронных возбуждений. Из табл. 5 следует, что эта сумма, найденная экспериментально, составляет 400—450  $\text{см}^{-1}$ . В то же время, как это следует из рис. 4, величина полного расщепления для  $\mathbf{k} \parallel \mathbf{c}'$  равна примерно 720  $\text{см}^{-1}$ , а при учете смешивания — примерно 350  $\text{см}^{-1}$ , т. е. уменьшается при этом почти в два раза. Остающееся небольшое расхождение с экспериментом обусловлено, по-видимому, вкладом, возникающим за счет высших мультиполей (об этом свидетельствуют, в частности, расчеты, выполненные в [37] и [24]).

Для нахождения величин давидовского расщепления для отдельных вибронных состояний необходимо учесть смешивание экситонных состояний с  $\mathbf{k} = 0$  одной и той же симметрии, отвечающих различным вибронным состояниям, с состоянием той же симметрии, отвечающим второму электронному переходу. Такого рода расчеты весьма громоздки \*) и требуют использования электронно-вычислительных машин (см. [24]). Поэтому ниже ограничимся лишь вычислением

\*) Если, например, ограничиться вибронными состояниями, указанными в табл. 5, то придется приводить к диагональному виду матрицу пятого порядка.

поляризационного отношения для экситонных зон, отвечающих 0—0-переходу (см. табл. 5), а также поляризационного отношения для второго электронного перехода в молекуле антрацена.

Рассмотрим сначала поляризационное отношение для 0—0-перехода. Принимая во внимание формулу (6,18), находим

$$\mathbf{P}^{(1)}(0, A_u(f_1)) = \mathbf{P}^{\Gamma-1}(0, A_u(f_1)) - \frac{2(\Delta\varepsilon_{f_2} + \mathcal{D}_{f_2}) D_{A_u(f_1) A_u(f_2)}^{(1)\Gamma-1}}{E_{A_u(f_2)}^2(0) - E_{A_u(f_1)}^2(0)} (\varphi_0^0, \varphi_0^{f_1}) \mathbf{P}^{\Gamma-1}(0, A_u(f_2)), \quad (9,5a)$$

$$\mathbf{P}^{(1)}(0, B_u(f_1)) = \mathbf{P}^{\Gamma-1}(0, B_u(f_1)) - \frac{2(\Delta\varepsilon_{f_2} + \mathcal{D}_{f_2}) D_{B_u(f_1) B_u(f_2)}^{(1)\Gamma-1}}{E_{B_u(f_2)}^2(0) - E_{B_u(f_1)}^2(0)} (\varphi_0^0, \varphi_0^{f_1}) \mathbf{P}^{\Gamma-1}(0, B_u(f_2)). \quad (9,5b)$$

При учете лишь диполь-дипольного взаимодействия между молекулами расчет с использованием метода Эвальда показывает, что  $D_{B_u(f_1) B_u(f_2)}^{(1)\Gamma-1}(0) = 4130 \text{ см}^{-1}$ ,  $D_{A_u(f_1) A_u(f_2)}^{(1)\Gamma-1}(0) = -923 \text{ см}^{-1}$ .

На рис. 7 приведены значения величин  $D_{A_u(f_1) A_u(f_2)}^{(1)\Gamma-1}(\mathbf{k})$  (кривая 1) и  $D_{B_u(f_1) B_u(f_2)}^{(2)\Gamma-1}(\mathbf{k})$  (кривая 2) при  $\mathbf{k} \neq 0$  (в единицах  $|\mathbf{p}^{0f_1}| |\mathbf{p}^{0f_2}| \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ).

Согласно [24] интеграл  $(\varphi_0^0, \varphi_0^{f_1}) \approx 0,40$ . Так как

$$E_{A_u(f_2)}(0) \simeq 37\,000 \text{ см}^{-1}, \quad E_{B_u(f_2)}(0) \simeq 60\,000 \text{ см}^{-1},$$

$$E_{A_u(f_1)}(0) \simeq E_{A_u(f_2)}(0) \simeq 26\,000 \text{ см}^{-1}$$

(эти значения энергий следуют из данных, приведенных на рис. 4 и 5), то, используя также табл. 4, находим, что в рассматриваемом приближении поляризационное отношение для рассматриваемого 0—0-перехода  $P(b/a) \simeq 5$ .

Отметим, что если использовать приведенные в [24] значения интегралов  $(\varphi_0^0, \varphi_0^{f_1}) \simeq 0,51$ ,  $(\varphi_0^0, \varphi_0^{f_2}) \simeq 0,59$  соответственно для 0—1 и 0—2-переходов, то для поляризационного отношения получаем значения 4,5 и 4, верно отражающие тенденцию изменения этого отношения с ростом числа участвующих фононов (см. табл. 5).

Поляризационное отношение для зон, соответствующих второму электронному переходу в молекуле антрацена, в приближении Гайтлера — Лондона равно (см. табл. 4)

$$P(b/a) = (\sin 7^\circ / \sin 29,7^\circ) \simeq 1/16.$$

Если теперь перейти к теории, учитывающей многомoleкулярные возбужденные состояния кристалла, и воспользоваться формулой (6,15), то это отношение возрастает примерно в  $60\,000/37\,000 = 1,6$  раз и становится равным 0,1. Учет смешивания с нижними экситонными

состояниями, на котором здесь не будем более подробно останавливаться, увеличивает это отношение примерно еще в три раза.

Отметим, однако, что при рассмотрении сильно возбужденных состояний кристалла, типа тех, которые отвечают, например, второму электрону переходу в молекуле антрацена, могут, вообще говоря, оказаться существенными эффекты смешивания с такими возбужденными состояниями кристалла, в которых нейтральность одной или нескольких молекул нарушена. Значение этих состояний для теории молекулярных кристаллов впервые было подчеркнуто Лайенсом [38] (см. в этой связи также работы [39—41]). Однако, как это было показано в уже цитированной работе [24], для синглетных экситонов, возбуждение которых светом разрешено в дипольном приближении, учет этих состояний (т. е. состояний с переносом заряда; см. в этой связи также § 4) не является сколь-нибудь существенным.

В заключение отметим, что выше кристалл предполагался бесконечным, так что при расчете энергий экситонов принималось во внимание также взаимодействие сколь угодно удаленных молекул. Однако в действительности это взаимодействие не может быть существенным, поскольку из-за наличия процессов рассеяния экситон всегда является волновым пакетом, размеры которого, в силу соотношения неопределенности, равны примерно обратной величине неопределенности волнового вектора экситона. Это обстоятельство должно исключать взаимодействие молекул на слишком больших расстояниях, делать свойства экситонов не зависящими в известных пределах от толщины кристалла, а также для дипольных экситонов оно должно ликвидировать неаналитичность зависимости энергии экситона от волнового вектора при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ . Количественная теория всех этих эффектов

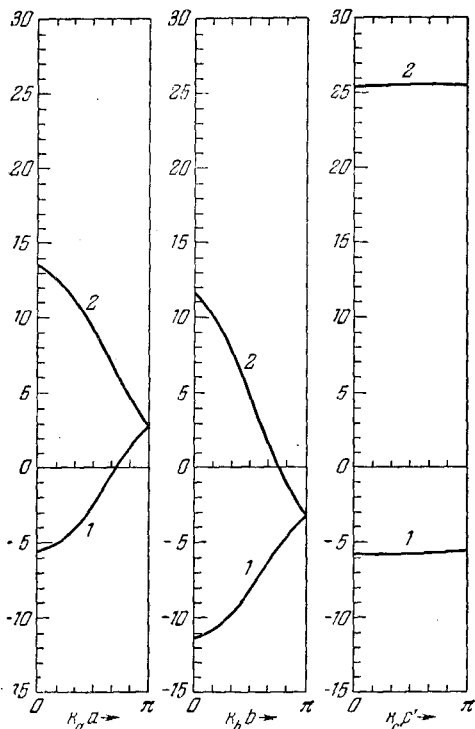


Рис. 7.

является делом будущего. Однако уже сейчас ясно, что, так как интенсивность процессов рассеяния зависит от температуры, должны зависеть от температуры также размеры волнового пакета, а следовательно и его энергия. Из-за медленного убывания с расстоянием диполь-дипольного взаимодействия между молекулами эта зависимость может быть, по-видимому, более сильной, чем получаемая в рамках обычной теории возмущений по константе экситон-фононного взаимодействия (см. в этой связи гл. IV, § 4).

Говоря об экситон-фононном взаимодействии в кристаллах типа кристалла антрацена, следует, кроме того, иметь в виду возможность возникновения в такого рода кристаллах ряда особенностей, обусловленных весьма своеобразной структурой нижней экситонной зоны. Как это следует из рис. 6, в кристалле антрацена интервал изменения энергии экситона в нижней экситонной зоне, соответствующей, например,  $0-0$ -переходу, при  $\vec{k} \rightarrow 0$  в зависимости от направления вектора  $\mathbf{s} = \mathbf{k}/k$  весьма велик и составляет примерно  $250 \text{ см}^{-1}$ . Этот эффект обусловлен неаналитической при  $\vec{k} \rightarrow 0$  частью выражения для энергии экситона.

Для нижней экситонной зоны матричный элемент дипольного момента  $\mathbf{P}(0, \mu)$ ,  $\mu = 2$  параллелен вектору  $\mathbf{b}$ . Поэтому неаналитическая часть энергии экситона, определяемая в приближении Гайтлера — Лондона соотношением

$$\tilde{E}_{\mu}^{\Gamma-L}(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{vk^2} (\mathbf{P}(\mathbf{k}, \mu) \mathbf{k})^2,$$

обращается в нуль (этот вывод сохраняет силу и при более точном рассмотрении), если только вектор  $\mathbf{k}$  перпендикулярен вектору  $\mathbf{b}$ . Если же вектор  $\mathbf{k}$  имеет также составляющую вдоль  $\mathbf{b}$ , то

$$\tilde{E}_{\mu}^{\Gamma-L}(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{vk^2 b^2} |\mathbf{P}(\mathbf{k}, \mu)|^2 (\mathbf{b}\mathbf{k})^2.$$

Таким образом, при малых  $\mathbf{k}$  наименьшие значения энергии экситона имеют место для векторов  $\mathbf{k}$ , лежащих в плоскости  $(\mathbf{a}, \mathbf{c})$ , а изменение направления  $\mathbf{k}$ , при котором компоненты  $k_a, k_b, k_c$  становятся величинами одного порядка, требует значительного возрастания энергии экситона. Поэтому экситоны с малыми  $\mathbf{k}$ , лежащими в плоскости  $(\mathbf{a}, \mathbf{c})$ , при достаточно низких температурах будут испытывать лишь такие столкновения с фононами, которые практически не выводят вектор  $\mathbf{k}$  из плоскости  $(\mathbf{a}, \mathbf{c})$ . Отсюда непосредственно следует, что при низких температурах термализованные экситоны будут распространяться вдоль плоскости  $(\mathbf{a}, \mathbf{c})$ , причем преимущественно вдоль вектора  $\mathbf{a}$ , поскольку вдоль направления  $\mathbf{c}'$  экситоны нижайших зон имеют, как это видно из рис. 6, очень большую эффективную массу.

Отмеченные выше особенности движения экситонов в антрацене при низких температурах, пока еще не изученные в должной мере ни экспериментально, ни теоретически, могут проявиться при исследовании кинетических параметров экситонов и формы экситонных линий поглощения, а также при анализе вопроса о связанных состояниях двух экситонов (т. е. о биэкситоне), поскольку в случае «плоского» движения квазичастиц сколь угодно слабое притяжение приводит к образованию связанного состояния.

Разумеется, следует иметь в виду, что в кристаллах, где нижней экситонной зоне отвечают очень малые значения силы осциллятора (например, в кристалле нафталина), указанные выше эффекты должны отсутствовать, поскольку в этих кристаллах вклад в энергию экситона от неаналитических при  $k \rightarrow 0$  слагаемых ничтожен.

Заканчивая на этом обсуждение методов исследования экситонных состояний малого радиуса, отметим здесь также работу Хакена и Штробля (H. Haken, G. Strobl, *The Triplet State*, Cambridge University Press, 1967). В этой работе для изучения роли экситон-фононного взаимодействия был использован полуфеноменологический подход. В соответствии с этим подходом предполагается, что движение ядер кристалла приводит к тому, что величины  $\mathcal{D}_f$  и  $M_{nm}^f$ , фигурирующие в выражении для оператора энергии экситонов (см., например, соотношение (2,13) этой главы), можно рассматривать как случайные функции времени, закон изменения которых не зависит от уровня и характера возбуждения экситонной подсистемы. В рамках такой модели в цитированной работе найдено, при каких значениях флуктуаций величин  $\mathcal{D}_f$  и  $M_{nm}^f$  экситоны являются свободными (когерентными), а при каких — локализованными (некогерентными). Естественно, что границы применимости этой модели могут быть установлены лишь в рамках более последовательного подхода. Сами же авторы обсуждаемой работы предполагают, что их рассмотрение может быть оправдано при не слишком низких температурах.

---

## ГЛАВА III

# ТЕОРИЯ ЭКСИТОННЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ УЧЕТЕ ЗАПАЗДЫВАЮЩЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ЗАРЯДАМИ

### § 1. Оператор энергии кристалла при учете запаздывающего взаимодействия

В предыдущих главах при рассмотрении спектра элементарных возбуждений кристалла принималось во внимание лишь кулоновское взаимодействие между зарядами. С точки зрения квантовой электродинамики (см., например, [1]) такое взаимодействие обусловлено обменом виртуальными скалярными и продольными фотонами, так что потенциальная энергия, отвечающая этому взаимодействию, определяется расположением зарядов и не зависит от распределения их скоростей. Обмен виртуальными поперечными фотонами приводит, как известно, к так называемому запаздывающему взаимодействию между зарядами.

В рассматриваемом здесь случае для учета этого взаимодействия удобно выбрать для векторного потенциала кулоновскую калибровку. При использовании этой калибровки векторный потенциал микрополя удовлетворяет условию (см. [1], § 6)

$$\operatorname{div} \mathbf{A} = 0, \quad (1,1)$$

благодаря чему полный гамильтониан системы зарядов и электромагнитного поля может быть представлен в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{\text{вз}}, \quad (1,2)$$

где  $\hat{H}_1$  — оператор энергии кристалла при учете только кулоновского взаимодействия,  $\hat{H}_2$  — оператор энергии, отвечающий свободному электромагнитному полю поперечных фотонов в пустоте,  $\hat{H}_{\text{вз}}$  — оператор взаимодействия всех зарядов с полем поперечных фотонов.

Оператор  $\hat{H}_1$  для молекулярного кристалла с неподвижными молекулами представлен выражением (1,1) гл. II, а отвечающий этому гамильтониану спектр элементарных возбуждений в экситонной области спектра рассмотрен в гл. I и II.

Гамильтониан поля поперечных фотонов  $\hat{H}_2$  имеет, как известно (см., например, [1]), следующий вид:

$$\hat{H}_2 = \sum_{\mathbf{k}, j=1,2} \hbar k c a_{\mathbf{k}j}^{\dagger} a_{\mathbf{k}j}. \quad (1,3)$$

В этом выражении  $c$  — скорость света в пустоте,  $\mathbf{k}$  — волновой вектор фотона,  $\hbar k c$  — энергия фотона,  $j$  — номер одной из двух его поперечных поляризаций,  $a_{\mathbf{k}j}^{\dagger}$  и  $a_{\mathbf{k}j}$  — бозе-операторы уничтожения и рождения фотона ( $\mathbf{k}$ ,  $j$ ). Отметим, что в отличие от сумм по  $\mathbf{k}$ , которые фигурировали в предыдущих главах, в (1,3) суммирование по  $\mathbf{k}$  охватывает всю бесконечную обратную решетку.

Оператор взаимодействия зарядов с полем поперечных фотонов в нерелятивистском (относительно движения зарядов) приближении может быть представлен выражением

$$\hat{H}_{\text{вз}} = -\frac{1}{c} \sum_{\mathbf{n}\alpha} \sum_{\nu} \frac{e_{\nu}}{m_{\nu}} \hat{\mathbf{A}}(\rho_{\nu}^{\mathbf{n}\alpha}) \hat{\mathbf{j}}_{\nu}^{(\mathbf{n}\alpha)} + \frac{1}{2c^2} \sum_{\mathbf{n}\alpha} \sum_{\nu} \frac{e_{\nu}^2}{m_{\nu}} \hat{\mathbf{A}}^2(\rho_{\nu}^{\mathbf{n}\alpha}). \quad (1,4)$$

Здесь  $\sum_{\nu}^{(\mathbf{n}\alpha)}$  означает суммирование по всем зарядам молекулы ( $\mathbf{n}\alpha$ ),

$\rho_{\nu}^{\mathbf{n}\alpha}$  — радиус-вектор  $\nu$ -го заряда в молекуле ( $\mathbf{n}\alpha$ ),  $\hat{\mathbf{j}}_{\nu}^{(\mathbf{n}\alpha)}$  — оператор его импульса. Если предполагается, что молекулы закреплены в своих равновесных положениях, массы ионов в (1,4) следует положить равными бесконечности.

Оператор векторного потенциала [1]

$$\hat{\mathbf{A}}(r) = \sum_{\mathbf{k}, j=1,2} \left( \frac{2\pi\hbar c^2}{V k c} \right)^{1/2} \mathbf{I}_{\mathbf{k}j} (a_{\mathbf{k}j} e^{i\mathbf{k}r} + a_{\mathbf{k}j}^{\dagger} e^{-i\mathbf{k}r}). \quad (1,5)$$

В этом выражении  $V$  — объем области цикличности,  $\mathbf{I}_{\mathbf{k}j}$  — орты, которые вместе с  $\mathbf{k}$  образуют тройку взаимно ортогональных векторов.

Если запаздывающее взаимодействие не принимать во внимание и в (1,2) опустить оператор  $\hat{H}_{\text{вз}}$ , то оператор  $\hat{H}$  распадается на сумму двух независимых гамильтонианов, один из которых ( $\hat{H}_1$ ) определяет элементарные возбуждения в кристалле — те, которые имеют место при неучете запаздывания, а другой ( $\hat{H}_2$ ) определяет элементарные возбуждения — поперечные фотоны в пустоте. Наличие оператора  $\hat{H}_{\text{вз}}$  приводит к взаимодействию между зарядами и поперечным электромагнитным полем. В случае атомов газа это взаимодействие приводит, в частности, к появлению так называемой радиационной ширины энергетических уровней возбужденных состояний,



В случае же неограниченного кристалла с его трансляционной симметрией радиационная ширина экситонных состояний вообще не возникает \*).

Это обстоятельство обусловлено тем, что возбужденный электрон в изолированном атоме взаимодействует с бесконечным числом степеней свободы поперечного электромагнитного поля, которым отвечают энергии элементарных возбуждений, близкие к энергии возбуждения электрона. Именно поэтому поперечное электромагнитное поле играет по отношению к электронам отдельного атома роль диссипативной подсистемы. В то же время в неограниченном кристалле, где имеет место закон сохранения квазиимпульса, экситон способен взаимодействовать лишь с фотонами, имеющими значение волнового вектора, равное волновому вектору экситона \*\*). Таким образом, в неограниченном кристалле экситон взаимодействует не более чем с двумя степенями свободы поперечного электромагнитного поля (два значения поляризации), и поэтому это поле уже не играет роли диссипативной подсистемы, а выступает как динамическая подсистема. Взаимодействие экситонной подсистемы с этой динамической подсистемой приводит к появлению новых коллективных состояний, которые становятся затухающими лишь при учете каких-либо других, например экситон-фононных, взаимодействий.

Описанная выше ситуация не есть следствие проявления каких-либо квантовых эффектов. Более того, в рамках классического подхода для колебаний кристалла в инфракрасной области спектра роль поперечного электромагнитного поля была прослежена уже давно в работах Борна и Эвальда [2] по динамике кристаллических решеток (см. также [3]), а также в более позднее время в работах [4—6] в рамках полуфеноменологического подхода. Ясно, однако, что для последовательного описания элементарных возбуждений в кристаллах в области электронных переходов необходима квантовая теория.

Первая попытка построения такой теории была предпринята Фано [7]. В отличие от более ранних работ [8], в работе Фано силы осцилляторов электромагнитных переходов не предполагались малыми. В этой работе рассматривалась изотропная конденсированная среда, оператор энергии для которой выбирался в виде совокупности операторов энергий гармонических осцилляторов. Как это было показано в гл. II (см. также [9]), такая модель для экситонной области спектра может быть строго обоснована с помощью метода приближенного вторичного квантования, развитого Боголюбовым [10] (см. также гл. X). Однако в [7] кулоновское взаимодействие было учтено

\*) За исключением лишь таких ситуаций, когда ширина экситонной зоны предельно мала и следует говорить не об экситонах, а скорее о «локализованных» возбуждениях. По этому поводу см. ниже.

\*\*\*) Учет процессов типа процесса «переброса» здесь несуществен. О радиационной ширине экситонов в ограниченном кристалле см. в § 3.

лишь приближенно (приближение «случайных фаз»)\*). Поэтому в дальнейшем более последовательно этот вопрос был рассмотрен независимо в работах Хопфилда [11] и автора [9].

В этих работах в отличие от [7] использовалась кулоновская калибровка для векторного потенциала. Как уже указывалось ранее, в этой калибровке полный гамильтониан  $\hat{H}$  системы зарядов и поля может быть представлен в виде (1,2). В работе [11] при изучении элементарных возбуждений, отвечающих оператору  $\hat{H}$ , использовался математический аппарат, развитый в [7], оператор  $\hat{H}_1$  выбирался в виде (6,4) гл. II и был рассмотрен лишь случай кубических кристаллов. В связи с этим в последующем изложении мы следуем работе [9], которая была развита для кристаллов произвольной симметрии и математический аппарат которой позволяет (см. гл. IV, V) рассмотреть также нелинейные оптические эффекты, обусловленные экситон-фононным, экситон-фотонным и экситон-экситонным взаимодействием\*\*).

Рассмотрим более подробно оператор взаимодействия электронов с полем поперечных фотонов, представленный выражением (1,4). Фигурирующий в этом выражении радиус-вектор  $\nu$ -го электрона молекулы  $\mathbf{p}_\alpha$  определяется соотношением

$$\rho_\nu^{(\alpha)} = \mathbf{r}_{\mathbf{p}_\alpha} + \rho'_{\nu, \mathbf{p}_\alpha}, \quad (1,6)$$

где  $\rho'_{\nu, \mathbf{p}_\alpha}$  — радиус-вектор, определяющий положение  $\nu$ -го электрона относительно узла кристаллической решетки ( $\mathbf{p}_\alpha$ ). В дальнейшем будет показано, что с экситонами заметно взаимодействуют лишь длинноволновые фотоны, для которых  $ka \ll 1$ , где  $a$  — постоянная решетки кристалла. Поэтому векторный потенциал  $\hat{A}(\rho_\nu^{(\alpha)})$ , в соответствии с (1,5), можно представить в виде

$$\hat{A}(\rho_\nu^{(\alpha)}) = \sum_{\mathbf{k}, j=1,2} \left( \frac{2\pi\hbar c^2}{Vkc} \right)^{1/2} \mathbf{l}_{\mathbf{k}j} [a_{\mathbf{k}j}(1 + i\mathbf{k}\rho_{\nu, \mathbf{p}_\alpha}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\mathbf{p}_\alpha}} + \text{эрм. сопр.}], \quad (1,7)$$

Подставляя (1,7) в (1,4) и обозначая первое слагаемое в (1,4) через  $\hat{H}_{\text{вз}}^{(1)}$ , находим

$$\hat{H}_{\text{вз}}^{(1)} = - \sum_{\mathbf{k}, j=1,2} \left( \frac{2\pi\hbar}{Vkc} \right)^{1/2} [a_{\mathbf{k}j} \mathbf{l}_{\mathbf{k}j} \hat{\Pi}(\mathbf{k}) + \text{эрм. сопр.}], \quad (1,8)$$

\*) В рамках классического подхода точный учет кулоновского взаимодействия был выполнен в [21]. Обобщение этой работы на случай жидкости см. в [22].

\*\*) Результаты работ [9, 11] с использованием координатного представления были получены Боллом и Маклахланом [16]. Эти авторы рассматривали поле излучения классически, а при нахождении волновых функций кристалла использовали метод Хартри.

где

$$\hat{\Pi}(\mathbf{k}) = \sum_{n\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{n\alpha}} \left\{ \sum_{\nu}^{(n\alpha)} \frac{e_{\nu}}{m_{\nu}} \hat{\mathbf{j}}_{\nu}^{n\alpha} (1 + i\mathbf{k}\rho'_{\nu, n\alpha}) \right\}. \quad (1,9)$$

Если в (1,9) пренебречь слагаемыми  $\mathbf{k}\rho'_{\nu, n\alpha}$ , оператор (1,9) переходит в оператор, представленный выражениями (6,2) и (6,8) гл. II.

Здесь мы, ради простоты, ограничимся именно этим приближением. Оно, как это будет показано в дальнейшем, позволяет рассмотреть область спектра элементарных возбуждений, которая лежит в окрестности дипольных молекулярных переходов.

Подставляя выражения (6,8) гл. II в (1,8), для кристаллов с центром инверсии получаем

$$\hat{H}_{\text{вз}}^{(1)} = - \sum_{\mu, \mathbf{k}, j} T(j, \mathbf{k}, \mu) \{ a_{\mathbf{k}j} [B_{\mu}(-\mathbf{k}) - B_{\mu}^{+}(\mathbf{k})] + a_{\mathbf{k}j}^{+} [B_{\mu}(\mathbf{k}) - B_{\mu}^{+}(-\mathbf{k})] \}, \quad (1,10)$$

где

$$T(j, \mathbf{k}, \mu) = i \left( \frac{2\pi N}{V\hbar kc} \right)^{1/2} E_{\mu}(\mathbf{k}) \mathbf{P}(\mathbf{k}, \mu) \mathbf{l}_{\mathbf{k}j}, \quad (1,10a)$$

если вектор  $\mathbf{k}$  лежит в первой бриллюэновской зоне. В противном случае  $T=0$  \*). Аналогично легко убедиться в том, что вторая часть гамильтониана взаимодействия с точностью до несущественного постоянного слагаемого равна

$$\hat{H}_{\text{вз}}^{(2)} = \frac{\hbar\omega_0^2}{4} \sum_{\mathbf{k}j} \frac{1}{kc} (2a_{\mathbf{k}j}^{+} a_{\mathbf{k}j} + a_{\mathbf{k}j} a_{-\mathbf{k}j} + a_{\mathbf{k}j}^{+} a_{-\mathbf{k}j}^{+}). \quad (1,11)$$

Здесь  $\omega_0$  — так называемая «плазменная» частота колебаний:

$$\omega_0^2 = \frac{4\pi e^2 N \sigma}{mV} S, \quad (1,11a)$$

где  $S$  — число электронов в молекуле. Объединяя выражения (1,3), (1,10), (1,11), для оператора  $\hat{H}_1$  используя выражение (6,4) гл. II и возвращаясь к полному гамильтониану (1,2), находим

$$\begin{aligned} \hat{H} = \mathcal{E}_0 + \sum_{\mu\mathbf{k}} E_{\mu}(\mathbf{k}) B_{\mu}^{+}(\mathbf{k}) B_{\mu}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{k}j} \hbar kc a_{\mathbf{k}j}^{+} a_{\mathbf{k}j} (1 + \omega_0^2/2k^2c^2) - \\ - \sum_{\mu, \mathbf{k}, j} T(j, \mathbf{k}, \mu) \{ a_{\mathbf{k}j} [B_{\mu}(-\mathbf{k}) - B_{\mu}^{+}(\mathbf{k})] + a_{\mathbf{k}j}^{+} [B_{\mu}(\mathbf{k}) - B_{\mu}^{+}(-\mathbf{k})] \} + \\ + \frac{\hbar\omega_0^2}{4} \sum_{\mathbf{k}j} \frac{1}{kc} (a_{\mathbf{k}j} a_{-\mathbf{k}j} + a_{\mathbf{k}j}^{+} a_{-\mathbf{k}j}^{+}). \quad (1,12) \end{aligned}$$

\*) В (1,10a)  $\mathbf{P}(\mathbf{k}, \mu) \equiv \mathbf{P}_{0; \mathbf{k}\mu}$  — матричный элемент оператора дипольного момента элементарной ячейки кристалла  $\langle 0 | \hat{\mathbf{P}} | \mathbf{k}\mu \rangle$ .

При получении выражений (1,10) и (1,11) в операторе  $\hat{H}_{вз}$  были опущены слагаемые вида  $a_{\mathbf{k}+\mathbf{b}, j} B_{\mu}^{+}(\mathbf{k})$  и т. д., где  $\mathbf{b}$  — целочисленный вектор обратной решетки. Эти слагаемые связывают состояния экситонов, у которых, по определению, волновые векторы  $\mathbf{k}$  лежат в первой бриллюэновской зоне, с состояниями коротковолновых (рентгеновских) фотонов. Несмотря на то, что этих состояний бесконечно много, взаимодействие с ними не приводит к появлению радиационной ширины, поскольку отвечающая им энергия фотонов более чем в тысячу раз превосходит энергию экситона. Указанные состояния при вычислении энергии элементарных возбуждений могут быть учтены в рамках теории возмущений. В первом порядке теории возмущений вклад этих слагаемых равен нулю. Расчет второго и следующих порядков теории возмущений дает для длинноволновых элементарных возбуждений с  $ka \ll 1$  поправку к энергии порядка  $E_{\mu}(ka)^2$ . Что же касается коротковолновых элементарных возбуждений с  $ka \sim 1$ , то для них эти поправки, да и вообще запаздывающее взаимодействие, оказываются, как будет показано ниже, еще менее существенными. В связи со сказанным в дальнейшем мы рассмотрим взаимодействие экситонов с фотонами, волновые векторы которых, как и волновые векторы экситонов, лежат в первой зоне Бриллюэна.

## § 2. Дисперсия элементарных возбуждений и коэффициент преломления электромагнитных волн в кристалле.

### Операторы напряженности электрического и магнитного поля

Оператор  $\hat{H}$ , представленный выражением (1,12), квадратичен относительно бозе-амплитуд  $a_{\mathbf{k}j}$ ,  $a_{\mathbf{k}j}^{+}$ ,  $B_{\mu}(\mathbf{k})$  и  $B_{\mu}^{+}(\mathbf{k})$ . Поэтому задача определения спектра экситонов при учете запаздывания (поляритонов) эквивалентна диагонализации выражения (1,12). В этом выражении связаны друг с другом только те бозе-амплитуды, которые соответствуют волновым векторам  $\mathbf{k}$  и  $-\mathbf{k}$ . Поэтому вместо (1,12) достаточно рассмотреть квадратичную форму

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\mathbf{k}} = & \sum_{\mu} E_{\mu}(\mathbf{k}) [B_{\mu}^{+}(\mathbf{k}) B_{\mu}(\mathbf{k}) + B_{\mu}^{+}(-\mathbf{k}) B_{\mu}(-\mathbf{k})] + \\ & + \sum_{j=1,2} \hbar kc (a_{\mathbf{k}j}^{+} a_{\mathbf{k}j} + a_{-\mathbf{k}j}^{+} a_{-\mathbf{k}j}) \left(1 + \frac{\omega_0^2}{2k^2 c^2}\right) + \\ & + \frac{\hbar \omega_0^2}{2kc} \sum_{j=1,2} (a_{\mathbf{k}j} a_{-\mathbf{k}j} + a_{\mathbf{k}j}^{+} a_{-\mathbf{k}j}^{+}) - \\ & - \sum_{\mu, j=1,2} T(j, \mathbf{k}, \mu) \{ (a_{\mathbf{k}j} + a_{-\mathbf{k}j}^{+}) [B_{\mu}(-\mathbf{k}) - B_{\mu}^{+}(\mathbf{k})] + \\ & + (a_{-\mathbf{k}j} + a_{\mathbf{k}j}^{+}) [B_{\mu}(\mathbf{k}) - B_{\mu}^{+}(-\mathbf{k})] \}. \quad (2,1) \end{aligned}$$

Диагонализация этой квадратичной формы может быть осуществлена путем перехода к новым бозе-операторам  $\xi_\rho$  и  $\xi_\rho^+$  (см. Приложение):

$$\begin{aligned} B_\mu(\mathbf{k}) &= \sum_\rho [\xi_\rho(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}\mu}(\rho) + \xi_\rho^+(-\mathbf{k}) v_{-\mathbf{k}\mu}^*(\rho)], \\ a_{\mathbf{k}j} &= \sum_\rho [\xi_\rho(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}j}(\rho) + \xi_\rho^+(-\mathbf{k}) v_{-\mathbf{k}j}^*(\rho)]. \end{aligned} \quad (2,2)$$

В этих соотношениях величины  $u$  и  $v$ , согласно формуле (1,5) Приложения, удовлетворяют системе уравнений \*)

$$\begin{aligned} [E_\mu(\mathbf{k}) - \mathcal{E}] u_{\mathbf{k}\mu} + \sum_{j=1,2} T(j, \mathbf{k}, \mu)(u_{\mathbf{k}j} + v_{-\mathbf{k}j}) &= 0, \\ [E_\mu(\mathbf{k}) + \mathcal{E}] v_{-\mathbf{k}\mu} - \sum_{j=1,2} T(j, \mathbf{k}, \mu)(u_{\mathbf{k}j} + v_{-\mathbf{k}j}) &= 0, \end{aligned} \quad (2,3)$$

$$(\hbar kc - \mathcal{E}) u_{\mathbf{k}j} - \sum_\mu T(j, \mathbf{k}, \mu)(u_{\mathbf{k}\mu} - v_{-\mathbf{k}\mu}) + \frac{\hbar\omega_0^2}{2kc}(u_{\mathbf{k}j} + v_{-\mathbf{k}j}) = 0,$$

$$(\hbar kc + \mathcal{E}) v_{-\mathbf{k}j} - \sum_\mu T(j, \mathbf{k}, \mu)(u_{\mathbf{k}\mu} - v_{-\mathbf{k}\mu}) + \frac{\hbar\omega_0^2}{2kc}(u_{\mathbf{k}j} + v_{-\mathbf{k}j}) = 0$$

и условию нормировки

$$\sum_\mu (|u_{\mathbf{k}\mu}(\rho)|^2 - |v_{-\mathbf{k}\mu}(\rho)|^2) + \sum_{j=1,2} (|u_{\mathbf{k}j}(\rho)|^2 - |v_{-\mathbf{k}j}(\rho)|^2) = 1. \quad (2,3a)$$

В новых переменных гамильтониан кристалла \*\*)

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \mathcal{E}_0 - \sum_{\mathbf{k}j\rho} \mathcal{E}_\rho(\mathbf{k}) |v_{\mathbf{k}j}(\rho)|^2 - \sum_{\mathbf{k}\mu\rho} \mathcal{E}_\rho(\mathbf{k}) |v_{\mathbf{k}\mu}(\rho)|^2 + \\ &+ \sum_{\mathbf{k}\rho} \mathcal{E}_\rho(\mathbf{k}) \xi_\rho^+(\mathbf{k}) \xi_\rho(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (2,3b)$$

Каждому индексу  $\rho$  отвечает ветвь новых элементарных возбуждений (поляритонов). Сравнивая в этой системе уравнений первое уравнение со вторым и третье с четвертым, находим

$$v_{-\mathbf{k}\mu}(\rho) = -\frac{E_\mu(\mathbf{k}) - \mathcal{E}_\rho}{E_\mu(\mathbf{k}) + \mathcal{E}_\rho} u_{\mathbf{k}\mu}(\rho), \quad v_{-\mathbf{k}j}(\rho) = \frac{\hbar kc - \mathcal{E}_\rho}{\hbar kc + \mathcal{E}_\rho} u_{\mathbf{k}j}. \quad (2,4)$$

\*) Эти же уравнения иным способом были получены в уже упоминавшейся работе Болла и Маклахлана [16].

\*\*) В дальнейшем постоянное слагаемое в операторе  $\hat{H}$ , равное энергии основного состояния кристалла, найденной при учете запаздывания, выписывать в выражении для  $\hat{H}$  не будем. Отметим в этой связи работу Маврояниса [20], в которой содержится более подробный анализ влияния запаздывающего взаимодействия на энергию основного состояния кристалла.

Поэтому система уравнений (2,3) после исключения с помощью соотношений (2,4) величин  $v$  может быть преобразована:

$$\begin{aligned} [E_{\mu}^2(\mathbf{k}) - \mathcal{E}^2] u_{\mathbf{k}\mu} + \sum_{j=1,2} 2T(j, \mathbf{k}, \mu) \hbar kc \frac{E_{\mu}(\mathbf{k}) + \mathcal{E}}{\hbar kc + \mathcal{E}} u_{\mathbf{k}j} &= 0, \\ (\hbar^2 k^2 c^2 - \mathcal{E}^2 + \hbar^2 \omega_0^2) u_{\mathbf{k}j} - \sum_{\mu} 2T(j, \mathbf{k}, \mu) E_{\mu}(\mathbf{k}) \frac{\hbar kc + \mathcal{E}}{E_{\mu}(\mathbf{k}) + \mathcal{E}} u_{\mathbf{k}\mu} &= 0. \end{aligned} \quad (2,5)$$

Для продольных экситонов  $\mu = \mu_{\parallel}$  в силу (1,10а) величины  $T(j, \mathbf{k}, \mu_{\parallel}) = 0$ . Следовательно, эти экситоны не взаимодействуют с поперечными фотонами и учет запаздывания для них несуществен. Уравнения (2,3) и (2,3а) позволяют сделать вывод о том, что для продольных экситонов \*)

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\rho} &= E_{\mu_{\parallel}}(\mathbf{k}); \quad \rho \equiv (\mu_{\parallel}, \mathbf{k}); \quad u_{\mathbf{k}\mu_{\parallel}}(\rho) = 1; \\ v_{\mathbf{k}\mu}(\rho) &= u_{\mathbf{k}j}(\rho) = v_{\mathbf{k}j}(\rho) = 0. \end{aligned} \quad (2,6)$$

Рассмотрим теперь такие экситоны с учетом запаздывания, для которых соотношение (2,6) не выполняется. В этом случае, выражая величины  $u_{\mathbf{k}\mu}$  через  $u_{\mathbf{k}j}$  с помощью первого из уравнений (2,5) и подставляя полученное выражение во второе уравнение (2,5), получаем однородную систему линейных уравнений для величин  $u_{\mathbf{k}j}$ ,  $j = 1, 2$ . Эти уравнения имеют следующий вид:

$$(\hbar^2 k^2 c^2 - \mathcal{E}^2 + \hbar^2 \omega_0^2) u_{\mathbf{k}j} - \sum_{j'=1,2} u_{\mathbf{k}j'} A_{jj'} = 0, \quad (2,7)$$

где

$$A_{jj'} = \sum_{\mu} 4\hbar kc E_{\mu}(\mathbf{k}) \frac{T(j, \mathbf{k}, \mu) T(j', \mathbf{k}, \mu)}{\mathcal{E}^2 - E_{\mu}^2(\mathbf{k})}. \quad (2,7а)$$

Приравняв нулю детерминант этой системы уравнений, получаем уравнение для определения значений энергии элементарных возбуждений всей системы (электроны плюс поле) с учетом запаздывания. Это уравнение для величин  $\mathcal{E}(\mathbf{k})$  имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} (\hbar^2 k^2 c^2 + \hbar^2 \omega_0^2 - \mathcal{E}^2)^2 + (\hbar^2 k^2 c^2 + \hbar^2 \omega_0^2 - \mathcal{E}^2)(A_{11} + A_{22}) + \\ + A_{11} A_{22} - A_{12} A_{21} = 0. \end{aligned} \quad (2,8)$$

В уравнении (2,8), в соответствии с его выводом, волновой вектор  $\mathbf{k}$  предполагается вещественным. Поэтому уравнение (2,8) для величин  $\mathcal{E}_{\rho}(\mathbf{k})$  приводит к спектру, состоящему, вообще говоря, из разре-

\*) Аналогичные соотношения имеют место всегда, если только  $T(j, \mathbf{k}, \mu) = 0$ . При  $\mathbf{k} = 0$  имеем  $T(j, 0, \mu) = 0$ , если экситонная зона  $\mu$  не может быть возбуждена светом в дипольном приближении (т. е. если матричный элемент  $\langle 0 | \mathbf{P} | 0_{\mu} \rangle = 0$ ).

шенных и запрещенных зон энергии  $\mathcal{E}^*$ ). Можно, однако, поступить иначе и выразить как функцию частоты  $\omega = \mathcal{E}/\hbar$  коэффициент преломления волн  $n(\omega, \mathbf{s})$ , определяемый соотношением

$$\mathbf{k} = \frac{\omega}{c} n(\omega, \mathbf{s}) \mathbf{s}, \quad \mathbf{s} = \frac{\mathbf{k}}{k}. \quad (2,9)$$

Ясно, что зависимости  $\mathcal{E}_\rho(\mathbf{k})$  и  $n(\omega, \mathbf{s})$  эквивалентны.

В дальнейшем будет рассмотрена величина  $n(\omega, \mathbf{s})$ , поскольку именно она обычно является предметом экспериментальных исследований.

Используя уравнение (2,8), а также определение (2,9), находим

$$n^2(\omega, \mathbf{s}) = 1 - \frac{\hbar^2 \omega_0^2}{\mathcal{E}^2} + \frac{A_{11} + A_{22}}{2\mathcal{E}^2} \pm \left[ \left( \frac{A_{11} - A_{22}}{\mathcal{E}^2} \right)^2 + 4 \left( \frac{A_{12}}{\mathcal{E}^2} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (2,10)$$

В выражении (2,10) слагаемые порядка  $\mathcal{E}^{-2}$  тождественно аннулируются. Действительно, так как

$$\frac{E_\mu^2}{\mathcal{E}^2 (\mathcal{E}^2 - E_\mu^2)} \equiv \frac{1}{\mathcal{E}^2 - E_\mu^2} - \frac{1}{\mathcal{E}^2},$$

то в соответствии с (1,10а) имеет место соотношение

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mathcal{E}^2} A_{jj'} &= \\ &= 8\pi \left( \frac{N}{V} \right) \sum_{\mu} E_\mu(\mathbf{k}) |\mathbf{P}(\mathbf{k}, \mu)|^2 \cos \varphi_j(\mu \mathbf{k}) \cos \varphi_{j'}(\mu \mathbf{k}) \left( \frac{1}{\mathcal{E}^2} - \frac{1}{\mathcal{E}^2 - E_\mu^2(\mathbf{k})} \right), \end{aligned} \quad (2,11)$$

где  $\varphi_j(\mu, \mathbf{k})$  — угол, образованный векторами  $\mathbf{P}(\mu, \mathbf{k})$  и  $\mathbf{l}_{kj}$ . Используя теперь правило сумм (6,10) гл. II, которое в рассматриваемом случае негиротропных кристаллов имеет вид

$$2 \sum_{\mu} E_\mu(\mathbf{k}) |\mathbf{P}(\mathbf{k}, \mu)|^2 \cos \varphi_j(\mu \mathbf{k}) \cos \varphi_{j'}(\mu \mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 e^2}{m} \sigma S \delta_{jj'}, \quad (2,12)$$

где  $S$  — число электронов в молекуле, окончательно находим

$$\begin{aligned} n^2(\omega, \mathbf{s}) &= 1 - \frac{3}{2} \sum_{\mu} \frac{\omega_0^2 F_{\mu}(\mathbf{k}) \sin^2 \varphi(\mu, \mathbf{k})}{\omega^2 - \Omega_{\mu}^2(\mathbf{k})} \pm \\ &\pm \frac{3}{2} \left\{ \left[ \sum_{\mu} \frac{\omega_0^2 F_{\mu}(\mathbf{k}) (\cos^2 \varphi_1(\mu \mathbf{k}) - \cos^2 \varphi_2(\mu \mathbf{k}))}{\omega^2 - \Omega_{\mu}^2(\mathbf{k})} \right]^2 + \right. \\ &\left. + 4 \left[ \sum_{\mu} \frac{\omega_0^2 F_{\mu}(\mathbf{k}) \cos \varphi_1(\mu \mathbf{k}) \cos \varphi_2(\mu \mathbf{k})}{\omega^2 - \Omega_{\mu}^2(\mathbf{k})} \right]^2 \right\}^{1/2}. \end{aligned} \quad (2,13)$$

\*) Индекс  $\rho$  определяет номер разрешенной зоны энергий. Число значений, которые принимает индекс  $\rho$ , равно сумме числа учитываемых экситонных зон + два ( $j=1, 2$  — две ветви поперечных фотонов).

В этом выражении  $\varphi(\mu, \mathbf{k}) \equiv \varphi_3(\mu, \mathbf{k})$  — угол между векторами  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{P}(\mu\mathbf{k})$ , причем

$$\begin{aligned} \sin^2 \varphi(\mu, \mathbf{k}) &= \cos^2 \varphi_1(\mu\mathbf{k}) + \cos^2 \varphi_2(\mu\mathbf{k}), \\ F_\mu(\mathbf{k}) &= \frac{2m |\mathbf{P}(\mu\mathbf{k})|^2}{3\sigma S e^2 \hbar^2} E_\mu(\mathbf{k}), \quad \Omega_\mu(\mathbf{k}) = \frac{E_\mu(\mathbf{k})}{\hbar}. \end{aligned} \quad (2,14)$$

Согласно (2,12)

$$\sum_{\mu} F_{\mu}(\mathbf{k}) = 1.$$

Если частота  $\omega$  велика по сравнению со всеми частотами кулоновских экситонов  $\Omega_{\mu}(\mathbf{k})$ , электроны кристалла можно считать свободными. В этом случае, как известно (см., например, [12], § 59),

$$n^2(\omega, \mathbf{s}) = 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2}. \quad (2,15)$$

Такой же результат, как это и должно быть, следует из формулы (2,13), если в ней пренебречь величинами  $\Omega_{\mu}$  по сравнению с  $\omega$  и воспользоваться правилом сумм (2,12).

Если в правой части уравнения (2,13) для длинных волн ( $ka \ll 1$ ) пренебречь зависимостью от  $\mathbf{k}$  (т. е. величины  $\Omega_{\mu}$  и  $F_{\mu}$  брать при  $\mathbf{k} = 0$ ), то соотношение (2,13) для каждой частоты  $\omega$  определяет два значения коэффициента преломления:  $n_1(\omega, \mathbf{s})$  и  $n_2(\omega, \mathbf{s})$ . Если частота  $\omega \simeq \Omega_{\mu}$ , т. е. близка к одной из частот кулоновской задачи, то в суммах по  $\mu$ , фигурирующих в (2,13), можно выделить резонансные слагаемые, играющие при этом главную роль.

Рассмотрим в качестве примеров использования формулы (2,13) некоторые частные случаи.

1. Частота  $\omega$  расположена в окрестности невырожденной экситонной зоны,  $\omega \simeq \Omega(\mathbf{k})$ . В этом случае, используя (2,13), находим

$$\begin{aligned} n_1^2(\omega, \mathbf{s}) &= \varepsilon_1(\omega, \mathbf{s}) - \frac{3\omega_0^2 F(\mathbf{k}) \sin^2 \varphi(\mathbf{s})}{\omega^2 - \Omega^2(\mathbf{k})}, \\ n_2^2(\omega, \mathbf{s}) &= \varepsilon_2(\omega, \mathbf{s}), \end{aligned} \quad (2,16)$$

где  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  в рассматриваемой области спектра слабо зависят от частоты  $\omega$ .

2. Кристалл обладает кубической симметрией. В этом случае экситонные состояния, которым отвечают отличные от нуля значения  $F_{\mu}(\mathbf{s})$ , являются либо состояниями продольных экситонов ( $\mu = \mu_{\parallel}$ ,  $\mathbf{P}(\mathbf{k}, \mu_{\parallel}) \parallel \mathbf{s}$ ), либо состояниями поперечных экситонов, которым при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  отвечает дважды вырожденная экситонная зона,

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_{\perp}^{(1,2)}, \quad \mathbf{P}(\mathbf{k}, \mu_{\perp}^{(1)}) \perp \mathbf{s}, \quad \mathbf{P}(\mathbf{k}, \mu_{\perp}^{(2)}) \perp \mathbf{s}, \\ \mathbf{P}(\mathbf{k}, \mu_{\perp}^{(1)}) &\perp \mathbf{P}(\mathbf{k}, \mu_{\perp}^{(2)}), \quad |\mathbf{P}(\mathbf{k}, \mu_{\perp}^{(1)})| = |\mathbf{P}(\mathbf{k}, \mu_{\perp}^{(2)})|. \end{aligned}$$



В кубических кристаллах, а также в кристаллах любых других симметрий, состояния продольных экситонов в выражение (2,13) никакого вклада не вносят. В этом легко убедиться, если учесть, что для продольных волн  $\varphi(\mu_{\parallel}, \mathbf{k}) = 0$ , а  $\varphi_j(\mu_{\parallel}, \mathbf{k}) = \frac{\pi}{2}$ ,  $j=1, 2$ . Что же касается поперечных экситонов, то для них выражение, стоящее в фигурных скобках формулы (2,13), тождественно обращается в нуль. Действительно, выбирая векторы  $\mathbf{P}(\mathbf{k}, \mu_{\perp})$  так, чтобы они были коллинеарны с ортами поперечной поляризации  $\mathbf{1}_j$ ,  $j=1, 2$ , находим, что  $\cos \varphi_j(\mathbf{k}, \mu_{\perp}^{(j)}) = \delta_{jj'}$ ,  $j', j=1, 2$ . Поэтому

$$\cos \varphi_1(\mathbf{k}, \mu_{\perp}^j) \cos \varphi_2(\mathbf{k}, \mu_{\perp}^{j'}) = 0$$

для любого  $j=1, 2$  и, кроме того,

$$\sum_{i=1, 2} \frac{\omega_0^2 F_{\mu_{\perp}}^i(\mathbf{k}) [\cos^2 \varphi_1(\mu_{\perp}^i, \mathbf{k}) - \cos^2 \varphi_2(\mu_{\perp}^i, \mathbf{k})]}{\omega^2 - \Omega_{\mu}^2(\mathbf{k})} = 0.$$

Таким образом, в кубических кристаллах

$$n_1(\omega, \mathbf{s}) = n_2(\omega, \mathbf{s}) \equiv n(\omega, \mathbf{s}),$$

причем, если устремить  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ , то

$$n^2(\omega, \mathbf{s}) = 1 - \frac{3}{2} \sum_{\mu_{\perp}} \frac{\omega_0^2 F_{\mu}(\mathbf{0})}{\omega^2 - \Omega_{\mu}^2(\mathbf{0})} \equiv n^2(\omega). \quad (2,17)$$

Вблизи одного из резонансов

$$n^2(\omega) = \epsilon_0(\omega) - \frac{3\omega_0^2 F_{\mu_{\perp}}(\mathbf{0})}{\omega^2 - \Omega_{\mu_{\perp}}^2(\mathbf{0})}.$$

Отметим, что если в правой части (2,13) не полагать  $\mathbf{k} = 0$ , то, так как  $\mathbf{k} = \frac{\omega}{c} n(\omega, \mathbf{s}) \mathbf{s}$ , выражение (2,13) становится таким уравнением для  $n^2(\omega, \mathbf{s})$ , которое может иметь более чем два решения. Этот эффект\*), как один из возможных эффектов пространственной дисперсии, подробно рассмотрен в [14]. Важно при этом иметь в виду, что новые решения для  $n(\omega, \mathbf{s})$  могут проявиться лишь в непосредственной окрестности частот  $\Omega_{\mu}(\mathbf{0})$ , где становится существенным поглощение, не учтенное в (2,13). Следовательно, соотношение (2,13) передает анизотропию дисперсии световых волн в кристаллах лишь в области слабого поглощения. В этой области спектра соотношение

\*) Применительно к экситонам на него впервые обратил внимание Пеккар [17].

(2,13) может быть использовано для экспериментального определения поляризации дипольных экситонных переходов.

В некоторых случаях бывает полезным знание зависимости от волнового вектора частот экситонов при учете запаздывания. Обратная зависимость, т. е. зависимость  $\mathbf{k}$  от  $\omega$ , как уже указывалось, определяется соотношением  $\mathbf{k} = \frac{\omega}{c} n(\omega, \mathbf{s}) \mathbf{s}$ . Определение же зависимости  $\omega(\mathbf{k})$  может быть проведено с использованием полученных выше выражений для  $n(\omega, \mathbf{s})$ . Так, например, для поперечных волн в кубическом кристалле использование (2,17) приводит к уравнению для  $\omega(\mathbf{k})$ :

$$\frac{k^2 c^2}{\omega^2} = \epsilon_0(\omega) - \frac{3\omega_0^2 F_{\mu\perp}(0)}{\omega^2 - \Omega_{\mu\perp}^2(0)}, \quad (2,18)$$

откуда

$$\omega_{1,2}^2(k) = \frac{1}{2} \left[ \Omega_{\mu\perp}^2(0) + \frac{k^2 c^2}{\epsilon_0} + \frac{3\omega_0^2 F_{\mu\perp}(0)}{\epsilon_0} \right] \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left[ \Omega_{\mu\perp}^2(0) + \frac{k^2 c^2}{\epsilon_0} + \frac{3\omega_0^2 F_{\mu\perp}(0)}{\epsilon_0} \right]^2 - \frac{4k^2 c^2}{\epsilon_0} \Omega_{\mu\perp}^2(0)}. \quad (2,18a)$$

Из этого соотношения видно, что учет запаздывающего взаимодействия оказывается существенным лишь в окрестности волновых векторов  $k \sim \sqrt{\epsilon_0} \frac{\Omega}{c}$ , т. е. в той области спектра, где частоты кулоновского экситона и поперечного фотона близки. При неучете запаздывания ветви частот поперечных фотонов и поперечных кулоновских экситонов пересекаются (рис. 8, а). Учет запаздывания аннулирует это пересечение (рис. 8, б)\*. Аналогично может быть найдена зависимость  $\omega(\mathbf{k})$  и в кристаллах другой симметрии.

В качестве второго примера использования развитой в этом параграфе теории рассмотрим простейший случай кристаллов с одной молекулой в элементарной ячейке. Кроме того, допустим, что нас интересуют поляритонные состояния в окрестности частоты невырожденного электронного возбужденного состояния молекулы, переход в который из основного состояния разрешен в дипольном приближении.

Если запаздывание не принимать во внимание, то нижайшими элементарными возбуждениями в кристалле оказываются две совпадающие

\*) Из соотношения (2,18a) следует, что при  $k \sim \sqrt{\epsilon_0} \frac{\Omega_{\mu\perp}}{c}$

$$\omega_1 - \omega_2 \simeq \left( 3\omega_0^2 F_{\mu\perp} / \epsilon_0 \right)^{1/2}.$$

В окрестности, например, нижайшего экситонного перехода в антрацене  $\epsilon_0 \simeq 3$ ,  $3\omega_0^2 F_{\mu\perp} \simeq 0,2\Omega_{\mu\perp}^2$ , так что расщепление  $\omega_1 - \omega_2 \simeq 0,2\Omega_{\mu\perp}$ , что значительно превосходит ширину линии экситонного поглощения  $\delta$  ( $\delta \sim 10^{-2} - 10^{-3}\Omega_{\mu\perp}$ ).

ветви поперечных фотонов (поляризации  $j = 1, 2$ ) и одна ветвь экситонов, поляризованных вдоль направления дипольного момента перехода в молекуле.

Для каждого направления волнового вектора фотона выберем поляризации так, чтобы направление одной из них ( $j = 1$ ) лежало в плоскости, образованной вектором дипольного момента перехода в молекуле и волновым вектором фотона, а направление второй поляризации  $j = 2$ ) было перпендикулярно этой плоскости.

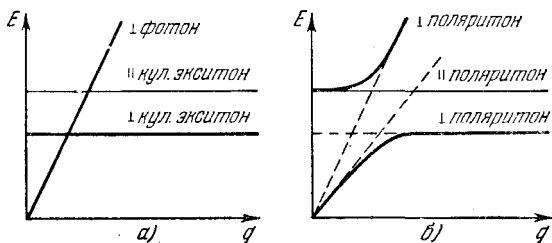


Рис. 8.

В соответствии с (1,10а), при сделанном выборе направлений поляризаций фотонов величина  $T(j = 2, \mathbf{k})$  обращается в нуль, тогда как

$$T(j = 1, \mathbf{k}) = i \left( \frac{2\pi N}{\hbar k c V} \right)^{1/2} (\mathbf{p}^{0f} \mathbf{I}_1) E(\mathbf{k}) \neq 0.$$

В этом выражении по сравнению с (1,10а) опущен индекс  $\mu$ , поскольку речь идет об изолированной экситонной зоне, а также учтено то обстоятельство, что в рассматриваемом случае

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}, \rho) = \mathbf{p}^{0f},$$

где  $f$  — индекс, определяющий возбужденное электронное состояние молекулы.

В окрестности экситонной зоны, где для энергии поляритона  $\mathcal{E}_\rho$  выполняется неравенство

$$\frac{|\mathcal{E}_\rho - E(\mathbf{k})|}{E(\mathbf{k}) + \mathcal{E}} \ll 1,$$

в соответствии с соотношениями (2,4) имеем

$$|u_{\mathbf{k}\mu}(\rho)| \gg |v_{-\mathbf{k}\mu}(\rho)|.$$

В то же время из (2,4) следует также, что

$$v_{-\mathbf{k}j}(\rho) = \frac{n_\rho - 1}{n_\rho + 1} u_{\mathbf{k}j}(\rho),$$

где  $n_\rho \equiv \hbar kc / \mathcal{E}_\rho(\mathbf{k})$ . Поэтому на основе первого из уравнений системы (2,3), если учесть равенство  $T(2, \mathbf{k}) = 0$ , находим

$$u_{k1}(\rho) = - \frac{(n_\rho + 1) [E(\mathbf{k}) - \mathcal{E}_\rho(\mathbf{k})]}{2T(1, \mathbf{k}) n_\rho} u_{k\mu}(\rho). \quad (2,18б)$$

Это соотношение вместе с условием нормировки (2,3а) позволяет найти абсолютные значения величин  $u_{k1}(\rho)$  и  $u_{k\mu}(\rho)$ . При этом, используя условия нормировки (2,3а), надо иметь в виду, что, как следует из (2,3), для поляризации  $j=2$  величины  $u_{kj}(\rho) = v_{kj}(\rho) = 0$ , если только поляритонное состояние  $\rho$ , как это и предполагается, возникло в результате «смешивания» экситонного состояния и состояния поперечного фотона с поляризацией  $j=1$  [только при  $j=1$  величина  $T(j, \mathbf{k}) \neq 0$ ].

Пренебрегая величинами  $|v_{k\mu}(\rho)|$  по сравнению с  $|u_{k\mu}(\rho)|$ , окончательно находим

$$|u_{k\mu}(\rho)|^2 = \left\{ 1 + \frac{\mathcal{E}_\rho(\mathbf{k}) [E(\mathbf{k}) - \mathcal{E}_\rho(\mathbf{k})]^2}{\hbar kc |T(1, \mathbf{k})|^2} \right\}^{-1}.$$

В рассматриваемом случае невырожденной экситонной зоны закон дисперсии поляритонов, возникших при смешивании состояний фотонов с  $j=1$  и состояний экситонов, определяется первым из уравнений (2,16), где  $\Omega(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k})/\hbar$ ,  $\mathcal{E} = \hbar\omega$ . Разрешая это уравнение относительно  $\mathcal{E}^2(\mathbf{k})$ , находим \*)

$$\mathcal{E}_{1,2}^2(\mathbf{k}) = \frac{E^2(\mathbf{k})}{2} + \frac{\hbar^2 c^2 k^2 + 3\hbar^2 \omega_0^2 F \sin^2 \varphi}{2\varepsilon_1} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left[ E^2(\mathbf{k}) + \frac{\hbar^2 c^2 k^2 + 3\hbar^2 \omega_0^2 F \sin^2 \varphi}{\varepsilon_1} \right]^2 - \frac{4c^2 k^2 E^2(\mathbf{k}) \hbar^2}{\varepsilon_1}}. \quad (2,18в)$$

Схематически эта зависимость представлена на рис. 9. На нижней ветви ( $\rho = \rho_1$ ) с ростом  $|\mathbf{k}|$  величина энергии  $\mathcal{E}_\rho(\mathbf{k}) \rightarrow E(\mathbf{k})$ . При этом

$$u_{k\mu}(\rho_1) \rightarrow 1, \quad v_{k\mu}(\rho_1) \rightarrow 0, \quad u_{kj}(\rho_1), \quad v_{kj}(\rho_1) \rightarrow 0.$$

Поскольку в то же время  $\mathcal{E}_{\rho_2}(\mathbf{k}) \rightarrow \hbar kc / \varepsilon_1$ , имеет место  $u_{k\mu}(\rho_2) \rightarrow 0$ ,  $v_{k\mu}(\rho_2) \rightarrow 0$ . Таким образом, в силу (2,2) оператор  $B_\mu(\mathbf{k}) \rightarrow \xi_{\rho_1}(\mathbf{k})$ , т. е. рождение или уничтожение поляритона ( $\rho_1 \mathbf{k}$ ) фактически означает в этой области спектра рождение или уничтожение кулоновского экситона с волновым вектором  $\mathbf{k}$ .

Аналогично можно убедиться в том, что с ростом  $|\mathbf{k}|$  величина  $|u_{k1}(\rho_2)| \rightarrow 1$ , так что при этом оператор  $a_{k1} \rightarrow \xi_{\rho_2}(\mathbf{k})$ . В этой области

\*) Из (2,18б) следует, что расщепление энергий  $\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2$  зависит от направления  $\mathbf{k}$  и исчезает при  $\varphi = 0$ , т. е. когда вектор  $\mathbf{k}$  направлен параллельно вектору  $\mathbf{p}^{0f}$ .

спектра состояния поляритонов  $\rho_2$  по своей природе мало отличаются от состояний поперечных фотонов (закон дисперсии для этих фотонов имеет вид  $\mathcal{E}_{\rho_2} = \hbar kc/\epsilon_1$ , где величина  $\epsilon_1$ , фигурирующая в (2,16), учитывает вклад в дисперсию удаленных резонансов). В той же области спектра, где  $\mathcal{E}_{\rho} \simeq E(\mathbf{k})$ , поляритонные состояния не сводятся ни к кулоновским экситонам, ни к поперечным фотонам.

Как мы в дальнейшем увидим, это обстоятельство оказывается существенным при анализе формы длинноволнового края экситонных полос поглощения, в теории нелинейных оптических эффектов, в ряде вопросов кинетики экситонов при достаточно низких температурах и т. д.

В заключение этого параграфа дадим вывод формулы для операторов напряженности электрического и магнитного поля в кристалле, выразив их через бозе-амплитуды  $\xi_{\rho}^+$  и  $\xi_{\rho}$ .

При использовании кулоновской калибровки векторного потенциала оператор напряженности электрического поля

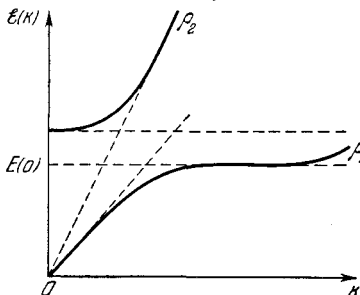


Рис. 9.

$$\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{E}}^{\perp}(\mathbf{r}) + \hat{\mathbf{E}}^{\parallel}(\mathbf{r}), \quad (2,19)$$

где  $\hat{\mathbf{E}}^{\perp}$  и  $\hat{\mathbf{E}}^{\parallel}$  — операторы соленоидальной и безвихревой частей напряженности электрического поля. Первый из этих операторов

$$\hat{\mathbf{E}}^{\perp}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \hat{\mathbf{A}}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar c} (\hat{H} \hat{\mathbf{A}} - \hat{\mathbf{A}} \hat{H}). \quad (2,20)$$

Фигурирующий в (2,20) гамильтониан кристалла при учете как кулоновского, так и запаздывающего взаимодействий определяется в переменных  $\xi_{\rho}$  и  $\xi_{\rho}^+$  соотношением (2,36). Что же касается оператора  $\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r})$ , то для него, используя (1,5) и (2,2), находим

$$\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, j, \rho} \left( \frac{2\pi\hbar c^2}{Vkc} \right)^{1/2} \mathbf{l}_{\mathbf{k}j} [u_{\mathbf{k}j}(\rho) + v_{\mathbf{k}j}(\rho)] \xi_{\rho}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \text{эрм. сопр.} \quad (2,21)$$

Подставляя теперь выражения (2,36) и (2,21) в (2,20) и принимая во внимание известные соотношения коммутации для бозе-амплитуд  $\xi_{\rho}$  и  $\xi_{\rho}^+$ , получаем для  $\hat{\mathbf{E}}^{\perp}$  следующее выражение:

$$\hat{\mathbf{E}}^{\perp}(\mathbf{r}) = \frac{i}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}, j, \rho} \left( \frac{2\pi\hbar}{Vkc} \right)^{1/2} \mathcal{E}_{\rho}(\mathbf{k}) \mathbf{l}_{\mathbf{k}j} [u_{\mathbf{k}j}(\rho) + v_{\mathbf{k}j}(\rho)] \xi_{\rho}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \text{эрм. сопр.} \quad (2,22)$$

При рассмотрении оператора  $\hat{E}^{\parallel}(\mathbf{r})$ , принимая во внимание оптическую область спектра, ограничимся случаем длинноволновой части продольного поля, для которой могут быть использованы некоторые известные соотношения феноменологической теории. В частности, в силу соленоидального характера вектора индукции ( $\text{div } \mathbf{D} = 0$ ) для плоских волн  $\mathbf{kD}(\omega, \mathbf{k}) = 0$ . Поскольку, с другой стороны,  $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$  (см. также § 4 этой главы), находим, что безвихревые части  $\hat{E}^{\parallel}$  и  $\hat{P}$  связаны соотношением

$$\hat{E}^{\parallel} = -4\pi\hat{P}^{\parallel}, \quad (2,23)$$

где  $\hat{P}$  — вектор поляризации единицы объема.

Этот оператор в экситонной области спектра может быть представлен следующим выражением \*):

$$\hat{P}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu, \mathbf{k}} \mathbf{P}(\mathbf{k}, \mu) B_{\mu}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \text{эрм. сопр.}, \quad (2,24)$$

где  $\mathbf{P}(\mathbf{k}, \mu)$  — амплитуда матричного элемента перехода из основного состояния в состояние с кулоновским экситоном ( $\mathbf{k}\mu$ ) для оператора дипольного момента единицы объема.

Используя теперь (2,23) и (2,24), находим

$$\hat{E}^{\parallel}(\mathbf{r}) = -4\pi \sum_{\mu, \mathbf{k}} \mathbf{k} \frac{(\mathbf{kP}(\mathbf{k}\mu))}{k^2} B_{\mu}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \text{эрм. сопр.}$$

и, следовательно, в переменных  $\xi_{\rho}$  и  $\xi_{\rho}^{+}$  [см. (2,2)]

$$\hat{E}^{\parallel}(\mathbf{r}) = -4\pi \sum_{\mu, \mathbf{k}, \rho} \mathbf{k} \frac{(\mathbf{kP}(\mathbf{k}\mu))}{k^2} [u_{\mathbf{k}\mu}(\rho) + v_{\mathbf{k}\mu}(\rho)] \xi_{\rho}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \text{эрм. сопр.} \quad (2,25)$$

Таким образом, для полного поля  $\hat{E}(\mathbf{r})$  в соответствии с (2,19), (2,22) и (2,25) находим

$$\hat{E}(\mathbf{r}) = \sum_{\rho, \mathbf{k}} \mathbf{S}_{\rho}(\mathbf{k}) \xi_{\rho}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \text{эрм. сопр.}, \quad (2,26)$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{\rho}(\mathbf{k}) = & -4\pi \sum_{\mu} \mathbf{k} \frac{(\mathbf{kP}(\mathbf{k}\mu))}{k^2} [u_{\mathbf{k}\mu}(\rho) + v_{\mathbf{k}\mu}(\rho)] + \\ & + \frac{i}{\hbar} \sum_j \left( \frac{2\pi\hbar}{Vkc} \right)^{1/2} \mathcal{G}_{\rho}(\mathbf{k}) \mathbf{l}_{\mathbf{k}j} [u_{\mathbf{k}j}(\rho) + v_{\mathbf{k}j}(\rho)]. \end{aligned} \quad (2,27)$$

\*) Ясно, что (2,24) является лишь приближенным выражением для  $\hat{P}$  уже хотя бы потому, что в (2,24) фигурируют только матричные элементы перехода из основного состояния в возбужденные и отсутствуют таковые для переходов между возбужденными состояниями кристалла. Однако неточность эта несущественна, ибо здесь рассматриваются только такие ситуации, когда число экситонов мало по сравнению с полным числом молекул. При исследовании явлений, обусловленных интенсивными потоками излучения, для  $\hat{P}$  используется более точное выражение (см. § 2 гл. V).

Аналогичным образом может быть получено выражение для оператора напряженности магнитного поля  $\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r})$ . Поскольку  $\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}) = \text{rot } \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r})$ , используя (2,21), получаем

$$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}) = i \sum_{\mathbf{k}, j, \rho} \left( \frac{2\pi\hbar c^2}{Vkc} \right)^{1/2} [\mathbf{1}_k j \mathbf{k}] [u_{kj}(\rho) + v_{kj}(\rho)] \xi_{\rho}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \text{эрм. сопр.} \quad (2,28)$$

Используя (2,24), (2,26) и (2,28), можно показать, что операторы  $\hat{\mathbf{E}}$ ,  $\hat{\mathcal{H}}$  и  $\hat{\mathbf{P}}$  удовлетворяют макроскопическим уравнениям Максвелла для кристалла.

### § 3. О радиационной ширине экситонных состояний

В предыдущем параграфе было показано, что в неограниченных кристаллах учет взаимодействия между электронами и поперечными фотонами для экситонной области спектра приводит лишь к изменению формы спектра элементарных возбуждений, однако эти возбуждения остаются незатухающими, если только какие-либо иные, например экситон-фононные, взаимодействия не принять во внимание. Как уже подчеркивалось, в этом смысле рассматриваемая ситуация существенно отличается от той, которая имеет место для молекул, находящихся в газе или растворе.

Нужно при этом иметь в виду, что такой вывод явился следствием вполне определенного допущения о волновых функциях кристалла, описывающих его возбужденные (экситонные) состояния. Именно, в §§ 1 и 2 при рассмотрении экситон-фотонного взаимодействия фактически предполагалось, что волновой вектор экситона является «хорошим» квантовым числом. Ясно, однако, что даже в идеальном кристалле такое предположение в некоторых случаях может оказаться неверным. Действительно, допустим, что речь идет о состояниях экситонов в очень узкой экситонной зоне. Поскольку реально всегда существуют различные процессы, приводящие к рассеянию экситона с изменением его энергии и импульса, связанная с этими процессами неопределенность энергии экситона может оказаться порядка ширины экситонной зоны либо даже больше ее.

Пусть  $M$  — ширина экситонной зоны, а  $\tau(\mathbf{k})$  — время свободного пробега экситона, имеющего волновой вектор  $\mathbf{k}$ ; тогда в указанном выше случае

$$\frac{\hbar}{M} \gtrsim \tau. \quad (3,1)$$

Если время свободного пробега экситона  $\tau \sim 10^{-12} - 10^{-13}$  сек (см. § 3 гл. X), неравенство (3,1) выполняется для экситонных зон, ширина которых  $M \leq 10^{-2} - 10^{-3}$  эв. При этом эффективная масса экситона, выраженная в единицах электронной массы, составляет

величину

$$\frac{m_{\text{экс}}}{m} \sim \frac{\hbar^2}{Ma^2} \gtrsim 4 \cdot 10^2 - 4 \cdot 10^3$$

(постоянная решетки  $a \simeq 5 \cdot 10^{-8}$  см).

Величина  $\hbar/M$  приближенно характеризует время, в течение которого возбужденное состояние переходит в кристалле от одной молекулы к другой. Поэтому при выполнении неравенства (3,1) процессы, приводящие к изменению энергии и импульса экситона, происходят более часто, чем обусловленный наличием трансляционной симметрии кристалла резонансный перенос возбуждения от молекулы к молекуле. В этих условиях волновые функции экситонов следует выбирать таким образом, чтобы они описывали локализованные в различных узлах кристалла молекулярные возбуждения (см. § 7 гл. II, а также § 2 гл. IX). Что же касается трансляционного вырождения, то его в первом приближении можно вообще не принимать во внимание, поскольку энергия взаимодействия, связанная с этим вырождением, оказывается сравнительно малой [см. (3,1)] \*).

Отметим, что обсуждаемый здесь вопрос о виде волновых функций экситона существен не только в связи с радиационной шириной экситонных состояний, но имеет значительно более общий характер. В частности, этот вопрос важен для анализа механизма переноса энергии экситонами (см. § 8 гл. IX), а также для исследования целого ряда других вопросов.

Рассмотрение взаимодействия «локализованного» возбуждения с полем поперечных фотонов вполне аналогично тому, которое имеет место для молекул в твердом растворе. Электромагнитные волны при этом оказываются затухающими, причем радиационная ширина, как и для молекул в растворе, также вносит свой вклад в комплексный тензор диэлектрической проницаемости среды.

Радиационная ширина экситонных состояний возникает также в одномерных и двумерных неограниченных кристаллах. В этих случаях трансляционная симметрия кристалла обеспечивает сохранение в процессах взаимодействия экситонов со светом не всего волнового вектора фотона, а лишь некоторых его проекций (одной или двух соответственно), что приводит к ряду интересных особенностей (см. [13, 15], а также § 5).

В заключение этого параграфа отметим, что при наличии даже достаточно широких экситонных зон, когда волновой вектор является «хорошим» квантовым числом, однако при малых силах осциллятора,

---

\*) Рассматриваемая ситуация вполне аналогична той, которая имеет место при обсуждении вопроса о роли, например, «перестановочного вырождения» тождественных частиц. Если обменная энергия, связанная с этим вырождением, мала по сравнению с обычной кулоновской энергией, это вырождение в первом приближении можно не учитывать.



в условиях, когда уширение экситонных уровней при малых  $k$ , вызванное, например, экситон-фононным взаимодействием, превышает величину расщепления энергий поляритона, вызванного экситон-фотонным взаимодействием\*), это расщепление, как и вообще влияние запаздывания на форму спектра возбуждений, можно не принимать во внимание. В этом случае в качестве элементарных возбуждений в экситонной области спектра можно использовать не поляритоны, а кулоновские экситоны и поперечные фотоны, рассматривая запаздывание лишь как причину, приводящую к переходам между состояниями нулевого приближения.

#### § 4. Тензор диэлектрической проницаемости и феноменологическое рассмотрение длинноволновых экситонов в кристаллах \*\*)

Рассмотрение экситонов с учетом запаздывания, изложенное в предыдущих параграфах этой главы, было основано на использовании гамильтониана (1,2), (1,4). Этот гамильтониан (см. [1]) отвечает микроскопическим уравнениям Максвелла. В то же время априори ясно, что если нас интересуют электромагнитные волны с большой длиной волны в кристалле, то их исследование может быть также проведено, как это обычно и делается [12], в рамках уравнений макроскопической электродинамики.

Если ограничиться случаем немагнитной среды и не делать различия между индукцией магнитного поля  $\mathbf{B}$  и его напряженностью  $\mathcal{H}$ , то эти уравнения можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathcal{H} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathcal{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_{\text{ext}}, & \operatorname{rot} \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ \operatorname{div} \mathcal{D} &= 4\pi \rho_{\text{ext}}, & \operatorname{div} \mathcal{H} &= 0. \end{aligned} \quad (4,1)$$

Здесь  $\mathcal{D}$  и  $\mathbf{E}$  — индукция и напряженность электрического поля,  $\mathbf{j}_{\text{ext}}$  и  $\rho_{\text{ext}}$  — плотность тока и заряда внешних источников.

Система уравнений (4,1) является, как известно, полной только тогда, когда указано так называемое материальное уравнение, позволяющее выразить  $\mathcal{D}$  через  $\mathbf{E}$ . В линейном приближении соотношение между  $\mathcal{D}$  и  $\mathbf{E}$  можно представить следующим образом:

$$\mathcal{D}_i(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int d\mathbf{r}' \hat{\epsilon}_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') E_j(\mathbf{r}', t'). \quad (4,2)$$

\*) Из (2,18a) следует, что величина этого расщепления при  $k = \Omega_0/c$  равна  $\omega_0 \sqrt{3F}$  (ради простоты полагаем  $\epsilon_0 = 1$ ). Поэтому введение поляритонов не оправдано, если  $\omega_0 \sqrt{3F} \ll \delta$ , где  $\delta$  — частота столкновений длинноволнового экситона с фононами.

\*\*) Более подробно эти вопросы освещены в [14], где указана также дополнительная литература.

Все свойства среды определены ядром интегрального соотношения (4,2). В вакууме, например,

$$\widehat{\varepsilon}_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') = \delta_{ij} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \quad \text{и} \quad \mathcal{D} = \mathbf{E}. \quad (4,3)$$

В случае же конденсированной среды вектор индукции

$$\mathcal{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}, \quad (4,4)$$

где  $\mathbf{P}$  — поляризация единицы объема, создаваемая в кристалле полями  $\mathbf{E}$  и  $\mathcal{H}$ .

В соотношении (4,2) принят во внимание принцип причинности, в силу которого индукция в момент времени  $t$  определяется только полем в прошлом и настоящем, т. е. при  $t' \leq t$ .

Если, кроме того, система находится в стационарном состоянии и ее свойства, следовательно, неизменны во времени, то ядро  $\widehat{\varepsilon}_{ij}$  может зависеть лишь от разности  $t - t'$ . Если же наряду с указанной однородностью во времени среда также может считаться однородной в пространстве (т. е. инвариантной относительно операции сдвига на произвольный вектор), то  $\widehat{\varepsilon}_{ij}$  зависит только от разности  $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ .

В этих условиях

$$\mathcal{D}_i(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int d\mathbf{r}' \widehat{\varepsilon}_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') E_j(\mathbf{r}', t'), \quad (4,5)$$

и для полей, которые имеют характер плоских волн, т. е. для полей вида

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{E}(\omega, \mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}, \\ \mathcal{D}(\mathbf{r}, t) &= \mathcal{D}(\omega, \mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}, \end{aligned} \quad (4,6)$$

имеем

$$\mathcal{D}_i(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) E_j(\omega, \mathbf{k}), \quad (4,7)$$

где

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \int_0^{\infty} d\tau \int d\mathbf{R} e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{R} - \omega\tau)} \widehat{\varepsilon}_{ij}(\mathbf{R}, \tau). \quad (4,8)$$

Иногда вместо тензора  $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  более удобно использовать тензор, ему обратный, т. е. тензор  $\varepsilon_{ij}^{-1}(\omega, \mathbf{k})$ . В этом случае, очевидно,

$$E_i(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon_{ij}^{-1}(\omega, \mathbf{k}) \mathcal{D}_j(\omega, \mathbf{k}). \quad (4,7a)$$

Величина  $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  называется тензором комплексной диэлектрической проницаемости. Этот тензор в рамках феноменологической теории предполагается известным.

Из соотношений (4,5) и (4,8) легко усмотреть, что зависимость тензора  $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  от  $\mathbf{k}$  (эту зависимость называют пространственной дисперсией; более подробно см. [14]) связана с тем, что индукция в точке  $\mathbf{r}$  определяется значением напряженности электрического поля не только в точке  $\mathbf{r}$ , но и в некоторой ее окрестности. Таким образом, пространственная дисперсия обусловлена нелокальностью связи между  $\mathcal{D}$  и  $\mathbf{E}$ . Аналогично зависимость  $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  от  $\omega$  (временная или частотная дисперсия) обусловлена нелокальностью связи (4,5) во времени. Поскольку обычно собственные частоты среды  $\omega_i$  попадают в рассматриваемый интервал частот  $\omega$ , отношение  $\omega_i/\omega$  порядка единицы и временная дисперсия, вообще говоря, велика.

Иное имеет место в случае пространственной дисперсии. Длины волн  $\lambda$  в оптическом диапазоне значительно превосходят характерные размеры окрестности точки  $\mathbf{r}$ , которая вносит основной вклад в интеграл (4,5) ( $\lambda = \lambda_0/n$ , где  $\lambda_0$  — длина волны света с частотой  $\omega$  в вакууме,  $\lambda_0 \equiv 2\pi c/\omega$ ,  $n$  — показатель преломления света, возрастающий в окрестности резонанса). В диэлектриках этот размер порядка постоянной решетки  $a$ , так что отношение  $a/\lambda$  мало:  $a/\lambda \sim 10^{-3}$ . Поэтому пространственная дисперсия, как правило, мала и ее учет оправдан, если он приводит к качественно новым явлениям, таким, например, как естественная оптическая активность. С приближением частоты  $\omega$  к резонансу, когда в среде длина волны  $\lambda$  убывает, отношение  $a/\lambda$  увеличивается. В этом случае также возможны новые эффекты (более подробно см. [14]).

Естественная оптическая активность, как один из эффектов пространственной дисперсии в кристаллах, будет рассмотрена в гл. VII.

Вычисление тензора  $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  для кристалла, равно как и для любой другой конденсированной среды, является задачей микротехории (см. гл. IV). Если же тензор  $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  считается известным, то уравнения поля (4,1) при малых  $\mathbf{k}$  позволяют найти все нормальные электромагнитные волны, а также определить для них закон дисперсии.

Поля в нормальных электромагнитных волнах удовлетворяют уравнениям (4,1) при отсутствии внешних токов и зарядов (т. е. при  $\mathbf{j}_{\text{ext}} = \rho_{\text{ext}} = 0$ ). В этом случае из (4,1) следует волновое уравнение

$$\text{rot rot } \mathbf{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathcal{D}}{\partial t^2} = 0, \quad (4,9)$$

которое для плоских волн принимает вид

$$\mathcal{D} = \frac{c^2}{\omega^2} [k^2 \mathbf{E} - \mathbf{k}(\mathbf{kE})]. \quad (4,10)$$

Подставляя (4,7) в (4,10), получаем

$$\left( \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) - k^2 \delta_{ij} + k_i k_j \right) E_j(\omega, \mathbf{k}) = 0. \quad (4,11)$$

Эта алгебраическая система уравнений имеет нетривиальное решение  $\mathbf{E}(\omega, \mathbf{k}) \neq 0$ , если детерминант системы уравнений (4,11) равен нулю, т. е. если

$$\left| \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) - k^2 \delta_{ij} + k_i k_j \right| = 0. \quad (4,12)$$

Дисперсионное уравнение устанавливает связь между  $\omega$  и  $\mathbf{k}$  — его решения имеют вид

$$\omega_l = \omega_l(\mathbf{k}) \quad l = 1, 2, \dots, \quad (4,13)$$

где индекс  $l$  отвечает различным нормальным волнам — поляритонам.

Можно вместо (4,13) использовать обратное соотношение в виде

$$n^2 = \frac{k^2 c^2}{\omega^2}, \quad (4,14)$$

где показатель преломления  $n$  рассматривать как функцию  $\omega$  и  $\mathbf{s} = \mathbf{k}/k$ . В этом случае раскрытие детерминанта (4,12) приводит к уравнению для  $n^2(\omega, \mathbf{s})$

$$n^4 (\varepsilon_{ij} s_i s_j) - n^2 \{ (s_i \varepsilon_{ij} s_j) \text{Sp} \hat{\varepsilon}_{ij} - s_i s_j \varepsilon_{il} \varepsilon_{lj} \} + |\varepsilon_{ij}| = 0. \quad (4,15)$$

Отметим, что уравнения (4,12) и (4,15) определяют закон дисперсии только для таких нормальных волн, в которых вектор напряженности электрического поля не является продольным. В противном случае  $\mathbf{E}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{\mathbf{k}}{k} E(\omega, \mathbf{k})$  и, как это следует из (4,10), индукция  $\mathcal{D} = 0$ . Поскольку, с другой стороны, имеет место соотношение (4,7), то при  $\mathbf{E} \neq 0$  и  $\mathcal{D} = 0$  приходим к выводу, что уравнение дисперсии для продольных волн имеет вид

$$|\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})| = 0. \quad (4,16)$$

В случае, например, изотропной среды и при неучете пространственной дисперсии  $\varepsilon_{ij} = \delta_{ij} \varepsilon(\omega)$ , так что уравнение (4,16) упрощается:

$$\varepsilon(\omega) = 0. \quad (4,16a)$$

Если нормальная волна не является продольной, то в соотношении (4,7) продольную часть поля  $\mathbf{E}$  можно исключить (см. также [14], § 2), выразив ее через поперечную часть поля  $\mathbf{E}$ . Такое исключение возможно, поскольку для нормальных волн  $\text{div} \mathcal{D} = 0$ , т. е.  $\mathcal{D} \mathbf{s} = 0$ . Используя (4,7), а также представляя полное поле в виде суммы поперечной  $\mathbf{E}^\perp$  и продольной части  $\mathbf{E}^\parallel$ ,

$$\mathbf{E}(\omega, \mathbf{k}) = \mathbf{E}^\perp(\omega, \mathbf{k}) + \mathbf{E}^\parallel(\omega, \mathbf{k})$$

находим, что

$$\varepsilon_{ij} s_i (\mathbf{E}_j^\perp + s_j \mathbf{E}^\parallel) = 0$$

или

$$\mathbf{E}^{\parallel} = -\mathbf{s} \frac{\varepsilon_{ij} s_i E_j^{\perp}}{\varepsilon_{rl} s_r s_l}.$$

Эта процедура вместо (4,7) приводит к соотношению \*)

$$\mathcal{D}_i(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon_{\perp, ij}(\omega, \mathbf{k}) E_j^{\perp}(\omega, \mathbf{k}), \quad (4,17)$$

которое для нормальных волн эквивалентно (4,7), однако для полей с  $\text{div } \mathcal{D} \neq 0$ , в отличие от (4,7), оказывается уже непригодным. Тензор  $\varepsilon_{\perp, ij}$  выражается через тензор  $\varepsilon_{ij}$  следующим образом \*\*):

$$\varepsilon_{\perp, ij} = \eta_{il} \left( \varepsilon_{ijl} - \frac{\varepsilon_{ilm} \varepsilon_{jlm}}{\varepsilon_{rl} s_r s_l} \right) \eta_{ljk}, \quad \eta_{ij} = \delta_{ij} - s_i s_j. \quad (4,18)$$

Поскольку при этом

$$s_i \varepsilon_{\perp, ij} = \varepsilon_{\perp, ij} s_j = 0,$$

ясно, что тензор  $\varepsilon_{\perp, ij}$  можно рассматривать как двумерный тензор, действующий в плоскости, перпендикулярной вектору  $\mathbf{s}$ .

Перейдем поэтому к новой системе координат, направив ось  $z$  вдоль направления  $\mathbf{s}$ . В этой системе координат обозначим компоненты тензора  $\varepsilon_{\perp}$  через  $\varepsilon_{\perp, \alpha\beta}$ ,  $\alpha, \beta = 1, 2$ . Уравнение поля (4,10), если воспользоваться связью (4,17), принимает вид

$$\varepsilon_{\perp, \alpha\beta} E_{\beta}^{\perp} = n^2 E_{\alpha}^{\perp}. \quad (4,19)$$

Приравнявая нулю детерминант этой системы двух уравнений, получаем уравнение дисперсии

$$n^4 - n^2(\varepsilon_{\perp, 11} + \varepsilon_{\perp, 22}) + \varepsilon_{\perp, 11} \varepsilon_{\perp, 22} - \varepsilon_{\perp, 12} \varepsilon_{\perp, 21} = 0, \quad (4,20)$$

которое, разумеется, для волн с  $\mathbf{E}^{\perp} \neq 0$  совершенно эквивалентно уравнению (4,12). В § 3 гл. IV мы покажем, что это уравнение точно совпадает с уравнением для  $n^2$ , которое было получено в § 2 этой главы без использования феноменологических уравнений поля и тензора диэлектрической проницаемости.

В заключение этого параграфа мы рассмотрим вопрос о связи, которая имеет место между тензором диэлектрической проницаемости

\*) Тензор  $\varepsilon_{\perp, ij}$  в оптике кристаллов впервые был использован Перкарром [17].

\*\*\*) Если, например,  $\varepsilon_{ij} = \delta_{ij} - \frac{A p_i p_j}{\omega^2 - \omega_0^2}$ , то использование формулы (4,18) приводит к соотношению

$$\varepsilon_{\perp, ij} = \eta_{il} \left( \delta_{ijl} - \frac{A p_i p_j}{\omega^2 - \omega_0^2 + A (\mathbf{ps})^2} \right) \eta_{ljk}.$$

и энергиями кулоновских экситонов, т. е. экситонов, которые отвечают неучету запаздывающего взаимодействия между зарядами. Для молекулярных кристаллов кулоновские экситоны рассматривались в гл. I и II.

Ясно, что факт такой связи не является сколько-нибудь неожиданным, поскольку тензор  $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  определяет частоты нормальных электромагнитных волн, как мы видели, и в более общем случае, а именно при учете запаздывания. В то же время использование этой связи позволяет очень просто рассмотреть некоторые свойства кулоновских экситонов (например, зависимость энергии кулоновского экситона от  $s$  при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ ), которые при использовании микротeorии требуют более или менее сложных расчетов.

При неучете запаздывания в уравнениях (4,1) следует опустить члены с производными по времени, поскольку именно эти слагаемые исчезают при  $c \rightarrow \infty$ . В этом случае при  $\mathbf{j}_{\text{ext}} = \rho_{\text{ext}} = 0$ , т. е. для нормальных волн, уравнения для электрического поля принимают вид

$$\text{rot } \mathbf{E} = 0, \quad \text{div } \mathcal{D} = 0,$$

что для плоских волн дает

$$[s\mathbf{E}(\omega, \mathbf{k})] = 0, \quad (s\mathcal{D}(\omega, \mathbf{k})) = 0. \quad (4,21)$$

Первое из этих уравнений говорит о том, что при неучете запаздывания электрическое поле в нормальных волнах либо продольно, либо равно нулю. Используя теперь связь (4,7) и второе из уравнений (4,21), находим, что для таких волн ( $\mathbf{E} = s\mathbf{E}$ )

$$(s_i s_j \epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})) E = 0$$

и при  $E \neq 0$

$$s_i s_j \epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = 0. \quad (4,22)$$

Это соотношение позволяет выразить частоты  $\omega$  (или энергии  $\hbar\omega$ ) кулоновских экситонов с  $\mathbf{E} \neq 0$  как функции  $\mathbf{k}$ , а при  $k \rightarrow 0$  — как функции  $s = k/k$ .

С целью проиллюстрировать соотношение (4,22) рассмотрим окрестность невырожденного линейно поляризованного дипольно-разрешенного перехода в одноосном кристалле. При неучете пространственной дисперсии в окрестности этого перехода тензор  $\epsilon_{ij}(\omega)$  имеет следующие отличные от нуля компоненты (ось  $z$  предполагается направленной вдоль оптической оси):

$$\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \epsilon_0, \quad \epsilon_{33} = \epsilon_0 - \frac{A^{\parallel}}{\omega^2 - \omega_{\mu}^2}, \quad (4,23)$$

где величину  $\epsilon_0$  в рассматриваемой области частот можно считать не зависящей от  $\omega$ ,  $\omega_{\mu}$  — частота резонанса,  $A^{\parallel}$  — величина, пропорциональная силе осциллятора перехода. В соотношениях (4,23) учтено

также, что в случае невырожденного дипольно-разрешенного перехода переход этот может быть поляризован только вдоль оптической оси.

Подставляя (4,23) в (4,22), находим, что искомая энергия кулоновского экситона определяется соотношением

$$E_{\mu}(0) = \hbar\omega \simeq \hbar\omega_{\mu} + \frac{1}{2} \frac{\hbar A^{\parallel}}{\omega_{\mu}\epsilon_0} \cos^2 \theta, \quad (4,24)$$

где  $\theta$  — угол между оптической осью и вектором  $\mathbf{s}$ . Аналогичным образом можно рассмотреть зависимость от  $\mathbf{s}$  при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  энергии кулоновских экситонов с  $E \neq 0$  в кристаллах других симметрий.

Если в нормальной волне электрическое поле  $\mathbf{E} = 0$ , вместо (4,22) следует использовать соотношение, которое непосредственно следует из связи (4,7а). Поскольку, несмотря на то, что  $\mathbf{E} = 0$ , вектор  $\mathcal{D}$  предполагается отличным от нуля, детерминант системы уравнений

$$\epsilon_{ij}^{-1} \mathcal{D}_j = 0 \quad (4,25)$$

должен обращаться в нуль. Поэтому закон дисперсии, т. е. зависимость  $\omega = \omega(\mathbf{k})$ , для кулоновских экситонов с  $E = 0$  при  $\mathcal{D} \neq 0$  определяется уравнением

$$|\epsilon_{ij}^{-1}(\omega, \mathbf{k})| = 0. \quad (4,26)$$

Уравнение (4,26), вообще говоря, может иметь при заданном  $\mathbf{k}$  несколько корней. Среди них принимать во внимание следует только такие, которым отвечают векторы  $\mathcal{D}$ , удовлетворяющие, наряду с системой уравнений (4,25), также условию поперечности

$$(\mathcal{D}\mathbf{k}) = 0. \quad (4,27)$$

Это обстоятельство весьма существенно, поскольку (4,27) является одним из уравнений поля.

Рассмотрим опять в качестве примера кристалл с тензором диэлектрической проницаемости, который определяется соотношениями (4,23). Легко видеть, что в этом случае уравнение (4,26) имеет вид

$$\frac{1}{\epsilon_{33}} = 0, \quad (4,28)$$

чему отвечают решения уравнения (4,25) для  $\mathcal{D}$  с  $\mathcal{D}_1 = \mathcal{D}_2 = 0$ ,  $\mathcal{D}_3 \neq 0$ . Поэтому, если вектор  $\mathbf{k}$  не перпендикулярен оптической оси, решение с  $\mathbf{E} = 0$  и  $\mathcal{D} \neq 0$  не существует [не выполняется (4,27)]. Если же вектор  $\mathbf{s}$  перпендикулярен оптической оси, то такое решение имеется, причем для него, как это видно из (4,28) и (4,23),  $\omega = \omega_{\mu}$ .

Этот же результат следует также из (4,24) при  $\theta \rightarrow \pi/2$ .

В окрестности разрешенного перехода, поляризованного перпендикулярно оптической оси, вместо (4,23) имеем

$$\epsilon_{11}(\omega) = \epsilon_{22}(\omega) = \epsilon_0 - \frac{A^1}{\omega^2 - \omega_\mu^2}, \quad \epsilon_{33}(\omega) = \epsilon_0. \quad (4,29)$$

В этом случае уравнение (4,22) для экситонов с  $\mathbf{E} \neq 0$  дает

$$E_\mu(0) = \hbar\omega \simeq \hbar\omega_\mu + \frac{1}{2} \frac{\hbar A^1 \sin^2 \theta}{\omega_0 \epsilon_0}. \quad (4,30)$$

В то же время для экситонов с  $\mathbf{E} = 0$  уравнения (4,26) и (4,25) дают

$$\frac{1}{\epsilon_{11}(\omega)} = 0, \quad \mathcal{D}_1 \neq 0, \quad \mathcal{D}_2 \neq 0, \quad \mathcal{D}_3 = 0. \quad (4,31)$$

Условие поперечности (4,27) в этом случае имеет вид

$$\mathcal{D}_1 k_1 + \mathcal{D}_2 k_2 = 0$$

и может быть выполнено при  $\mathcal{D} \neq 0$ . Условие же (4,31) для частоты дает значение  $\omega = \omega_\mu$ .

Итак, в окрестности разрешенного перехода, поляризованного перпендикулярно оптической оси, в одноосном кристалле при полном учете кулоновского взаимодействия для произвольного  $\mathbf{k}$  имеются не одно, а два экситонных состояния. Такое отличие от случая, когда тензор  $\epsilon_{ij}$  определяется соотношениями (4,23), обусловлено свойствами состояний, которым отвечают полюсы  $\epsilon_{ij}$ .

Полюсы тензора  $\epsilon_{ij}$  в кристаллах отвечают таким экситонным состояниям, которые получаются при решении кулоновской задачи, однако при неучете или отсутствии дальнедействующей части кулоновского взаимодействия\*). Более подробно этот вопрос обсуждается в гл. IV. Здесь же только отметим, что тензор (4,26) отвечает окрестности частоты такого невырожденного экситона, а (4,29) — дважды вырожденного. Учет же дальнедействующей части кулоновского взаимодействия, который осуществляется при решении уравнений поля, во втором из рассмотренных случаев снимает вырождение, тогда как в первом случае имеет место только сдвиг частоты. Важно при этом подчеркнуть, что при полном учете кулоновского взаимодействия энергия экситона, в полном соответствии с результатами микротории (см. гл. I, II), оказывается при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  функцией  $\mathbf{s}$ , т. е. неаналитически зависит от  $\mathbf{k}$  при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ .

Однако для установления формы этой неаналитичности в рамках микротории необходимо рассмотрение дипольных сумм. Изложенный же выше подход является, очевидно, более простым.

\*) См. [14], § 2, а также § 2 гл. I, где эти экситоны именуется «механическими».



### § 5. Радиационная ширина и спектр экситонных состояний в одномерных и двумерных молекулярных кристаллах

В предыдущих параграфах рассматривалось влияние запаздывающего взаимодействия на форму экситонных зон в трехмерных кристаллах. Изучение экситонов в двумерных и одномерных кристаллах, которому посвящен этот параграф, также представляет определенный интерес, ибо в этих кристаллах возникает ряд специфических особенностей. Отметим, кроме того, что исследование формы спектра экситонов в одномерных и двумерных кристаллах интересно и с точки зрения приложений (полимеры, биоструктуры).

Рассмотрим сначала случай одномерных молекулярных кристаллов. В таких кристаллах

$$n = nd \quad \left( n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{N}{2} \right),$$

где  $\mathbf{d}$  — вектор, определяющий элементарную ячейку в цепочке, а  $N + 1$  — полное число молекул в ней. Волновой вектор экситонов в таких кристаллах направлен вдоль  $\mathbf{d}$  и лежит в пределах

$$-\frac{\pi}{d} \leq k \leq \frac{\pi}{d}. \quad (5.1)$$

В то же время волновой вектор поперечного фотона (иногда ниже будем представлять этот вектор в виде суммы  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{q}_{\perp}$ , где  $\mathbf{k}_{\parallel} = k_{\parallel} \frac{\mathbf{d}}{d} = \mathbf{d} \frac{(\mathbf{q}\mathbf{d})}{d^2}$  — продольная, а  $\mathbf{q}_{\perp}$  — поперечная относительно вектора  $\mathbf{d}$  составляющие  $\mathbf{q}$ ), как и в трехмерном случае, не ограничен ни по своей длине, ни по направлению. Поэтому, принимая во внимание равенство

$$\sum_n e^{i\mathbf{q}\mathbf{n}} = \begin{cases} N, & \frac{\mathbf{q}\mathbf{d}}{d} = \frac{2\pi}{d} m, \quad m = 0, \pm 1, \dots, \\ 0, & \frac{\mathbf{q}\mathbf{d}}{d} \neq \frac{2\pi}{d} m, \quad m = 0, \pm 1, \dots, \end{cases} \quad (5.2)$$

получаем, аналогично тому как это было сделано в § 1 для трехмерных кристаллов, следующее выражение для оператора экситон-фотонного взаимодействия\*):

$$\hat{H}_{\text{вз}} = - \sum_{\mu, j, \mathbf{q}} T(j, \mathbf{q}, \mu) \{ a_{\mathbf{q}j} [B_{\mu}(-\mathbf{k}_{\parallel}) - B_{\mu}^{+}(\mathbf{k}_{\parallel})] + a_{\mathbf{q}j}^{+} [B_{\mu}(\mathbf{k}_{\parallel}) - B_{\mu}^{+}(-\mathbf{k}_{\parallel})] \}, \quad (5.3)$$

где

$$T(j, \mathbf{q}, \mu) = i \left( \frac{2\pi N}{V\hbar qc} \right)^{1/2} E_{\mu}(\mathbf{k}_{\parallel}) \mathbf{P}(\mathbf{k}_{\parallel}, \mu) \mathbf{l}_{\mathbf{q}j}. \quad (5.4)$$

\*) В  $\hat{H}_{\text{вз}}$  опущены слагаемые, возникающие от членов  $A^2$ . Поэтому ниже ограничимся рассмотрением области спектра, где  $\varepsilon \approx E_{\mu}(\mathbf{k})$ .

Величина  $V$ , фигурирующая в (5,4), обозначает основной объем цикличности для фотонов:  $V = L_1 L_2 L_3$ . Если выбрать ось  $z$  в направлении вектора  $\mathbf{d}$ , то  $L_3 = Nd$  будет определять основную длину цикличности для экситонов\*).

Допустим, что в начальном состоянии вдоль цепочки распространяется экситон ( $\mu, \mathbf{k}$ ). Если оператор (5,3) рассматривать как причину переходов в рамках теории возмущений, то в первом приближении вероятность превращения экситона в какой-либо фотон за единицу времени определяется соотношением

$$W_\mu(k) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}j} |\langle \text{нач.} | \hat{H}_{\text{вз}} | \text{конечн.} \rangle|^2 \delta(E_\mu(\mathbf{k}) - \hbar\omega). \quad (5,5)$$

Поскольку экситон ( $\mu\mathbf{k}$ ) взаимодействует только с теми фотонами, для которых  $\mathbf{k}_\parallel = \mathbf{k}$  [мы в (5,3) ограничиваемся рассмотрением оптической области спектра и процессы типа переброса не принимаем во внимание], величину  $W_\mu(\mathbf{k})$  можно представить также следующим образом:

$$W_\mu(\mathbf{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}_\perp, j} |T(j, \mathbf{q}_\perp + \mathbf{k}, \mu)|^2 \delta(E_\mu(\mathbf{k}) - \hbar c \sqrt{k^2 + q_\perp^2}). \quad (5,6)$$

В соответствии с (5,4)

$$\sum_j |T(j, \mathbf{q}, \mu)|^2 = \frac{2\pi N}{V\hbar\omega c} E_\mu^2(\mathbf{k}_\parallel) \left\{ |\mathbf{P}(\mathbf{k}_\parallel\mu)|^2 - \frac{(\mathbf{q}\mathbf{P}(\mathbf{k}_\parallel\mu))^2}{q^2} \right\}. \quad (5,7)$$

Поэтому, умножая (5,6) на плотность состояний фотона с фиксированным значением  $\mathbf{k}_\parallel = \mathbf{k}$ , т. е. на величину

$$\frac{L_1 L_2 q_\perp dq_\perp d\varphi}{(2\pi)^2},$$

и производя интегрирование, окончательно находим, что радиационная ширина  $\Gamma_\mu(\mathbf{k}) \equiv \hbar W_\mu(\mathbf{k})$  равна

$$\Gamma_\mu(\mathbf{k}) = \frac{\pi E_\mu^2(\mathbf{k}) |\mathbf{P}(\mathbf{k}\mu)|^2}{\hbar^2 c^2 d} \left[ 1 + \cos^2 \theta - \frac{\hbar^2 c^2 k^2}{E_\mu^2(k)} (2 \cos^2 \theta - \sin^2 \theta) \right], \quad (5,8)$$

если  $k < k_0 \equiv E_\mu(k_0)/\hbar c$ , и равна нулю при  $k > k_0$  [в (5,8)  $\theta$ —угол между вектором  $\mathbf{P}(\mathbf{k}_\parallel\mu)$  и осью цепочки].

Радиационная ширина уровней в изолированной молекуле составляет величину порядка  $\frac{E_\mu^3(\mathbf{k}) |\mathbf{P}|^2}{\hbar^3 c^3}$  (см. [1]). Таким образом, найденная радиационная ширина экситонов в одномерных кристаллах с  $k < k_0$ ,

\* ) Именно при этом условии выполняются соотношения (5,2).

как это видно из формулы (5,8), оказывается большей, чем соответствующая величина для изолированной молекулы, примерно в  $1/k_0 d$  раз. В оптической области спектра  $1/k_0 d \simeq 10^3 - 10^4$ . Следовательно, время высвечивания экситонных состояний в одномерных идеальных молекулярных кристаллах должно быть на несколько порядков меньше, чем это же время для изолированных молекул.

Вычисление радиационной ширины экситонных состояний в двумерных молекулярных кристаллах совершенно аналогично. В этом случае распад экситона может сопровождаться рождением лишь такого фотона, у которого составляющая волнового вектора в плоскости кристалла равна волновому вектору экситона. Обозначим эту составляющую через  $\mathbf{k}_{\parallel}$ , а составляющую, направленную перпендикулярно плоскости кристалла, через  $\mathbf{q}_{\perp}$  ( $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{q}_{\perp}$ ). Тогда, очевидно, вероятность распада экситона с волновым вектором  $\mathbf{k}$  равна

$$W_{\mu}(\mathbf{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{j, \mathbf{q}_{\perp}} |T(j, \mathbf{k} + \mathbf{q}_{\perp}, \mu)|^2 \delta(E_{\mu}(\mathbf{k}) - \hbar c \sqrt{k^2 + q_{\perp}^2}).$$

Поскольку в этом случае

$$\frac{(qP)^2}{q^2} = \frac{k_{\parallel}^2 P^2 \cos^2 \theta + q_{\perp}^2 P^2 \cos^2 \varphi + 2k_{\parallel} q_{\perp} P^2 \cos \theta \cos \varphi}{k_{\parallel}^2 + q_{\perp}^2},$$

где  $\theta$  — угол между векторами  $\mathbf{k}_{\parallel}$  и  $\mathbf{P}$ , а  $\varphi$  — угол, образованный вектором  $\mathbf{P}$  и нормалью к поверхности кристалла,

$$\Gamma_{\mu}(\mathbf{k}) = \frac{4\pi E_{\mu}^3(\mathbf{k})}{\hbar^3 c^3} |\mathbf{P}(\mathbf{k}, \mu)|^2 \left\{ 1 - \cos^2 \varphi - \frac{k^2}{k_0^2} (\cos^2 \theta - \cos^2 \varphi) - \frac{2k \sqrt{k_0^2 - k^2}}{k_0^2} \cos \theta \cos \varphi \right\} \frac{1}{d^2 k_0 \sqrt{k_0^2 - k^2}} \quad (5,9)$$

при  $|\mathbf{k}| < k_0$  и  $\Gamma_{\mu}(\mathbf{k}) = 0$  при  $|\mathbf{k}| > k_0$ .

При  $|\mathbf{k}| \rightarrow k_0$  функция  $\Gamma_{\mu}(\mathbf{k})$  имеет особенность. Однако, даже если положить  $\sqrt{k_0^2 - k^2} \sim k_0$ , то радиационная ширина (5,9) оказывается большей, чем для изолированного уровня, в  $\frac{1}{d^2 k_0^2} \sim 10^6$  раз.

В этих условиях время жизни экситона  $\tau$  порядка  $\tau_0 (dk_0)^2 \sim 10^{-14} - 10^{-15}$  ( $\tau_0 \simeq 10^{-8} - 10^{-9}$  сек — время жизни возбуждения в изолированной молекуле), т. е. становится сравнимым с периодом движения электронов в кристалле. Это обстоятельство свидетельствует о том, что экситоны с  $k < k_0$  в двумерных кристаллах, найденные при неучете запаздывания, являются плохими состояниями нулевого приближения.

С целью рассмотреть вопрос о радиационной ширине более точно примем во внимание то обстоятельство, что оператор (5,3) приводит

не только к затуханию экситонных состояний, но также изменяет у них закон дисперсии. Для того чтобы определить этот закон, прибавим к (5,3) операторы свободного поля экситонов и поперечных фотонов и так же, как это делалось в §§ 1, 2 этой главы, произведем диагонализацию полученного гамильтониана. Легко убедиться в том, что соответствующие коэффициенты перехода  $u$  и  $v$  удовлетворяют системе уравнений:

$$\begin{aligned} & [E_\mu(\mathbf{k}) - \mathcal{E}] u_\mu(\mathbf{k}) + \\ & + \sum_{j, \mathbf{q}_\perp} T(j, \mathbf{q}_\perp + \mathbf{k}, \mu) \{u_j(\mathbf{k} + \mathbf{q}_\perp) + v_j(-\mathbf{k} + \mathbf{q}_\perp)\} = 0, \\ & (\hbar qc - \mathcal{E}) u_j(\mathbf{k} + \mathbf{q}_\perp) - T(j, \mathbf{k} + \mathbf{q}_\perp, \mu) [u_\mu(\mathbf{k}) - v_\mu(-\mathbf{k})] = 0, \\ & v_j(-\mathbf{k} + \mathbf{q}_\perp) = \frac{\hbar qc - \mathcal{E}}{\hbar qc + \mathcal{E}} u_j(\mathbf{k} + \mathbf{q}_\perp), \\ & v_\mu(-\mathbf{k}) = -\frac{E_\mu(\mathbf{k}) - \mathcal{E}}{E_\mu(\mathbf{k}) + \mathcal{E}} u_\mu(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (5,10)$$

Исключая из этих уравнений коэффициенты  $u_j(\mathbf{q})$ ,  $v_j(\mathbf{q})$  и  $v_\mu(-\mathbf{k})$ , находим, что уравнение, определяющее зависимость энергии экситонов от  $\mathbf{k}$  при учете запаздывающего взаимодействия, имеет следующий вид:

$$E_\mu^2(\mathbf{k}) - \mathcal{E}^2 = \sum_{j, \mathbf{q}_\perp} \frac{4\hbar c \mathcal{E} \sqrt{k^2 + q_\perp^2}}{\hbar^2 (k^2 + q_\perp^2) c^2 - \mathcal{E}^2} |T(j, \mathbf{q}_\perp + \mathbf{k}, \mu)|^2. \quad (5,11)$$

При исследовании этого уравнения следует иметь в виду, что величины  $T$  определяются соотношением (5,4) лишь для длинных волн, когда  $qd \ll 1$ . Только в этом предельном случае величины  $T$  определяются матричными элементами оператора дипольного, квадрупольного и т. д. момента элементарной ячейки кристалла. При  $qd > 1$  выражение (5,4) непригодно и должно быть, строго говоря, заменено более точным выражением. Поскольку при  $qd > 1$  величины  $T$  достаточно быстро убывают, мы в дальнейших расчетах по-прежнему будем использовать соотношение (5,4), однако в (5,11) сумму по  $\mathbf{q}_\perp$  ограничим значениями

$$|\mathbf{q}_\perp| < q_0, \quad \text{где } q_0 \simeq \frac{1}{d}.$$

Рассмотрим сначала уравнение (5,11) при  $\mathcal{E} \simeq E_\mu$  для одномерной цепочки. Используя соотношения (5,7), (5,4), переходя в (5,11) к интегралу и проводя интегрирование по углам в плоскости  $\mathbf{q}_\perp$ , получаем

вместо (5,11) уравнение

$$E_{\mu}^2(\mathbf{k}) - \mathcal{E}^2 = A \int_0^{q_0^2} \frac{dz}{z-a} \left[ 1 - \frac{k^2 \cos^2 \theta + \frac{z}{2} \sin^2 \theta}{k^2 + z} \right], \quad (5,12)$$

где

$$a = \frac{\mathcal{E}^2 - \hbar^2 k^2 c^2}{\hbar^2 c^2}, \quad A = \frac{8\pi^2 E_{\mu}^3(\mathbf{k}) |\mathbf{P}(\mathbf{k}, \mu)|^2}{d\hbar^2 c^2}. \quad (5,13)$$

Поскольку постоянная  $A$  пропорциональна квадрату матричного элемента дипольного момента, ясно, что роль запаздывания может быть существенной лишь для достаточно интенсивных дипольных переходов. Если, например, положить  $|\mathbf{P}| \simeq 2e \cdot 10^{-8}$  см,  $E_{\mu} \simeq 5$  эв,  $d \simeq 5 \cdot 10^{-8}$  см, то для  $A$  получаем  $A \simeq 4$  (эв)<sup>2</sup>. Если же  $|\mathbf{P}| \simeq e \times 10^{-9}$  см, то  $A \simeq 10^{-2}$  (эв)<sup>2</sup>, и т. д.

Решения уравнения (5,12) являются, вообще говоря, комплексными:  $\mathcal{E} = \mathcal{E}' + i\mathcal{E}''$ . В той области спектра, где  $|\mathcal{E}''| \ll |\mathcal{E}'|$ , представим величину  $1/(z-a)$  в следующем виде:

$$\frac{1}{z-a} = \mathcal{P} \frac{1}{z-a} + i\pi\delta(z-a),$$

где под  $a$  будем понимать

$$a = \frac{(\mathcal{E}')^2 - \hbar^2 k^2 c^2}{\hbar^2 c^2}.$$

В первом приближении затуханием волн можно пренебречь. Тогда уравнение для  $\mathcal{E}'(k)$  принимает вид

$$E_{\mu}^2(\mathbf{k}) - (\mathcal{E}')^2 = A \int_0^{q_0^2} \frac{dz}{z-a} \left[ 1 - \frac{k^2 \cos^2 \theta + \frac{z}{2} \sin^2 \theta}{k^2 + z} \right]. \quad (5,14)$$

Что же касается величины  $\mathcal{E}''(k)$ , то она определяется лишь в следующем приближении:

$$|\mathcal{E}''| = \frac{A}{2\mathcal{E}'} \int_0^{q_0^2} \left[ 1 - \frac{k^2 \cos^2 \theta + \frac{z}{2} \sin^2 \theta}{k^2 + z} \right] \delta \left[ z - \frac{(\mathcal{E}')^2 - \hbar^2 c^2 k^2}{\hbar^2 c^2} \right]. \quad (5,15)$$

Проводя в (5,14) интегрирование и принимая во внимание, что в рассматриваемой области спектра  $k^2 \ll q_0^2$ ,  $|a| \ll q_0^2$ , получаем

$$E_{\mu}^2(\mathbf{k}) - (\mathcal{E}')^2 = \frac{A}{2} (1 + \cos^2 \theta) \ln \left| \frac{\hbar^2 q_0^2 c^2}{(\mathcal{E}')^2 - \hbar^2 c^2 k^2} \right| + \frac{A}{2} \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta)}{(\mathcal{E}')^2} \hbar^2 k^2 c^2 \ln \left| \frac{k^2}{a} \right|. \quad (5,16)$$

Напомним, что это уравнение определяет зависимость  $\mathcal{E}'(k)$  лишь в той области спектра, где  $|\mathcal{E}''| < |\mathcal{E}'|$ . Для того чтобы найти эту область спектра, вычислим величину  $\mathcal{E}'(k)$ . Используя (4,15), находим, что при  $\mathcal{E}'(k) > \hbar kc$

$$|\mathcal{E}''(k)| = \frac{A}{2g'} \left[ 1 - \frac{k^2 \cos^2 \theta + \frac{a}{2} \sin^2 \theta}{k^2 + a} \right] \quad (5,17)$$

и  $|\mathcal{E}''(k)| = 0$  при  $\mathcal{E}'(k) < \hbar kc$ . Таким образом, уравнение (5,16) заведомо правильно передает закон дисперсии  $\mathcal{E}' = \mathcal{E}'(k)$  для состояний с  $\mathcal{E}' < \hbar kc$  (здесь  $\mathcal{E}'' = 0$ ). Что же касается элементарных возбуждений с  $\mathcal{E}' > \hbar kc$ , то в соответствии с (4,17) им можно придавать реальное значение лишь при таких значениях  $k$ , где  $|\mathcal{E}''| \ll \mathcal{E}'$ , т. е. [см. (5,17)] при

$$\mathcal{E}'(k) > \sqrt{A/2}.$$

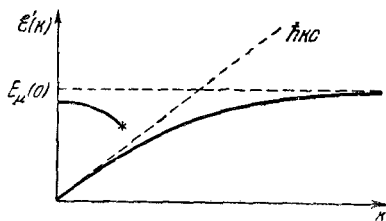


Рис. 10.

С учетом всего сказанного на рис. 10 представлена зависимость энергии  $\mathcal{E}'$  от  $k$ . Крестиком обозначена граница верхней ветви элементарных возбуждений, за которой их затухание становится слишком

большим. Тот факт, что радиационная ширина состояний нижней ветви равна нулю, говорит также о том, что эти состояния не могут возбуждаться светом\*). Поэтому в поглощении будут проявляться только состояния верхней ветви. В случае интенсивных дипольных переходов радиационная ширина этой ветви велика ( $\sim 0,5 \text{ эВ}$ ), что должно приводить к уширению линий поглощения (а также к их сдвигу, по сравнению со спектрами мономеров, в область больших длин волн).

Совершенно аналогично можно рассмотреть эффекты, возникающие при учете запаздывающего взаимодействия в двумерных кристаллах. В этом случае уравнение, определяющее закон дисперсии для экситонов, имеет вид

$$E_{\mu}^2(\mathbf{k}) - \mathcal{E}^2 = \frac{1}{2} B \int_{-q_0}^{q_0} \frac{dq_{\perp}}{q_{\perp}^2 - a} \left\{ 1 - \frac{k^2 \cos^2 \theta + q_{\perp}^2 \cos^2 \varphi + 2kq_{\perp} \cos \theta \cos \varphi}{k^2 + q_{\perp}^2} \right\}, \quad (5,18)$$

где

$$a = \frac{g^2 - \hbar^2 c^2 k^2}{\hbar^2 c^2}, \quad B = \frac{8E_{\mu}^3(\mathbf{k}) |P(\mu, \mathbf{k})|^2}{d^2 \hbar^2 c^2}. \quad (5,19)$$

\*) При неучете их взаимодействия с фононами.

Значения углов  $\theta$  и  $\varphi$  были пояснены ранее при выводе соотношения (5,9). Будем, ради простоты, считать, что  $\theta = \pi/2$ , т. е. что векторы  $\mathbf{P}(\mu, \mathbf{k})$  расположены перпендикулярно плоскости кристалла (при этом автоматически  $\varphi = 0$ ). В этом случае уравнение для  $\mathcal{E}'$  (при условии, что  $|\mathcal{E}'| \gg |\mathcal{E}''|$ ) имеет вид

$$E_{\mu}^2(k) - (\mathcal{E}')^2 = B \frac{\hbar^2 k^2 c^2}{(\mathcal{E}')^2} \int_0^{q_0} \frac{dq_{\perp}}{q_{\perp}^2 - a} - B \frac{\pi}{2} \frac{\hbar^2 k c^2}{(\mathcal{E}')^2}. \quad (5,20)$$

В то же время

$$|\mathcal{E}''(k)| = \frac{B}{2\mathcal{E}'(k)} \frac{\hbar^2 k^2 c^2}{(\mathcal{E}')^2} \frac{1}{\sqrt{a}}, \quad \text{если } \mathcal{E}'(k) > \hbar k c; \quad (5,21)$$

$$\mathcal{E}'' = 0, \quad \text{если } \mathcal{E}'(k) < \hbar k c.$$

Если  $a < 0$ , что имеет место при  $\mathcal{E}'(k) < \hbar k c$ ,

$$\int_0^{q_0} \frac{dq_{\perp}}{q_{\perp}^2 - a} \simeq \frac{1}{\sqrt{|a|}} \frac{\pi}{2},$$

так что уравнение (5,20) можно записать в следующем виде:

$$E_{\mu}^2(k) - (\mathcal{E}'(k))^2 = \frac{B\pi\hbar^2 c^2 k}{2(\mathcal{E}')^2} \left( \frac{k}{\sqrt{|a|}} - 1 \right). \quad (5,22)$$

При больших  $k$ , когда  $\hbar k c \gg \mathcal{E}'$ ,  $\sqrt{|a|} \sim k$ , и из (5,22) следует, что  $\mathcal{E}'(k) \simeq E_{\mu}(k)$ .

Рассмотрим теперь область спектра, где  $\mathcal{E}'(k) \ll E_{\mu}(k)$ . В этом случае решение уравнения (5,22), удовлетворяющее условию  $\mathcal{E}' < \hbar k c$ , существует только для  $k > \tilde{k}$ , где  $\tilde{k}$  определяется соотношением

$$\tilde{k} = \frac{2\pi B}{E_{\mu}^2(0)}. \quad (5,23)$$

Если  $a > 0$ , что имеет место при  $\mathcal{E}'(k) > \hbar k c$ .

$$\int_0^{q_0} \frac{dq_{\perp}}{q_{\perp}^2 - a} \simeq -\frac{2}{q_0}.$$

Поскольку в рассматриваемой области спектра  $k \ll q_0$ ,  $\sqrt{|a|} \ll q_0$ ,  $\hbar q_0 c \gg E_{\mu}(k)$ , первое слагаемое в правой части уравнения (5,20) вообще можно опустить. В этом приближении

$$(\mathcal{E}'(k))^2 = \frac{E_{\mu}^2(k)}{2} \left[ 1 + \sqrt{1 + \frac{k}{\tilde{k}}} \right]. \quad (5,24)$$

где

$$\bar{k} = \frac{E_{\mu}^4(\mathbf{k})}{2\pi B \hbar^2 c^2}. \quad (5.25)$$

Оценки показывают, что  $\bar{k} \gg 10^6 - 10^8 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому в области спектра, где  $k \simeq E_{\mu}/\hbar c \simeq 3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ , отношение  $k/\bar{k} \ll 1$ , так что

$$\mathcal{E}'(\mathbf{k}) = E_{\mu}(\mathbf{k}) \left( 1 + \frac{k}{8\bar{k}} \right). \quad (5.26)$$

Отметим, что экситоны этой ветви даже при  $k \rightarrow 0$  обладают сравнительно большой групповой скоростью

$$v = \frac{E_{\mu}(0)}{8\hbar\bar{k}} \simeq 10^7 - 10^9 \text{ см/сек}$$

и в силу этого должны слабо взаимодействовать с колебаниями решетки.

Уравнение (5.20) применимо, если  $|\mathcal{E}''| < \mathcal{E}'$ . Нижняя ветвь ( $a < 0$ ) удовлетворяет этому условию, поскольку для нее  $\mathcal{E}'' = 0$ . Что же касается верхней ветви ( $a > 0$ ), то для нее решение (5.26) пригодно лишь до тех значений  $\mathbf{k}$ , для которых величина, определяемая соотношением (5.21), много меньше  $\mathcal{E}'(\mathbf{k})$ . Это условие определяет границу верхней ветви. На рис. 11, где схематически изображена дисперсия экситонов в двумерном кристалле при учете запаздывания, эта граница обозначена крестиком.

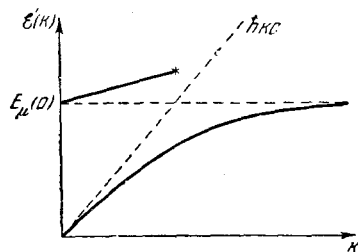


Рис. 11.

Выше мы рассмотрели закон дисперсии и радиационную ширину состояний в том частном случае, когда векторы  $\mathbf{P}(\mathbf{k}, \mu)$  направлены перпендикулярно плоскости кристалла. Аналогично можно рассмотреть и другие ситуации. Закон дисперсии по сравнению с изображенным на рис. 11 при этом несколько видоизменяется. Особенно это изменение существенно для верхней ветви (более подробно см. [18], где в операторе экситон-фотонного взаимодействия учтены слагаемые  $\sim A^2$ ). Их учет несколько изменяет при  $k \rightarrow 0$  закон дисперсии для нижней ветви).

Заканчивая на этом рассмотрение вопроса о влиянии запаздывающего взаимодействия на спектр и время жизни экситонов в одномерных и двумерных молекулярных кристаллах, заметим, что изложенные результаты справедливы, если размеры этих кристаллов не малы



по сравнению с длиной волны

$$\lambda_0 = \frac{2\pi}{k_0}, \quad \text{где } k_0 = \frac{E_\mu(k_0)}{\hbar c}.$$

Если, например,  $L_3$  — длина цепочки, то неопределенность волнового вектора экситона  $\Delta k \sim \frac{1}{L_3}$ , и если  $k_0 \leq \frac{1}{L_3}$ , то в наиболее интересной, с точки зрения роли запаздывания, области волновых векторов  $k \sim k_0$  волновой вектор перестает быть «хорошим» квантовым числом, так что полученные выше для этой области спектра результаты перестают быть справедливыми. Таким образом, эти результаты справедливы, если только длина цепочки  $L_3 \geq \lambda_0$  или, для плоских кристаллов, если оба размера плоского кристалла  $L_1$  и  $L_2$  также  $\geq \lambda_0$ .

В заключение отметим, что как экспериментальные, так и теоретические исследования особенностей спектров элементарных возбуждений в одномерных и двумерных кристаллах весьма малочисленны. Укажем в этой связи на работы [23, 24], в которых исследовалась радиационная ширина возбужденных состояний в одномерных и плоских периодических структурах для рентгеновской области спектра, а также на работы, о которых речь идет в § 5 гл. X. Кроме того, в последнее время интерес к изучению особенностей спектров одномерных и двумерных систем возрос в связи с поисками высокотемпературной одномерной [25] и двумерной (плоской) [26] сверхпроводимости, а также сверхтекучести экситонов в одномерных и двумерных кристаллах (кристаллических пленках).

---

## ГЛАВА IV

# ТЕНЗОР ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КРИСТАЛЛОВ В ЭКСИТОННОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА И ФОРМА ЭКСИТОННЫХ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ

### § 1. Методы расчета тензора диэлектрической проницаемости

Вычисление тензора  $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  для кристаллов является, как уже указывалось, задачей микротeorии. Для ионных кристаллов в рамках классического описания такая теория применительно к инфракрасной части спектра была развита уже давно Борном и Эвальдом [1]. Что же касается квантовомеханической теории, то в настоящее время можно указать для нее несколько основных вариантов. Для того чтобы пояснить их сущность и различия, рассмотрим ситуацию, которая имеет место в случае разреженных газов, и сравним ее с той ситуацией, которая имеет место в кристалле.

В случае разреженных газов действующее на атомный электрон возмущающее электрическое поле практически совпадает с макроскопической частью полного электрического поля, поскольку его локальная часть мала из-за больших расстояний между атомами. Поэтому при вычислении поляризации  $\mathbf{P}$ , которая фигурирует в соотношении для индукции

$$\mathcal{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}, \quad (1.1)$$

в качестве возмущающего можно рассматривать макроскопические поля  $\mathbf{E}$  и  $\mathcal{H}$ , а в качестве состояний невозмущенной задачи, т. е. состояний нулевого приближения, можно рассматривать состояния электрона в изолированном атоме.

Ясно, что при переходе к кристаллу ситуация усложняется. В этом случае локальное поле уже не мало, и если исходить из уравнений движения, в которых учтено все взаимодействие между зарядами, то для определения состояний нулевого приближения необходимо исключить из полного взаимодействия ту его часть, которая обусловлена вкладом длинноволновой (макроскопической) части полей  $\mathbf{E}$  и  $\mathcal{H}$ .

Так полученные уравнения движения (или гамильтониан) определяют состояния нулевого приближения — механические экситоны (см. § 2 гл. I), которые в смысле расчета поляризации  $\mathbf{P}$  совершенно аналогичны состояниям электрона в изолированном атоме.

Учитывая затем поля  $\mathbf{E}$  и  $\mathcal{H}$  в первом порядке теории возмущений, находим

$$P_i(\omega, \mathbf{k}) = \chi_{ij}(\omega, \mathbf{k}) E_j(\omega, \mathbf{k}), \quad (1,2)$$

где  $\chi_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  — тензор поляризуемости кристалла, так что

$$\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \delta_{ij} + 4\pi\chi_{ij}(\omega, \mathbf{k}). \quad (1,3)$$

Эта схема, развитая впервые Борном и Эвальдом [1], разумеется, пригодна и при квантовомеханическом описании системы. Только в этом случае при установлении связи (1,2) следует пользоваться квантовомеханической теорией возмущений, рассматривая возмущающие поля  $\mathbf{E}$  и  $\mathcal{H}$  неквантованными.

Как это видно из сказанного, единственная практическая трудность, которая может возникнуть при использовании этой схемы, состоит в исключении макроскопического поля из уравнений движения (или гамильтониана) и в нахождении состояний нулевого приближения.

Для ионных кристаллов в рамках классического рассмотрения движения ионов (см. [1]), а также для молекулярных кристаллов в экситонной области спектра при квантовомеханическом описании движения электронов (см. [2], а также § 2 гл. I) для исключения макроскопического поля была использована процедура Эвальда, что и позволило в этих обоих случаях вычислить тензор  $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  посредством описанной выше схемы. Что же касается кристаллов иной природы, то здесь проблема выделения макроскопического поля остается пока открытой.

Заметим, однако, что если интересоваться соотношением между индукцией  $\mathcal{D}$  и полем  $\mathbf{E}$ , которое имеет место только для нормальных волн (т. е. волн, для которых, в частности, выполняется соотношение  $\text{div } \mathcal{D} = 0$ ), то, как уже указывалось в § 4 гл. III, вместо тензора  $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  может быть использован тензор  $\epsilon_{\perp, ij}(\omega, \mathbf{k})$ . Этот тензор выражает индукцию  $\mathcal{D}$  через поперечную часть макроскопического поля  $\mathbf{E}$ , т. е. через  $\mathbf{E}^{\perp}$  [см. также соотношение (4,17) гл. III]:

$$\mathcal{D}_i(\omega, \mathbf{k}) = \epsilon_{\perp, ij}(\omega, \mathbf{k}) E_j^{\perp}(\omega, \mathbf{k}). \quad (1,4)$$

Линейность этой связи позволяет сделать вывод о том, что тензор  $\epsilon_{\perp, ij}(\omega, \mathbf{k})$  можно найти путем вычисления поляризации  $\mathbf{P}$ , создаваемой в кристалле лишь поперечным полем  $\mathbf{E}^{\perp}$ . В этом случае в качестве состояний нулевого приближения могут быть использованы состояния, которые возникают при исключении не всего макроскопического поля, а лишь его поперечной части. Если же пренебречь

локальной частью поперечного поля\*), то после исключения  $E^\perp$  оставшиеся уравнения движения суть не что иное, как уравнения движения, отвечающие задаче при полном учете мгновенного кулоновского взаимодействия. Следовательно, если состояния нулевого приближения, получающиеся при полном учете кулоновского взаимодействия, в каком-либо приближении могут считаться известными, то, рассматривая поле  $E^\perp$  как возмущение, можно найти поляризацию

$$P_i(\omega, \mathbf{k}) = \chi_{\perp, ij}(\omega, \mathbf{k}) E_j^\perp(\omega, \mathbf{k}), \quad (1,5)$$

а затем и тензор  $\epsilon_{\perp, ij}(\omega, \mathbf{k})$  (Пекар [3]).

Таким образом, эта процедура расчета  $\epsilon_{\perp, ij}(\omega, \mathbf{k})$  (более подробно см. § 3) не требует выделения макроскопической части продольного поля, однако она приводит не к тензору  $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ , который связывает  $\mathcal{D}$  и  $E$  для произвольных полей  $E$ , а к тензору  $\epsilon_{\perp, ij}(\omega, \mathbf{k})$ , который связывает эти величины лишь при  $\text{div } \mathcal{D} = 0$ . Кроме того, такой метод расчета  $\epsilon_{\perp, ij}(\omega, \mathbf{k})$ , равно как и описанный ранее метод расчета тензора  $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ , не позволяет учесть длинноволновое поглощение, о котором будет идти речь в § 3 этой главы, возникающее при более корректном учете запаздывающего взаимодействия.

В связи с этим ниже рассматривается иной метод расчета. Он допускает последовательный учет длинноволнового поглощения, хотя и использует решения полной кулоновской задачи (т. е. не требует выделения макроскопической части продольного поля и позволяет, в то же время, найти сразу тензор  $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ ). Этот метод основан на использовании результатов теории, изложенной в предыдущих параграфах, а также на использовании некоторых соотношений, установленных в теории функций Грина. Поэтому приведем сначала вывод этих соотношений, тогда как явное выражение для интересующего нас тензора  $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ , справедливое в экситонной области спектра, будет получено в следующем параграфе.

Итак, рассмотрим среду (кристалл), в которой плотность внешних зарядов равна нулю, а плотность внешних токов  $\mathbf{j}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \neq 0$ . В этом случае уравнение для поля  $E(\omega, \mathbf{k})$  имеет вид

$$\left[ k^2 \delta_{ij} - k_i k_j - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) \right] E_j(\omega, \mathbf{k}) = i \frac{4\pi}{c^2} \omega j_{\text{ext}, i}(\omega, \mathbf{k}), \quad (1,6)$$

так что

$$E_i(\omega, \mathbf{k}) = i \frac{4\pi}{c^2} \omega \Delta_{in}^{-1}(\omega, \mathbf{k}) j_{\text{ext}, n}(\omega, \mathbf{k}), \quad (1,7)$$

\*) Можно показать, что учет этого поля приводит для энергии экситона к малым поправкам порядка  $(a/\lambda)^2$ , где  $a$  — постоянная решетки,  $\lambda$  — длина волны.

где

$$\Delta_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = k^2 \delta_{ij} - k_i k_j - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}). \quad (1,8)$$

Если воспользоваться калибровкой с равным нулю скалярным потенциалом, то

$$\mathbf{E}^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (1,9)$$

где  $\mathbf{A}^{\text{ext}}$  — векторный потенциал, и тогда вместо (1,7) получаем

$$A_i^{\text{ext}}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{4\pi}{c} \Delta_{in}^{-1}(\omega, \mathbf{k}) j_{\text{ext}, n}(\omega, \mathbf{k}). \quad (1,10)$$

Это соотношение определяет векторный потенциал в среде, создаваемый внешними токами. С другой стороны, этот же потенциал равен среднему значению оператора

$$\hat{\mathbf{A}}^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = e^{\frac{i}{\hbar}(\hat{H} + \hat{H}_{\text{ext}})t} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H} + \hat{H}_{\text{ext}})t}, \quad (1,11)$$

где  $\hat{H}$  — полный гамильтониан среды, включающий и поле излучения при отсутствии внешних токов и зарядов, а

$$\hat{H}_{\text{ext}} = -\frac{1}{c} \int \mathbf{j}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (1,12)$$

Полагая, что  $\mathbf{j}_{\text{ext}}(t \rightarrow -\infty) \rightarrow 0$ , представим оператор

$$\exp \left\{ -\frac{it}{\hbar} (\hat{H} + \hat{H}_{\text{ext}}) \right\}$$

в виде

$$\exp \left\{ -\frac{it}{\hbar} (\hat{H} + \hat{H}_{\text{ext}}) \right\} = e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{H}} S_{\text{ext}}(t), \quad (1,13)$$

где (см. [5], гл. II)

$$S_{\text{ext}}(t) = T \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \hat{H}_{\text{ext}}(t') dt' \right\}. \quad (1,14)$$

Здесь  $T$  — знак хронологического произведения. Следовательно, среднее значение оператора вектор-потенциала в присутствии внешних токов принимает вид \*)

$$\langle \hat{\mathbf{A}}^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \rangle = \langle S_{\text{ext}}^{-1}(t) \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) S_{\text{ext}}(t) \rangle, \quad (1,15)$$

\*) Знак  $\langle \hat{c} \rangle$  означает усреднение по Гиббсу:

$$\langle \hat{c} \rangle = \text{Sp} \left\{ e^{-\frac{F - \hat{H}}{kT}} \hat{c} \right\},$$

где  $F$  — свободная энергия системы,  $T$  — ее температура.

где  $\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t)$  — оператор векторного потенциала в среде при отсутствии внешних токов и зарядов.

Разлагая (1,15) в ряд по  $\mathbf{j}_{\text{ext}}$  и удерживая только члены первого порядка, получаем

$$\langle \hat{A}_n^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \rangle = -\frac{i}{\hbar c} \int_{-\infty}^t dt' \int d\mathbf{r}' j_{\text{ext}, k}(\mathbf{r}', t') \times \\ \times \langle \{ \hat{A}_k(\mathbf{r}', t') \hat{A}_n(\mathbf{r}, t) - \hat{A}_n(\mathbf{r}, t) \hat{A}_k(\mathbf{r}', t') \} \rangle. \quad (1,16)$$

Для пространственно однородной среды, находящейся в стационарных внешних условиях, функция

$$-\frac{i}{\hbar} \langle \{ \hat{A}_n(\mathbf{r}, t) \hat{A}_k(\mathbf{r}', t') - \hat{A}_k(\mathbf{r}', t') A_n(\mathbf{r}, t) \} \rangle \equiv \tilde{\Psi}_{nk}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t'), \quad (1,17)$$

т. е. зависит только от разностей  $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$  и  $t - t'$ . Поэтому, переходя в (1,16) к фурье-компонентам, находим

$$A_m^{\text{ext}}(\omega, \mathbf{k}) = -\frac{1}{c} \Psi_{mn}(\omega, \mathbf{k}) j_{\text{ext}, n}(\omega, \mathbf{k}), \quad (1,18)$$

где

$$\Psi_{mn}(\omega, \mathbf{k}) = \int_0^{\infty} d\tau \int d\mathbf{R} e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{R} - \omega\tau)} \tilde{\Psi}_{mn}(\mathbf{R}, \tau) \equiv \\ \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \int d\mathbf{R} e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{R} - \omega\tau)} \tilde{\Psi}_{mn}(\mathbf{R}, \tau) \theta(\tau). \quad (1,19)$$

В последнем равенстве использована функция  $\theta(\tau)$ , равная единице при  $\tau > 0$  и нулю при  $\tau < 0$ . Следовательно, величина  $\Psi_{mn}(\omega, \mathbf{k})$  является фурье-компонентой запаздывающей функции Грина  $\Psi_{mn}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$ , определяемой соотношением

$$\Psi_{mn}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') = \\ = \frac{-i}{\hbar} \langle \{ \hat{A}_m(\mathbf{r}, t) \hat{A}_n(\mathbf{r}', t') - \hat{A}_n(\mathbf{r}', t') \hat{A}_m(\mathbf{r}, t) \} \rangle \theta(t - t'). \quad (1,20)$$

Сравнивая теперь соотношения (1,10) и (1,18) и принимая во внимание произвольность  $\mathbf{j}_{\text{ext}}(\omega, \mathbf{k})$ , получаем

$$\Delta_{mn}(\omega, \mathbf{k}) = -4\pi \Psi_{mn}^{-1}(\omega, \mathbf{k}), \quad (1,21)$$

откуда, в силу (1,8),

$$\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{c^2 k^2}{\omega^2} \eta_{ij} + \frac{4\pi c^2}{\omega^2} \Psi_{ij}^{-1}(\omega, \mathbf{k}), \quad (1,22)$$

где

$$\eta_{ij} = \delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2}. \quad (1,22a)$$

Выражение для  $\Psi_{mn}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$  [см. (1,20)] записано при калибровке с равным нулю скалярным потенциалом. Для того чтобы перейти к произвольной калибровке, продифференцируем величину  $\Psi_{mn}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$  сначала по  $t$ , затем по  $t'$  и в полученном соотношении перейдем к фурье-представлению. Поскольку

$$\frac{d\theta(t - t')}{dt} = \delta(t - t'),$$

а компоненты векторного потенциала, взятые в один и тот же момент времени, коммутируют друг с другом, первое дифференцирование соотношения (1,20) дает

$$\begin{aligned} -\frac{1}{c} \frac{\partial \Psi_{mn}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')}{\partial t} &= \\ &= -\frac{i}{\hbar} \langle \{\hat{E}_m(\mathbf{r}, t) \hat{A}_n(\mathbf{r}', t') - A_n(\mathbf{r}', t') \hat{E}_m(\mathbf{r}, t)\} \theta(t - t') \rangle. \end{aligned}$$

Дифференцируя теперь это соотношение по  $t'$ , получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi_{mn}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')}{\partial t \partial t'} &= \\ &= -\frac{i}{c\hbar} \langle \{\hat{E}_m(\mathbf{r}, t) \hat{A}_n(\mathbf{r}', t) - A_n(\mathbf{r}', t) \hat{E}_m(\mathbf{r}, t)\} \delta(t - t') - \\ &- \frac{i}{\hbar} \langle \{\hat{E}_m(\mathbf{r}, t) \hat{E}_n(\mathbf{r}', t') - \hat{E}_n(\mathbf{r}', t') \hat{E}_m(\mathbf{r}, t)\} \theta(t - t') \rangle. \quad (1,23) \end{aligned}$$

Поскольку (см. [22])

$$\frac{\partial A_m(\mathbf{r}, t)}{\partial t} A_n(\mathbf{r}', t') - A_n(\mathbf{r}', t') \frac{\partial A_m(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -4\pi\hbar c^2 \delta_{mn} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (1,24)$$

то, переходя в (1,23) к фурье-компонентам, находим

$$\frac{\omega^2}{c^2} \Psi_{mn}(\omega, \mathbf{k}) = D_{mn}(\omega, \mathbf{k}), \quad (1,25)$$

где  $D_{mn}(\omega, \mathbf{k})$  — фурье-компонента запаздывающей функции Грина  $D_{mn}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') =$

$$\begin{aligned} &= -\frac{i}{\hbar} \langle \{\hat{E}_m(\mathbf{r}, t) \hat{E}_n(\mathbf{r}', t') - \hat{E}_n(\mathbf{r}', t') \hat{E}_m(\mathbf{r}, t)\} \theta(t - t') + \\ &\quad + 4\pi\delta_{ij} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \rangle, \quad (1,26) \end{aligned}$$

которая уже является градиентно инвариантной. Таким образом,

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{c^2 k^2}{\omega^2} \eta_{ij} + 4\pi D_{ij}^{-1}(\omega, \mathbf{k}) \quad (1,27)$$

и вычисление  $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  сводится к вычислению величин  $D_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  (Дзялошинский и Питаевский [6]).

При неучете пространственной дисперсии  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  и

$$\varepsilon_{ij}^{-1}(\omega) = \frac{1}{4\pi} D_{ij}(\omega). \quad (1,27a)$$

В качестве полной системы волновых функций, которая необходима для нахождения шпура \*)

$$\text{Sp} \left\{ e^{\frac{F-\hat{H}}{kT}} [\hat{E}_i(\mathbf{r}, t), \hat{E}_j(\mathbf{r}', t')] \right\}, \quad (1,28)$$

можно использовать функции вида  $\Psi_n \chi$ , где  $\Psi_n$  — собственная функция частиц кристалла  $\hat{H}_{\text{кр}} \Psi_n = W_n \Psi_n$ , а  $\chi$  — волновая функция поля фотонов. Если используется, например, кулоновская калибровка потенциала, то полный гамильтониан системы  $\hat{H} = \hat{H}_{\text{кр}} + \hat{H}_{\perp} + \hat{H}_{\text{вз}}$ , где в  $\hat{H}_{\text{кр}}$  полностью учтено мгновенное кулоновское взаимодействие между зарядами,  $\hat{H}_{\perp}$  — гамильтониан, отвечающий свободному полю поперечных фотонов, а  $\hat{H}_{\text{вз}}$  описывает взаимодействие зарядов с полем поперечных фотонов. В этом случае функции  $\Psi_n$  и собственные значения  $W_n$  соответствуют кулоновским экситонам, тогда как функции  $\chi$  — это собственные функции оператора  $\hat{H}_{\perp}$ . Ясно, что при использовании функций вида  $\Psi_n \chi$  шпур (1,28) даже при  $T=0$  содержит бесконечное число членов, являющихся членами разложения по константе экситон-фотонного взаимодействия. Несмотря на малость этой константы, ограничиться в этом разложении несколькими первыми слагаемыми, вообще говоря, нельзя, поскольку в окрестности резонансов учет экситон-фотонного взаимодействия существенно изменяет спектр нормальных волн (см. гл. III). Поэтому при нахождении  $D_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$  значительно удобнее использовать собственные функции кристалла, найденные при учете запаздывания, т. е. собственные функции оператора  $\hat{H}$ , если только таковые известны с достаточной степенью точности.

Для экситонной области спектра эти собственные функции и значения при неучете нелинейных процессов были найдены в гл. III, так что для этой области спектра указанный метод оказывается достаточно эффективным.

## § 2. Вычисление тензора диэлектрической проницаемости для экситонной области спектра

В экситонной области спектра оператор Гамильтона кристалла при учете поля излучения может быть представлен в следующем виде (см. § 2 гл. III):

$$\hat{H} = \sum_{\rho, \mathbf{k}} \mathcal{E}_{\rho}(\mathbf{k}) \xi_{\rho}^{\dagger}(\mathbf{k}) \xi_{\rho}(\mathbf{k}). \quad (2,1)$$

Поэтому, переходя для оператора напряженности электрического

\*) Величина  $[\hat{A}, \hat{B}]$  равна по определению коммутатору операторов  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$ , т. е.  $[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ .



поля  $\hat{E}$  [см. (2,26) гл. III] к гайзенберговскому представлению, находим

$$\hat{E}(\mathbf{r}, t) = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}t} \hat{E}(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t} = \sum_{\rho, \mathbf{k}} S_{\rho}(\mathbf{k}) \xi_{\rho}(\mathbf{k}) e^{i[\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega_{\rho}(\mathbf{k})t]} + \text{эрм. сопр.}, \quad (2,2)$$

где

$$\omega_{\rho}(\mathbf{k}) = \frac{\xi_{\rho}(\mathbf{k})}{\hbar}.$$

При получении выражения (2,1) в гл. III затухание нормальных волн не принималось во внимание. В этом приближении энергии  $\xi_{\rho}(\mathbf{k})$  являются вещественными величинами.

Если, однако, частота столкновений, которые приводят к затуханию волн, мала по сравнению с частотами  $\omega_{\rho}(\mathbf{k})$ , то и при наличии затухания можно использовать выражение (2,1), только величины  $\xi_{\rho}(\mathbf{k})$  следует считать при этом комплексными:

$$\xi_{\rho}(\mathbf{k}) = \xi'_{\rho}(\mathbf{k}) + i\xi''_{\rho}(\mathbf{k}), \quad \text{причем} \quad |\xi''_{\rho}(\mathbf{k})| \ll |\xi'_{\rho}(\mathbf{k})|.$$

Затухание нормальных волн может быть обусловлено, в частности, взаимодействием экситонов с фононами, дефектами кристалла и т. д. Поэтому величины  $\xi''_{\rho}(\mathbf{k})$  зависят от температуры кристалла, причем эта зависимость является, вообще говоря, значительно более сильной, чем температурная зависимость величин  $\xi'_{\rho}(\mathbf{k})$ . Проблема затухания световых волн в кристаллах более подробно обсуждается в § 4. Здесь же комплексные величины  $\xi_{\rho}(\mathbf{k})$  будем считать известными.

Подставляя (2,2) в первое слагаемое формулы (1,26), находим

$$\begin{aligned} & -\frac{i}{\hbar} \langle [\hat{E}_m(\mathbf{r}, t), \hat{E}_n(\mathbf{r}', t')] \rangle \theta(t-t') = \\ & = -\frac{i}{\hbar} \sum_{\rho, \mathbf{k}} \{ S_{\rho, m}(\mathbf{k}) \dot{S}_{\rho, n}^*(\mathbf{k}) e^{i[\mathbf{k}\mathbf{R} - \omega_{\rho}(\mathbf{k})\tau]} - \\ & \quad - \dot{S}_{\rho, m}^*(\mathbf{k}) S_{\rho, n}(\mathbf{k}) e^{-i[\mathbf{k}\mathbf{R} - \omega_{\rho}(\mathbf{k})\tau]} \} \theta(\tau), \quad (2,3) \end{aligned}$$

где

$$\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}', \quad \tau = t - t'.$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} D_{mn}(\omega, \mathbf{k}) & = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \int d\mathbf{R} e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{R} - \omega\tau)} D_{mn}(\mathbf{R}, \tau) = \\ & = -\frac{V}{\hbar} \sum_{\rho} \left[ \frac{S_{\rho, m}(\mathbf{k}) \dot{S}_{\rho, n}^*(\mathbf{k})}{\omega - \omega_{\rho}(\mathbf{k}) + i\delta} - \frac{\dot{S}_{\rho, m}^*(-\mathbf{k}) S_{\rho, n}(-\mathbf{k})}{\omega + \omega_{\rho}(\mathbf{k}) + i\delta} \right] + 4\pi\delta_{mn}. \quad (2,4) \end{aligned}$$

При получении этого выражения было использовано соотношение

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega\tau} d\tau = \lim_{\delta \rightarrow +0} \int_0^{\infty} e^{i\omega\tau - \delta\tau} d\tau = i \lim_{\delta \rightarrow +0} \frac{1}{\omega + i\delta},$$

где величина  $\delta$  определяет направление обхода полюса.

Формула (2,4) выражает  $D_{mn}(\omega, \mathbf{k})$  через величины  $\mathbf{S}_\rho(\mathbf{k})$  и  $\mathcal{E}_\rho(\mathbf{k})$ , которые были найдены в гл. III, и, следовательно, позволяет с помощью (1,27) найти тензор  $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ .

Рассмотрим, ради иллюстрации, более подробно случай изотропной среды с центром инверсии, причем не будем принимать во внимание поглощение. В этом случае величины  $\mathbf{S}_\rho(\mathbf{k})$ ,  $\mathcal{E}_\rho(\mathbf{k})$  вещественны и не зависят от направления  $\mathbf{k}$ , так что

$$D_{mn}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{V}{\hbar} \sum_{\rho} \frac{2S_{\rho, m}(\mathbf{k}) S_{\rho, n}(\mathbf{k})}{\omega^2 - \omega_{\rho}^2(\mathbf{k})} \omega_{\rho}(\mathbf{k}) + 4\pi\delta_{mn}. \quad (2,5)$$

В изотропной среде нормальные волны  $\rho$  либо продольны, либо поперечны. Поэтому произведение  $S_{\rho, m}^{\parallel}(\mathbf{k}) S_{\rho, n}^{\parallel}(\mathbf{k})$  в такой среде всегда равно нулю. Следовательно [см. также (2,27) гл. III],

$$D_{mn}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{V}{\hbar} \left\{ \sum_{\rho=\rho_{\parallel}} \frac{2S_{\rho, m}^{\parallel}(\mathbf{k}) S_{\rho, n}^{\parallel}(\mathbf{k}) \omega_{\rho}(\mathbf{k})}{\omega^2 - \omega_{\rho}^2(\mathbf{k})} + \sum_{\rho=\rho_{\perp}} \frac{2S_{\rho, m}^{\perp}(\mathbf{k}) S_{\rho, n}^{\perp}(\mathbf{k}) \omega_{\rho}(\mathbf{k})}{\omega^2 - \omega_{\rho}^2(\mathbf{k})} \right\} + 4\pi\delta_{mn}. \quad (2,6)$$

Поскольку векторы  $\mathbf{S}_{\rho}^{\parallel}(\mathbf{k})$  и  $\mathbf{k}$  коллинеарны, имеет место следующее соотношение:

$$S_{\rho, m}^{\parallel}(\mathbf{k}) S_{\rho, n}^{\parallel}(\mathbf{k}) = \frac{k_m k_n}{k^2} |S_{\rho}^{\parallel}(\mathbf{k})|^2. \quad (2,7)$$

В противоположность зонам продольных волн, которые не вырождены, каждая зона поперечных волн является дважды вырожденной, так что ветви частот  $\omega_{\rho_{\perp}}(\mathbf{k})$  соответствуют два вектора  $\mathbf{S}_{\rho}^{\perp}(\alpha, \mathbf{k})$ ,  $\alpha = 1, 2$ . Эти векторы могут быть выбраны взаимно ортогональными. При этом они оказываются также равными по длине. Поэтому

$$\sum_{\alpha=1, 2} S_{\rho, m}^{\perp}(\alpha, \mathbf{k}) S_{\rho, n}^{\perp}(\alpha, \mathbf{k}) = |S_{\rho}^{\perp}(\mathbf{k})|^2 \eta_{mn}, \quad (2,8)$$

где тензор  $\eta_{mn}$  определен соотношением (1,22а). Подставляя теперь (2,7) и (2,8) в (2,6) и используя тождество [см. (1,22а)]

$$\delta_{mn} = \frac{k_m k_n}{k^2} + \eta_{mn},$$

находим

$$D_{mn}(\omega, \mathbf{k}) = a(\omega, \mathbf{k}) \frac{k_m k_n}{k^2} + b(\omega, \mathbf{k}) \eta_{mn}, \quad (2,9)$$

где

$$a(\omega, \mathbf{k}) = 4\pi + \frac{V}{\hbar} \sum_{\rho=\rho_{\parallel}} \frac{2 |S_{\rho}^{\parallel}(\mathbf{k})|^2 \omega_{\rho}(\mathbf{k})}{\omega^2 - \omega_{\rho}^2(\mathbf{k})},$$

$$b(\omega, \mathbf{k}) = 4\pi + \frac{V}{\hbar} \sum_{\rho=\rho_{\perp} (\alpha=1)} \frac{2 |S_{\rho}^{\perp}(\mathbf{k})|^2 \omega_{\rho}(\mathbf{k})}{\omega^2 - \omega_{\rho}^2(\mathbf{k})}. \quad (2,10)$$

Поскольку, благодаря ортогональности тензоров  $\frac{k_m k_n}{k^2}$  и  $\eta_{mn}$ ,

$$D_{mn}^{-1}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{1}{a(\omega, \mathbf{k})} \frac{k_m k_n}{k^2} + \frac{1}{b(\omega, \mathbf{k})} \eta_{mn},$$

искомый тензор  $\epsilon_{mn}(\omega, \mathbf{k})$  [см. (1,27)] определяется следующим образом:

$$\epsilon_{mn}(\omega, \mathbf{k}) = \left( \frac{c^2 k^2}{\omega^2} + \frac{4\pi}{b(\omega, \mathbf{k})} \right) \eta_{mn} + \frac{4\pi}{a(\omega, \mathbf{k})} \frac{k_m k_n}{k^2}. \quad (2,11)$$

Дальнейшее упрощение этого выражения для  $\epsilon_{mn}(\omega, \mathbf{k})$  может быть достигнуто, если пренебречь пространственной дисперсией, т. е. в (2,11) устремить  $\mathbf{k}$  к нулю при фиксированном значении  $\omega$ . При этом  $c^2 k^2 / \omega^2 \rightarrow 0$ . Кроме того, можно показать, что в этом предельном случае выполняется соотношение

$$a(\omega, 0) = b(\omega, 0), \quad (2,12)$$

так что

$$\epsilon_{mn}(\omega, 0) = \epsilon(\omega) \delta_{mn},$$

где

$$\frac{1}{\epsilon(\omega)} = 1 + \frac{1}{4\pi} \left( \frac{V}{\hbar} \right) \sum_{\rho=\rho_{\parallel}} \frac{2 |S_{\rho}^{\parallel}(0)|^2 \omega_{\rho}(0)}{\omega^2 - \omega_{\rho}^2(0)}. \quad (2,13)$$

Этой формулой величина  $1/\epsilon(\omega)$  представлена в виде разложения по полюсам, которые отвечают частотам продольных волн. Следовательно, при  $\omega = \omega_{\rho_{\parallel}}(0)$  величина  $\epsilon(\omega)$ , как и следовало ожидать, обращается в нуль в соответствии с феноменологической теорией [см. уравнение (4.16а) гл. III].

### § 3. Комплексный поперечный тензор диэлектрической проницаемости и дисперсия электромагнитных волн в кристалле

Как уже указывалось в § 4 гл. III (см. также [2]), при исследовании дисперсии и поглощения света в кристаллах в одинаковой мере успешно могут быть использованы как тензор  $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ , так и тензор  $\epsilon_{\perp, ij}(\omega, \mathbf{k})$ .

Если тензор  $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  в каком-либо приближении известен, то тензор  $\varepsilon_{\perp, ij}(\omega, \mathbf{k})$  также можно найти с помощью соотношения (4,18) гл. III (см. также [2], § 2), выражающего тензор  $\varepsilon_{\perp, ij}(\omega, \mathbf{k})$  через компоненты тензора  $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ . В то же время тензор  $\varepsilon_{\perp, ij}(\omega, \mathbf{k})$  можно найти и более прямым путем, если в каком-либо приближении могут считаться известными экситонные состояния кристалла при полном учете кулоновского взаимодействия.

Поскольку соответствующий вывод выражения для  $\varepsilon_{\perp, ij}(\omega, \mathbf{k})$  приведен в монографии [2], а также в статьях [3], мы здесь остановимся лишь на основных его моментах. Применяемая при этом полуклассическая процедура хорошо известна и состоит в квантовомеханическом определении плотности тока, индуцированного внешним классическим электромагнитным полем.

Так как в этом расчете в качестве состояний нулевого приближения используются состояния, отвечающие полному учету кулоновского взаимодействия (кулоновские экситоны), то роль внешнего возмущающего поля играет лишь поперечная часть макроскопического поля в среде, т. е.  $\mathbf{E}^{\perp}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$ , где  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  — векторный потенциал поперечного поля. Обозначим через  $\Psi_{n0}$  и  $E_n$  волновые функции и энергии нулевого приближения, а через  $\Psi_n = \Psi_{n0} + \delta\Psi_n$  — соответствующие функции при учете поля  $\mathbf{E}^{\perp}$ . Оператор взаимодействия зарядов с внешним полем в линейном приближении равен

$$\hat{U} = - \sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}}{2m_{\alpha}c} \{ \hat{\mathbf{J}}^{\alpha} \mathbf{A}(\mathbf{r}^{\alpha}, t) + \mathbf{A}(\mathbf{r}^{\alpha}, t) \hat{\mathbf{J}}^{\alpha} \}, \quad (3.1)$$

где  $\mathbf{r}^{\alpha}$  — радиус-вектор  $\alpha$ -й частицы с зарядом  $e_{\alpha}$  и массой  $m_{\alpha}$ , знак  $\sum_{\alpha}$  обозначает суммирование по всем частицам кристалла и

$$\hat{\mathbf{J}}^{\alpha} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}^{\alpha}}.$$

Оператор  $\hat{U}$  определяет не все возмущение состояний  $\Psi_{n0}$ , а лишь ту его часть, которая явно зависит от времени.

Состояния  $\Psi_{n0}$  фактически являются лишь приближенными решениями уравнения Шредингера для кристалла, поскольку всегда в действительности имеется такое взаимодействие (например, взаимодействие экситонов с колебаниями решетки\*), оператор которого, хотя явно от времени не зависит, приводит к переходам между указанными приближенными состояниями системы даже при отсутствии внешнего возмущения. Такие переходы делают конечным время жизни возбужденных состояний кристалла, так что при исследовании отклика системы

\* Если осуществляется случай сильной экситон-фононной связи, то часть экситон-фононного взаимодействия надо учесть уже при определении состояний  $\Psi_{n0}$ , т. е. уже в нулевом приближении теории (см. § 7 гл. I).

на внешнее возмущение с частотой, близкой к частоте резонанса, учет этих переходов становится обязательным. Однако сначала не зависящее от времени возмущение не будем принимать во внимание.

Полагая

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = -\frac{ic}{2\omega} [\mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} - \mathbf{E}_0^* e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}],$$

находим

$$\begin{aligned} \hat{U} &= \hat{F} e^{-i\omega t} + \hat{G} e^{i\omega t}, \quad \hat{F}(\mathbf{k}) = \hat{G}^+(\mathbf{k}) = -\frac{ic}{2\omega} \hat{\mathbf{M}}(\mathbf{k}) \mathbf{E}_0, \\ \hat{\mathbf{M}}(\mathbf{k}) &= -\sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}}{2m_{\alpha}c} \{ \hat{\mathbf{j}}^{\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}^{\alpha}} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}^{\alpha}} \hat{\mathbf{j}}^{\alpha} \}. \end{aligned} \quad (3,2)$$

Используя теперь теорию возмущений, в первом приближении получаем (см. [7], § 40)

$$\Psi_n = \Psi_{n0} - \sum_{m \neq n} \left\{ \frac{F_{mn} e^{-i\omega t}}{\hbar(\omega_{mn} - \omega)} + \frac{F_{mn}^* e^{i\omega t}}{\hbar(\omega_{mn} + \omega)} \right\} \Psi_{m0} = \Psi_{n0} + \delta\Psi_n, \quad (3,3)$$

где

$$F_{mn} = \langle \Psi_{m0} | \hat{F} | \Psi_{n0} \rangle, \quad \hbar\omega_{mn} = E_m - E_n \equiv \hbar(\omega_m - \omega_n). \quad (3,4)$$

Среднее значение плотности тока в состоянии  $\Psi_n$  равно

$$\mathbf{j}^{(n)}(\mathbf{r}, t) = \int \Psi_n^* \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}, t) \Psi_n d\tau, \quad (3,5)$$

где

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}, t) &= \sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}}{2m_{\alpha}} \left\{ \left[ -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}^{\alpha}} - \frac{e_{\alpha}}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}^{\alpha}, t) \right] \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^{\alpha}) + \right. \\ &\quad \left. + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^{\alpha}) \left[ -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}^{\alpha}} - \frac{e_{\alpha}}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}^{\alpha}, t) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3,6)$$

В линейном по полю приближении фурье-компонента плотности тока

$$j_l^{(n)}(\omega, \mathbf{k}) = \delta j_l^{(n)}(\omega, \mathbf{k}) = \sigma_{\perp, ij}^{(n)}(\omega, \mathbf{k}) E_j^{\perp}(\mathbf{k}, \omega), \quad (3,7)$$

где  $\sigma_{\perp, ij}$  — тензор электропроводности. Искомый тензор  $\varepsilon_{\perp, ij}(\omega, \mathbf{k})$  связан с тензором  $\sigma_{\perp, ij}(\omega, \mathbf{k})$  соотношением

$$\varepsilon_{\perp, ij}^{(n)}(\omega, \mathbf{k}) = \delta_{ij} + i \frac{4\pi}{\omega} \sigma_{\perp, ij}^{(n)}(\omega, \mathbf{k}). \quad (3,8)$$

Поэтому (более подробно см. [2]) выражение для  $\varepsilon_{\perp, ij}(\omega, \mathbf{k})$  имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\perp, ij}^{(n)}(\omega, \mathbf{k}) &= \left( 1 - \frac{4\pi}{\omega^2 V} \sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}^2}{m_{\alpha}} \right) \delta_{ij} - \\ &\quad - \frac{4\pi c^2}{\omega^2 V} \sum_{\mu} \left\{ \frac{M_{0, \mathbf{k}\mu}^i(-\mathbf{k}) M_{\mathbf{k}\mu, 0}^j(\mathbf{k})}{\hbar\omega - E_{\mu}(-\mathbf{k})} - \frac{M_{\mathbf{k}\mu, 0}^i(-\mathbf{k}) M_{0, \mathbf{k}\mu}^j(\mathbf{k})}{\hbar\omega + E_{\mu}(\mathbf{k})} \right\}. \end{aligned} \quad (3,9)$$

В выражении (3,9)  $E_{\mu}(\mathbf{k}) \equiv \hbar\Omega_{\mu}(\mathbf{k})$  означает энергию кулоновского

экситона с волновым вектором  $\mathbf{k}$  в  $\mu$ -й зоне,

$$M_{0, k\mu}^i(\mathbf{k}) = \langle \Psi_0, M^i(\mathbf{k}) \Psi_{k\mu} \rangle,$$

где  $\Psi_{k\mu}$  — волновая функция экситона ( $k\mu$ );  $V$  — объем кристалла.

Если не принимать во внимание пространственную дисперсию, то в (3,9) следует положить  $\mathbf{k} = 0$ . При этом в силу (3,2) \*

$$M_{0, 0\mu}^j(\mathbf{s}) = i \frac{W_\mu(\mathbf{s})}{\hbar c} \sqrt{N} P_j(0\mu; 0), \quad (3,10)$$

где  $P(0\mu; 0)$  — матричный элемент оператора дипольного момента элементарной ячейки кристалла,  $N$  — число элементарных ячеек в основном объеме кристалла,  $\mathbf{s} = \mathbf{k}/k$ . Величины  $P(0\mu; 0)$  отличны от нуля только для таких экситонных зон  $\mu$ , волновые функции которых при  $\mathbf{k} = 0$  преобразуются так же, как компоненты полярного вектора (дипольно-разрешенные экситонные состояния). Следовательно, только такие экситонные зоны вносят вклад в тензор  $\epsilon_{\perp, ij}(\omega, 0)$ , который определяется соотношением

$$\epsilon_{\perp, ij}(\omega, 0) = \left( 1 - \frac{4\pi}{\omega^2 V} \sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}^2}{m_{\alpha}} \right) \delta_{ij} - \frac{8\pi}{v \hbar \omega^2} \sum_{\mu} \frac{\Omega_{\mu}^3(\mathbf{s}) P_i(0; 0\mu) P_j(0\mu; 0)}{\omega^2 - \Omega_{\mu}^2(\mathbf{s})},$$

где  $v$  — объем элементарной ячейки. Используя теперь правило сумм (2,12) гл. III, окончательно получаем

$$\epsilon_{\perp, ij}(\omega, \mathbf{s}) = \delta_{ij} - \frac{8\pi}{v \hbar} \sum_{\mu} \frac{\Omega_{\mu}(\mathbf{s}) P_i(0; 0\mu) P_j(0\mu; 0)}{\omega^2 - \Omega_{\mu}^2(\mathbf{s})}. \quad (3,11)$$

Покажем теперь, что тензор (3,11) приводит к закону дисперсии нормальных волн точно такому, какой был получен в гл. III в рамках микротeorии экситонов при учете запаздывающего взаимодействия.

Действительно, для нормальных электромагнитных волн коэффициент преломления  $n(\omega, \mathbf{s})$  удовлетворяет уравнению (4,20) гл. III. Легко убедиться, используя (3,11), в том, что фигурирующие в этом уравнении компоненты тензора  $\epsilon_{\perp, 11}$ ,  $\epsilon_{\perp, 22}$  и  $\epsilon_{\perp, 12}$  в системе координат, где ось  $z$  направлена вдоль вектора  $\mathbf{k}$ , определяются следующими соотношениями:

$$\epsilon_{\perp, \alpha\beta}(\omega, \mathbf{s}) = \delta_{\alpha\beta} - \frac{8\pi}{v \hbar} \sum_{\mu} \frac{\Omega_{\mu}(\mathbf{s}) (I^{\alpha} P(0; 0\mu)) (P(0\mu; 0) I^{\beta})}{\omega^2 - \Omega_{\mu}^2(\mathbf{s})}.$$

Здесь  $I^{\alpha}$  ( $\alpha = 1, 2$ ) — единичные ортогональные друг другу орты в плоскости, перпендикулярной вектору  $\mathbf{k}$ . Поэтому, разрешая уравнение (4,20) гл. III, легко убедиться в том, что корни этого уравнения, т. е. величины  $n_{1,2}(\omega, \mathbf{s})$ , определяются соотношениями (2,13) гл. III,

\* В соотношении (3,10) принято во внимание (см. гл. I), что энергия кулоновского экситона при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  является функцией  $\mathbf{s} = \mathbf{k}/k$ . То же, вообще говоря, относится и к величине  $P(0\mu; 0)$ .

которые были ранее получены в рамках микротeorии. Такое совпадение законов дисперсии для нормальных волн не является удивительным. Оно лишь показывает, что использование гамильтониана кристалла с точностью до слагаемых, квадратичных по бозе-операторам, с одной стороны, и линейных феноменологических уравнений Максвелла, с другой стороны, отвечает, как и следовало ожидать, одному и тому же приближению.

Выше не принимались во внимание диссипативные процессы, которые приводят к затуханию нормальных волн в среде. Для того чтобы их ввести, можно в рамках использованной выше теории возмущений наряду с зависящим от времени оператором возмущения  $\hat{U}$  учесть, также в качестве возмущения, упоминавшийся выше не зависящий от времени оператор, вызывающий переходы между состояниями  $\Psi_{n0}$ . В этом случае вид тензора  $\varepsilon_{\perp, ij}$  по-прежнему определяется формулой (3.9), в которой, однако, в резонансных знаменателях величину  $\hbar\omega$  следует заменить комплексной величиной  $\hbar\omega + i\hbar\gamma(\omega, \mathbf{k})$ ,  $\gamma = \gamma' + i\gamma''$ . Поскольку в оптической области спектра величина  $|\gamma| \ll \omega$ , указанная процедура перехода от вещественного тензора  $\varepsilon_{\perp, ij}$  к комплексному вряд ли нуждается в специальном обосновании. В то же время конкретное знание функции  $\gamma(\omega, \mathbf{k})$  необходимо, например, для анализа формы полос поглощения. Поэтому ниже мы остановимся на обсуждении вопроса о методах расчета функции  $\gamma(\omega, \mathbf{k})$ . В этом параграфе рассмотрим лишь такой случай, когда экситон-фононное взаимодействие можно учесть в первом приближении теории возмущений. Более общее обсуждение этого вопроса содержится в § 4.

Предположим, что частота света  $\omega$  находится в окрестности изолированной зоны дипольных экситонов. Допустим, что эта зона удалена от других экситонных зон настолько, что можно не учитывать межзонные переходы, обусловленные экситон-фононным взаимодействием. В этом случае оператор экситон-фононного взаимодействия, линейный по операторам смещений молекул из своих равновесных положений, имеет вид (7.3а) гл. II. Легко показать, что в первом приближении теории возмущений (см., например, [3], а также [2], § 14) вещественная часть величины  $\gamma(\omega, \mathbf{k})$  определяется следующим соотношением (ради простоты ниже обсуждается такая ситуация, когда температура кристалла  $T = 0$ ):

$$\begin{aligned} \gamma'(\omega, \mathbf{k}) &\equiv \operatorname{Re} \gamma(\omega, \mathbf{k}) = \\ &= \frac{\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{qr}} |F(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{qr})|^2 \delta[\hbar\omega - E_{\mu}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - \hbar\omega(\mathbf{q}, r)], \end{aligned} \quad (3.12)$$

а ее мнимая часть — соотношением

$$\gamma''(\omega, \mathbf{k}) = \operatorname{Im} \gamma(\omega, \mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \mathcal{P} \sum_{\mathbf{qr}} \frac{|F(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{qr})|^2}{\hbar\omega - E_{\mu}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - \hbar\omega(\mathbf{q}, r)}, \quad (3.13)$$

где знак  $\mathcal{P}$  означает, что интеграл (сумму по  $\mathbf{q}$ ), который следует за этим знаком, надлежит брать в смысле главного значения.

Мнимая часть величины  $\gamma(\omega, \mathbf{k})$  лишь несколько смещает положение резонанса тензора  $\epsilon_{\perp, ij}(\omega, \mathbf{k})$ . В то же время наличие у нее вещественной части приводит к затуханию световых волн. Поэтому ниже сосредоточим внимание лишь на зависимости от  $\omega$  величины  $\gamma'(\omega, \mathbf{k})$ .

Ясно, что явный вид этой зависимости можно установить только при использовании конкретных выражений для коэффициентов  $F(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{q}r)$  и энергий кулоновских экситонов  $E_{\mu}(\mathbf{k})$ . Однако независимо от конкретного вида этих функций из (3,12) следует, что величина  $\gamma'(\omega, \mathbf{k})$  обращается в нуль, если частота  $\omega < E_{\mu}^{\min}/\hbar$ , где  $E_{\mu}^{\min}$  — минимальное значение энергии экситона в  $\mu$ -й зоне. Так, например, если минимуму экситонной зоны отвечает значение волнового вектора  $\mathbf{k} = 0$ , то  $E_{\mu}^{\min} = E_{\mu}(0)$  и  $\gamma'(\omega, \mathbf{k}) = 0$  при  $\omega < E_{\mu}(0)/\hbar$ . Этот вывод в рамках излагаемого приближения остается в силе и в том случае, если в операторе экситон-фонованного взаимодействия наряду со слагаемыми, линейными по операторам рождения и уничтожения фононов, учесть также слагаемые более высоких порядков.

В действительности, однако, частота  $\omega = E_{\mu}^{\min}/\hbar$  не является длинноволновым краем экситонной полосы поглощения, ибо более точный учет экситон-фотонного взаимодействия приводит к затуханию света также при частотах света  $\omega < E_{\mu}^{\min}/\hbar$  \*).

Для того чтобы объяснить природу этого длинноволнового поглощения (см. [15, 16], а также [2], § 14,3), обратимся сначала к соотношению (3,12). Из этого соотношения следует, что в величину  $\gamma'(\omega, \mathbf{k})$  вносят вклад только такие процессы, в результате которых фотон  $(\omega, \mathbf{k})$  исчезает, а вместо него рождается кулоновский экситон и фотон решетки. Ясно, однако, что наряду с этим процессом возможен также процесс комбинационного рассеяния фотона, которому отвечают законы сохранения:

$$\omega = \omega' + \omega(\mathbf{q}, r), \quad \mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{q}. \quad (3,14)$$

Этот процесс также уменьшает число фотонов  $(\omega, \mathbf{k})$ , т. е. приводит к затуханию света частоты  $\omega$ , хотя и не вносит вклада в величину  $\gamma'(\omega, \mathbf{k})$ , определяемую соотношением (3,12). Причина такой ситуации состоит в том, что выражение (3,12) является приближенным. Оно фактически является нулевым приближением для величины  $\gamma'(\omega, \mathbf{k})$  и совсем не содержит констант экситон-фотонного взаимодействия. В то же время интенсивность процесса комбинационного рассеяния

\*) Отметим, что к длинноволновому поглощению приводят также флуктуации электрического поля в кристалле, смещающие резонансную частоту, а также (при  $T \neq 0$ ) процессы, идущие с поглощением фононов (более подробно см. ниже в § 4).



определяется не только экситон-фононным, но также и экситон-фотонным взаимодействием.

Вычислим для иллюстрации амплитуду  $M$  вероятности процесса, которому отвечают соотношения (3,14). В этом расчете в качестве оператора возмущения используем сумму

$$\tilde{H} = \hat{H}_{\text{вз}}^{(1)} + \hat{H}_{eL},$$

где оператор экситон-фотонного взаимодействия  $\hat{H}_{\text{вз}}^{(1)}$  определяется соотношением (1,10) гл. III. Легко убедиться в том, что отличный от нуля результат возникает лишь при использовании третьего приближения теории возмущений и отвечает переходу из начального состояния в конечное через два промежуточных состояния. Переход в первое из них соответствует уничтожению фотона ( $\omega, \mathbf{k}$ ) и рождению экситона ( $\mu, \mathbf{k}$ ); переход во второе промежуточное состояние отвечает уничтожению экситона ( $\mu, \mathbf{k}$ ) и одновременному рождению экситона ( $\mu, \mathbf{k} - \mathbf{q}$ ) и фонона ( $\mathbf{q}, r$ ), тогда как переход в конечное состояние отвечает исчезновению экситона ( $\mu, \mathbf{k} - \mathbf{q}$ ) и рождению фотона ( $\omega, \mathbf{k} - \mathbf{q}$ ). Используя выражения (7,3а) гл. II и (1,10) гл. III, находим

$$M = \sum_{\mu} \frac{T(j, \mathbf{k}, \mu) F(\mathbf{k}, \mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{q}r) T(j', \mathbf{k} - \mathbf{q}, \mu)}{[\hbar\omega - E_{\mu}(\mathbf{k})] [\hbar\omega' - E_{\mu}(\mathbf{k} - \mathbf{q})]}, \quad (3,15)$$

где  $j$  и  $j'$  — поляризации фотонов в начальном и конечном состоянии.

Из этого выражения следует, что при стремлении, например, частоты  $\omega$  к частоте  $\omega(\mathbf{k}_0)$ , для которой  $\hbar\omega(\mathbf{k}_0) = E_{\mu}(\mathbf{k}_0)$ , величина (3,15) обращается в бесконечность, причем аналогичная ситуация, как это легко проверить, сохраняется во всех порядках теории возмущений. Причину этого легко понять, если учесть, что при  $\omega \simeq E_{\mu}(\mathbf{k}_0)/\hbar$  достаточно полный учет экситон-фотонного взаимодействия приводит к тому, что, как это показано в гл. III, вместо кулоновских экситонов и поперечных фотонов возникают новые элементарные возбуждения — поляритоны, закон дисперсии которых при  $\mathbf{k} \simeq \mathbf{k}_0$  сказывается существенно отличным как от закона дисперсии кулоновских экситонов, так и от закона дисперсии поперечных фотонов в пустоте. Если же учесть это обстоятельство с самого начала и в качестве состояний нулевого приближения выбрать поляритоны с их перенормированным спектром, то после перехода к операторам рождения и уничтожения поляритонов оператор энергии кристалла принимает вид

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}, \rho} \mathcal{E}_{\rho}(\mathbf{k}) \xi_{\rho}^{+}(\mathbf{k}) \xi_{\rho}(\mathbf{k}) + \hat{H}_{eL}, \quad (3,16)$$

где

$$\hat{H}_{eL} = \sum_{\rho\rho'r\mathbf{k}\mathbf{q}} \tilde{F}(\mathbf{k}\rho; \mathbf{k} - \mathbf{q}, \rho'; \mathbf{q}r) \xi_{\rho}^{+}(\mathbf{k}) \xi_{\rho'}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) (b_{\mathbf{q}r} + b_{-\mathbf{q}r}^{+}) + \dots \quad (3,17)$$

В (3,17)  $\mathcal{E}_\rho(\mathbf{k})$  — энергии поляритонов, а  $\tilde{F}$  — перенормированные константы, определяющие интенсивность поляритон-фононного взаимодействия. Используя (3,17), находим в первом приближении, что, так как  $(\omega, \mathbf{k}) \equiv (\rho, \mathbf{k})$ ,

$$\gamma'(\omega, \mathbf{k}) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}, r, \rho'} |\tilde{F}(\mathbf{k}\rho; \mathbf{k}-\mathbf{q}, \rho'; \mathbf{q}r)|^2 \delta[\hbar\omega - \mathcal{E}_{\rho'}(\mathbf{k}-\mathbf{q}) - \hbar\omega(\mathbf{q}, r)]. \quad (3,18)$$

В соотношении (3,18) учтены как те процессы, которые вносят вклад в соотношение (3,12), как и те, которым отвечают законы сохранения (3,14) и которые формируют длинноволновый край поглощения. После перехода к поляритонному представлению всякое формальное различие между ними исчезает.

Выражение (3,18) конечно при любых  $\omega$ . Оно фактически отвечает результату, который получается при суммировании выражений для вероятности процесса поглощения фотона во всех порядках теории возмущений по константе экситон-фотонного взаимодействия (включая, разумеется, и выражение (3,12), отвечающее нулевому приближению). Если в соотношении (3,18) устремить скорость света  $c$  к бесконечности (при фиксированных  $\omega$  и  $\mathbf{k}$ ), оно переходит в (3,12).

Конкретные вычисления длинноволнового края экситонной полосы поглощения ( $\omega < E_\mu^{\text{min}}/\hbar$ ) для простейшей модели молекулярного кристалла с одной молекулой в элементарной ячейке с использованием формулы (3,18) проведены Конобеевым и автором [16]. Они показывают, как и следовало ожидать, что длинноволновое поглощение тем значительней, чем больше сила осциллятора экситонного перехода. Это поглощение в некоторых случаях может простираться ниже частоты  $E_\mu(0)/\hbar$  на сотни обратных сантиметров.

Дальнейшие расчеты длинноволнового поглощения были проведены Демиденко [17]. В отличие от [16] им рассматривались кристаллы кубической симметрии. Однако как в [16], так и в [17] не принимались во внимание многофононные процессы, на актуальность учета которых в теории длинноволнового поглощения обратил внимание Нокс (см. [13], § 10B).

#### § 4. Теория формы линий экситонного поглощения \*) и правило Урбаха

Выше уже подчеркивалось, что знание величины  $\gamma(\omega, \mathbf{k})$  необходимо для определения формы линий поглощения. При  $\gamma \neq 0$  тензор диэлектрической проницаемости становится неэрмитовым, в силу чего

\*) Спектр экситонной люминесценции может быть найден, как уже подчеркивалось во Введении, с помощью формулы (B,13), если известна зависимость от частоты коэффициента поглощения  $\kappa(\omega)$ .

решения уравнения Френеля, определяющие коэффициент преломления нормальных электромагнитных волн в среде (поляритонов), при любых вещественных  $\omega$  становятся комплексными:  $\tilde{n} = n + i\kappa$ . Это обстоятельство в кристаллооптике известно давно, и мы здесь о нем упомянули лишь для того, чтобы не создавалось такого впечатления, будто зависимость  $\gamma(\omega)$  — это и есть форма линии поглощения. Только при достаточно слабом поглощении соотношение между величинами  $\gamma(\omega)$  и  $\kappa(\omega)$  таково, что приближенно  $\kappa(\omega) = A\gamma(\omega)$ , где  $A$  — множитель, не зависящий от  $\omega$ .

Действительно, допустим, что рассматривается такая область частот, где при отсутствии затухания волн коэффициент преломления  $\tilde{n}$  является вещественным\*). Пусть в этой области частот  $\mathcal{E}_l(\mathbf{k}) \equiv \hbar\omega_l(\mathbf{k})$  — энергия поляритона  $l$  с волновым вектором  $\mathbf{k}$ . Поскольку  $\mathcal{E}_l(\mathbf{k})$  является аналитической функцией  $\mathbf{k}$ , то малые изменения  $\mathcal{E}_l$  и  $\mathbf{k}$  связаны соотношением

$$\delta\mathcal{E}_l = \frac{d\mathcal{E}_l}{d\mathbf{k}} \delta\mathbf{k}. \quad (4.1)$$

Если же из-за процессов рассеяния  $\delta\mathcal{E}_l = i\hbar\gamma(\omega, \mathbf{k})$ , то из (4.1) следует, что при  $\delta\mathbf{k} \equiv ik''s$  (здесь  $\mathbf{k} = \mathbf{k}' + i\mathbf{k}''$ )

$$k''(\omega) = \frac{\gamma(\omega, \mathbf{k})}{(v_{gp}^l(\omega) s)}, \quad k'' = \frac{\omega}{c} \kappa(\omega), \quad (4.2)$$

где

$$v_{gp}^l(\omega) = \frac{d\omega_l}{d\mathbf{k}}.$$

В изотропной среде вектор групповой скорости коллинеарен вектору  $s$ . Поэтому здесь

$$k''(\omega) = \frac{\gamma(\omega, \mathbf{k})}{v_{gp}^l(\omega)}. \quad (4.2a)$$

В случае изотропной среды соотношение (4.2a) можно установить и иным путем. В такой среде для поперечных волн

$$k^2 c^2 = \epsilon_{\perp}(\omega) \cdot \omega^2. \quad (4.3)$$

При наличии затухания  $\omega \rightarrow \omega + i\gamma$ ,  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}' + i\mathbf{k}''$ , так что в первом приближении по  $\gamma$  и  $k''$

$$2k'k''c^2 = \gamma \frac{d}{d\omega} [\epsilon_{\perp}(\omega) \omega^2]. \quad (4.4)$$

\*) То есть речь не идет, например, о такой области частот, где имеет место полное отражение света и где  $\tilde{n} = i|\tilde{n}|$  даже при отсутствии процессов рассеяния.

В то же время, дифференцируя (4,3) по  $\omega$  при отсутствии затухания, находим

$$\varepsilon_{\perp} k' \frac{dk'}{d\omega} c^2 = \frac{d}{d\omega} [\varepsilon_{\perp}(\omega) \omega^2]. \quad (4,5)$$

Сравнивая (4,5) и (4,4), получаем связь

$$k'' = \frac{\gamma(\omega)}{\frac{d\omega}{dk'}},$$

что, очевидно, совпадает с (4,2а) \*).

Из вывода соотношения (4,2) следует, что оно может быть использовано лишь в таких областях частот, где затухание очень слабо и не влияет практически на зависимость вещественной части показателя преломления от  $\omega$ . Затухание поляритонов может считаться столь слабым либо при малых силах осциллятора экситонного перехода, когда основной вклад в дисперсию волн в рассматриваемой области частот вносят другие резонансы, либо же на краю интенсивных полос поглощения в той области частот, где  $|\omega - \omega_0| \gg \gamma(\omega)$ . В частности, соотношение (4,2) применимо в области длинноволнового края экситонных полос поглощения, где оно и было использовано в работе [4]. Ясно, что если зависимость  $\gamma(\omega)$  от  $\omega$  является более сильной, чем аналогичная зависимость для групповой скорости, то приближенно можно считать  $k'' = A\gamma(\omega)$ , где  $A \simeq \text{const}$ . В общем же случае для нахождения величины  $k''$  следует использовать уравнение Френеля.

Наиболее последовательная теория зависимости  $\gamma(\omega)$  развита в работах Тоядзавы [8—10]. Хотя в этих работах в качестве состояний нулевого приближения использовались не поляритоны, а кулоновские экситоны и поперечные фотоны, так что эффект длинноволнового края, о котором говорилось выше, не был рассмотрен, Тоядзава на основе общего выражения для  $\gamma(\omega)$  сумел проанализировать случай слабой и сильной экситон-фононной связи. Результаты этих работ в настоящее время широко используются при анализе формы экситонных линий поглощения и отражают современное состояние теории в этой области. Поэтому ниже остановимся на них более подробно \*\*).

Будем исходить из полного гамильтониана системы «экситоны плюс фотоны плюс фононы»:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_p + \hat{H}_{ep} + \hat{H}_L + \hat{H}_{eL}, \quad (4,6)$$

где  $\hat{H}_e$  — гамильтониан экситонной подсистемы,  $\hat{H}_p$  — оператор энергии поперечных фотонов в пустоте,  $\hat{H}_{ep}$  — оператор взаимодействия

\*) Отметим, что в работах Тоядзавы [8] в соотношении вида (4,2) вместо групповой фигурирует фазовая скорость, что вносит неточность в определение величины  $k''$ .

\*\*) Используемый ниже формализм эквивалентен формализму Тоядзавы.

поперечных фотонов с экситонами \*),  $\hat{H}_L$  — оператор энергии колебания решетки при отсутствии экситонов,  $\hat{H}_{eL}$  — оператор энергии экситон-фононного взаимодействия.

Оператор  $\hat{H}_{ep}$  учтем лишь в первом порядке теории возмущений. При таком подходе в представлении вторичного квантования состояниям нулевого приближения отвечают волновые функции

$$|\dots n_{kj} \dots, \dots n_{q\mu} \dots, \dots N_{fs} \dots\rangle,$$

где  $\{n_{kj}\}$ ,  $\{n_{q\mu}\}$  и  $\{N_{fs}\}$  — совокупности чисел заполнения фотонов, экситонов и фононов соответственно. Здесь  $\mathbf{k}$ ,  $j$  — волновой вектор и индекс, определяющий поляризацию фотона ( $j=1, 2$ ),  $\mathbf{q}$  и  $\mathbf{f}$  — волновые векторы экситона и фонона,  $\mu$  — номер экситонной зоны,  $s$  — номер ветви колебания решетки. Процессу поглощения фотона, который сопровождается рождением экситона, отвечает переход типа

$$|1_{kj}; 0_{q\mu}; \dots N_{fs} \dots\rangle \rightarrow |0_{kj}; 1_{q\mu}; \dots N'_{fs} \dots\rangle,$$

где  $\{N'_{fs}\}$  обозначает совокупность чисел заполнения фононов в конечном состоянии.

Вероятность такого процесса в единицу времени в первом порядке теории возмущений равна

$$\begin{aligned} \gamma_{kj} \equiv \frac{1}{\tau_{kj}} = \frac{2\pi}{\hbar} \text{Av} \sum & |\langle 1_{kj}; 0_{q\mu}; \dots N_{fs} \dots | \times \\ & \times \hat{H}_{ep} | 0_{kj}; 1_{q\mu}; \dots N'_{fs} \dots \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E_{q\mu, \dots N'_{fs} \dots} + E_{0, \dots N_{fs} \dots}), \end{aligned} \quad (4,7)$$

где  $E_{0, \dots N_{fs} \dots}$  и  $E_{q\mu, \dots N'_{fs} \dots}$  — энергии начального и конечного состояния кристалла,  $\omega$  — частота света. Знак суммы в (4,7) означает суммирование по всем конечным состояниям системы. Усреднение (знак Av) производится по начальным состояниям с помощью матрицы плотности фононной подсистемы кристалла, электронная подсистема которого находится в основном состоянии.

Если для  $\delta$ -функции в (4,7) воспользоваться представлением

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} dt,$$

\*) В гл. III для этого оператора использовалось обозначение  $\hat{H}_{B3}$  (см. (1,10), (1,11) гл. III).

то выражение (4,7) можно записать в следующем виде \*):

$$\frac{1}{\tau_{kj}} = \text{Av} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} dt \times \\ \times \langle 0_{\text{qm}}; \dots N_{\text{ts}} \dots | \langle 1_{kj} | \hat{H}_{ep} | 0_{kj} \rangle e^{-i\hat{H}t} \langle 0_{kj} | \hat{H}_{ep} | 1_{kj} \rangle e^{i\hat{H}_L t} | 0_{\text{qm}}; \dots N_{\text{ts}} \rangle, \quad (4,8)$$

где

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_{eL} + \hat{H}_L. \quad (4,9)$$

Поскольку в (4,7), (4,8) существенны лишь однофоновые процессы, для оператора  $\hat{H}_{ep}$  достаточно ограничиться выражением (1,10) гл. III.

Используя это выражение, (4,8) можно представить следующим образом:

$$\frac{1}{\tau_{kj}} = \sum_{\mu, \mu'} T(j\mathbf{k}\mu) T^*(j\mathbf{k}\mu') \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \text{Av} \{ (\mathbf{k}\mu | e^{-i\hat{H}t} | \mathbf{k}\mu') e^{i\hat{H}_L t} \}, \quad (4,10)$$

где  $(\mathbf{k}\mu | e^{-i\hat{H}t} | \mathbf{k}\mu')$  — оператор, действующий в пространстве векторов состояний фоновой подсистемы, равный матричному элементу оператора  $e^{-i\hat{H}t}$  на экситонных волновых функциях:

$$(\mathbf{k}\mu | e^{-i\hat{H}t} | \mathbf{k}\mu') \equiv (0 | B_{\mathbf{k}\mu} e^{-i\hat{H}t} B_{\mathbf{k}\mu'}^+ | 0), \quad (4,11)$$

где  $|0\rangle$  — вектор состояния, отвечающий вакууму экситонной подсистемы. Заметим, что, поскольку результат действия оператора  $e^{-i\hat{H}t}$  на функцию  $|0\rangle$  фактически сводится к  $e^{i\hat{H}_L t} |0\rangle$ , выражение (4,10) можно также представить в следующем виде:

$$\frac{1}{\tau_{kj}} = \sum_{\mu, \mu'} T(j\mathbf{k}\mu) T^*(j\mathbf{k}\mu') \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \langle\langle B_{\mathbf{k}\mu}(t) B_{\mathbf{k}\mu'}^+ \rangle\rangle dt, \quad (4,12)$$

где

$$\langle\langle B_{\mathbf{k}\mu}(t) B_{\mathbf{k}\mu'}^+ \rangle\rangle = \text{Av} \{ (0 | e^{i\hat{H}t} B_{\mathbf{k}\mu} e^{-i\hat{H}t} B_{\mathbf{k}\mu'}^+ | 0) \}. \quad (4,13)$$

Если ввести запаздывающую функцию Грина

$$G_{\mu\mu'}(\mathbf{k}, t) \equiv -i\theta(t) \langle\langle B_{\mathbf{k}\mu}(t) B_{\mathbf{k}\mu'}^+ \rangle\rangle, \quad (4,14)$$

\* ) Ниже будем пользоваться системой единиц, в которой  $\hbar \equiv 1$ .

где  $\theta(t) = 1$ , если  $t \geq 0$ , и  $\theta(t) = 0$ , если  $t < 0$ , и воспользоваться представлением для  $\delta$ -функции

$$\delta(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} e^{i(\omega + i\varepsilon)t} dt, \quad \text{где } \varepsilon \rightarrow 0, \varepsilon > 0,$$

то выражение для  $1/\tau_{kj}$  можно представить несколько иначе:

$$\frac{1}{\tau_{kj}} = - \sum_{\mu\mu'} T(j\mathbf{k}\mu) T^*(j\mathbf{k}\mu') 2 \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} G_{\mu\mu'}(\mathbf{k}, t) dt. \quad (4,15)$$

Зная величину  $1/\tau_{kj}$ , коэффициент поглощения света  $\kappa(\omega, j)$  частоты  $\omega$  и поляризации  $j$  в области слабого поглощения [см. (4,2)] можно определить как обратную величину длины свободного пробега фотона в кристалле:

$$\kappa(\omega, j) = \frac{1}{v_{\text{гр}} \tau_{kj}} = - \frac{4\pi}{v_{\text{гр}}} \sum_{\mu\mu'} T(j\mathbf{k}\mu) T^*(j\mathbf{k}\mu') \operatorname{Im} G_{\mu\mu'}(\mathbf{k}, \omega), \quad (4,16)$$

где  $v_{\text{гр}}$  — групповая скорость поляритона частоты  $\omega$ , а

$$G_{\mu\mu'}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} G_{\mu\mu'}(\mathbf{k}, t) dt. \quad (4,17)$$

Для неполяризованного света выражение для  $\kappa(\omega, j)$  следует усреднить по двум возможным поляризациям света. При этом

$$\kappa(\omega) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 \kappa(\omega, j).$$

Из сказанного, таким образом, следует, что задача об определении формы экситонных полос поглощения сводится к вычислению фурье-компоненты запаздывающей функции Грина  $G_{\mu\mu'}(\mathbf{k}, t)$ .

Заметим, что в случае света, поляризованного вдоль одной из кристаллографических осей, в силу свойств коэффициентов  $T(j\mathbf{k}\mu)$  в кристаллах типа кристалла антрацена коэффициент поглощения света выражается лишь через диагональные элементы функции Грина  $G_{\mu\mu}(\mathbf{k}, \omega)$ .

Для вычисления функции  $G_{\mu\mu'}(\mathbf{k}, \omega)$  воспользуемся известным разложением (см., например, [5])

$$e^{-i\hat{H}t} = e^{-i(\hat{H}_e + \hat{H}_L)t} \times \\ \times \left( 1 + \sum_{m=1}^{\infty} (-t)^m \int_0^t dt_1 \dots \int_0^{t_{m-1}} dt_m \hat{H}_{eL}(t_1) \dots \hat{H}_{eL}(t_m) \right), \quad (4,18)$$

где

$$\hat{H}_{eL}(t) = e^{i(\hat{H}_e + \hat{H}_L)t} \hat{H}_{eL} e^{-i(\hat{H}_e + \hat{H}_L)t}.$$

Если ввести операторы

$$\hat{G}(t) = -i\theta(t) e^{-i\hat{H}t}, \quad (4,19)$$

$$\hat{G}^{(0)}(t) = -i\theta(t) e^{-i\hat{H}t} e^{i\hat{H}t}, \quad (4,20)$$

то оператор  $\hat{G}(t)$  можно представить в более компактном виде

$$\begin{aligned} \hat{G}(t) = e^{-i\hat{H}L^t} \{ \hat{G}^{(0)}(t) + \\ + \sum_{m=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \dots dt_m \hat{G}^{(0)}(t-t_1) \hat{V}(t_1) G^{(0)}(t_1-t_2) \dots \\ \dots \hat{V}(t_m) \hat{G}^{(0)}(t_m) \}, \quad (4,21) \end{aligned}$$

где теперь

$$\hat{V}(t) = e^{i\hat{H}L^t} \hat{H}_{eL} e^{-i\hat{H}L^t}.$$

Подставляя ряд (4,21) в выражение (4,13) и учитывая (4,14), а также тот факт, что под знаком усреднения операторы можно циклически переставлять, находим

$$\begin{aligned} G_{\mu\mu'}(\mathbf{k}, \omega) = \delta_{\mu\mu'} G_{\mu}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) + \\ + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \dots dt_m \sum_{\mathbf{k}_1 \mu_1} \dots \sum_{\mathbf{k}_{m-1} \mu_{m-1}} G_{\mu}^{(0)}(\mathbf{k}, t-t_1) \times \\ \times \text{Av} \{ (\mathbf{k}\mu | \hat{V}(t_1) | \mathbf{k}_1 \mu_1) G_{\mu_1}^{(0)}(\mathbf{k}_1, t_1-t_2) \dots \\ \dots (\mathbf{k}_{m-1}, \mu_{m-1} | \hat{V}(t_m) | \mathbf{k}\mu') \} G_{\mu'}^{(0)}(\mathbf{k}, t_m). \quad (4,22) \end{aligned}$$

Здесь были использованы обозначения

$$G_{\mu\mu'}^{(0)}(\mathbf{k}, t) = (\mathbf{k}\mu | \hat{G}^{(0)}(t) | \mathbf{k}\mu') = -i\theta(t) \delta_{\mu\mu'} e^{-iE_{\mu}(\mathbf{k})t} \equiv \delta_{\mu\mu'} G_{\mu}^{(0)}(\mathbf{k}, t),$$

$$\begin{aligned} G_{\mu\mu'}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} G_{\mu\mu'}^{(0)}(\mathbf{k}, t) dt = \\ = \frac{\delta_{\mu\mu'}}{2\pi(\omega - E_{\mu}(\mathbf{k}) + i\epsilon)} \equiv \delta_{\mu\mu'} G_{\mu}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega). \quad (4,22a) \end{aligned}$$

Дальнейший анализ выражения (4,22) зависит от конкретного вида оператора  $\hat{H}_{eL}$ . Ради простоты здесь рассмотрим случаи, когда оператор  $\hat{H}_{eL}$  линеен или квадратичен по смещениям молекул из равновесных положений.



*Случай, когда оператор  $\hat{H}_{eL}$  линеен  
по смещениям молекул*

Оператор взаимодействия  $\hat{H}_{eL}$  возникает при разложении матричных элементов взаимодействия молекул в ряд по смещениям атомов из идеальных положений равновесия решетки. При этом, как уже указывалось в § 7 гл. II, вклад в  $\hat{H}_{eL}$  вносят как члены, получающиеся при разложении величины  $\mathcal{D}_f$ , так и матричных элементов  $V_{nm}(0f; f'0)$ , описывающих перенос возбуждения от молекулы  $n$  к молекуле  $m$ . Если ограничиться той частью  $\hat{H}_{eL}$ , которая возникает из линейных по смещениям молекул из равновесных положений членов разложения величины  $\mathcal{D}_f$ , то оператор  $\hat{H}_{eL}$  можно представить в следующем виде:

$$\hat{H}_{eL} = \sum_{\mathbf{q}\mu\mu'} \sum_{fs} \beta_{\mu\mu'}^{(0)}(\mathbf{f}, s) B_{\mathbf{q}+\mathbf{f}, \mu}^+ B_{\mathbf{q}\mu'} (b_{fs} + b_{-fs}^+). \quad (4,23)$$

Ради простоты мы пренебрегли в (4,23) зависимостью «констант» связи  $\beta_{\mu\mu'}^{(0)}(\mathbf{f}, s)$  от  $\mathbf{q}$ . Заметим, что именно эта часть полного оператора  $\hat{H}_{eL}$  отлична от нуля в случае бесконечно узких экситонных зон.

Матричные элементы оператора (4,23), фигурирующие в правой части выражения (4,22), имеют в рассматриваемом случае вид

$$\langle \mathbf{k}_i \mu_i | \hat{V}(t) | \mathbf{k}_j \mu_j \rangle = \sum_{fs} \delta_{\mathbf{i}, \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j} \beta_{\mu_i \mu_j}^{(0)}(\mathbf{f}, s) (b_{fs} e^{-i\omega_{fs}t} + b_{-fs}^+ e^{i\omega_{fs}t}). \quad (4,24)$$

Процедура вычисления каждого члена ряда (4,22) хорошо известна (см., например, [5]). Так как усреднение в (4,22) производится по состояниям «свободных» фононов, среднее от произведения матричных элементов

$$\text{Av} \{ (\mathbf{k}\mu | \hat{V}(t_1) | \mathbf{k}_1\mu_1) (\mathbf{k}_1\mu_1 | \hat{V}(t_2) | \mathbf{k}_2\mu_2) \dots (\mathbf{k}_{m-1}\mu_{m-1} | \hat{V}(t_m) | \mathbf{k}\mu') \}$$

отлично от нуля лишь для четных  $m$  и равно сумме произведений средних от всевозможных комбинаций попарно спаренных операторов  $(\mathbf{k}_i\mu_i | \hat{V}(t) | \mathbf{k}_j\mu_j)$ . При этом

$$\begin{aligned} \text{Av} \{ (b_{fs} e^{-i\omega_{fs}t_1} + b_{-fs}^+ e^{i\omega_{fs}t_1}) (b_{f's't_2} e^{-i\omega_{f's't_2}} + b_{-f's'}^+ e^{i\omega_{f's't_2}}) \} = \\ = \delta_{\mathbf{f}, -\mathbf{f}'} \delta_{ss'} \left[ (N_{fs} + 1) e^{-i\omega_{fs}(t_1 - t_2)} + N_{fs} e^{i\omega_{fs}(t_1 - t_2)} \right], \quad (4,25) \end{aligned}$$

где

$$N_{fs} = [\exp(\hbar\omega_{fs}/kT) - 1]^{-1}.$$

Фурье-компоненте каждого члена получающегося бесконечного ряда теории возмущений можно сопоставить определенную диаграмму Фейнмана. Принцип построения диаграмм Фейнмана в рассматриваемом случае можно сформулировать в виде следующих пяти правил.

1) Искомой функции  $G_{\mu\mu'}(\mathbf{k}, \omega)$  сопоставляется «жирная» сплошная линия со стрелкой, направленной слева направо (рис. 12, а). Началу этой линии сопоставляются величины  $\omega, \mathbf{k}, \mu$ , а концу  $\omega, \mathbf{k}, \mu'$ .

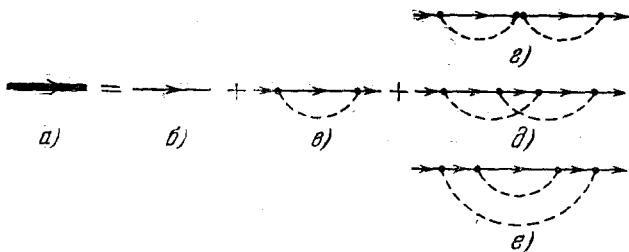


Рис. 12.

2) Каждой «тонкой» сплошной линии со стрелкой, направленной слева направо и снабженной индексами  $\omega_i, \mathbf{k}_i, \mu_i$ , сопоставляется «нулевая» функция Грина (б на том же рисунке)

$$G_{\mu_i}^{(0)}(\mathbf{k}_i, \omega_i) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega_i - E_{\mu_i}(\mathbf{k}) + i\varepsilon}. \quad (4,26)$$

По индексам  $\mu_i$  внутренних экситонных линий производится суммирование.

3) Каждая диаграмма, отвечающая  $m = 2l$ -му порядку теории возмущений, содержит  $m$  «вершин», изображаемых точками, в которые всегда входит и выходит только по одной экситонной линии.

4) В каждую вершину либо входит, либо выходит из нее «фононная» линия, изображаемая пунктирной линией. Каждой фононной линии сопоставляются индексы  $\mathbf{f}_i s_i$ , по которым производится суммирование. Фононной линии, направленной слева направо, ставится в соответствие фактор  $(N_{\mathbf{f}_i s_i} + 1)$ , а справа налево — фактор  $N_{\mathbf{f}_i s_i}$ .

5) В каждой вершине выполняется закон сохранения энергии и волнового вектора; эти величины учитываются со знаком плюс (минус), если линия (сплошная или пунктирная) входит (выходит) в данную вершину. Вершине сопоставляется множитель  $2\pi\beta_{\mu_i\mu_j}^{(0)}(\mathbf{f}s)$ , где  $\mu_i$  — индекс экситонной линии, входящей в вершину, а  $\mu_j$  — выходящей, если фононная линия выходит из вершины, и множитель  $2\pi\beta_{\mu_i\mu_j}^{(0)}(-\mathbf{f}s) = 2\pi\beta_{\mu_i\mu_j}^{(0)}(\mathbf{f}s)$ , если последняя входит в нее.

Пользуясь сформулированными правилами, легко написать выражение, соответствующее любой диаграмме ряда теории возмущений.

Например, сумме двух диаграмм в (см. рис. 12) (диаграммы отличаются лишь направлением фононных линий) соответствует

следующее выражение:

$$G_{\mu}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) \sum_{\mathbf{f} s \mu_1} (2\pi)^2 \beta_{\mu\mu_1}^{(0)}(\mathbf{f} s) \beta_{\mu_1\mu}^{(0)}(-\mathbf{f} s) [G_{\mu_1}^{(0)}(\mathbf{k} - \mathbf{f}, \omega - \omega_{\mathbf{f} s}) (N_{\mathbf{f} s} + 1) + G_{\mu_1}^{(0)}(\mathbf{k} - \mathbf{f}, \omega + \omega_{\mathbf{f} s}) N_{\mathbf{f} s}] G_{\mu}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) \equiv \\ \equiv G_{\mu}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) 2\pi M_{\mu\mu'}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) G_{\mu'}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega). \quad (4,27)$$

При написании этого выражения мы во втором слагаемом, стоящем в квадратной скобке, сделали замену  $\mathbf{f}$  на  $-\mathbf{f}$ , полагая, что  $\omega_{\mathbf{f} s} = \omega_{-\mathbf{f} s}$ .

Диаграммам  $z, d$  соответствуют выражения

$$z) G_{\mu}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) \sum_{\mu_1} 2\pi M_{\mu\mu_1}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) G_{\mu_1}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) 2\pi M_{\mu_1\mu'}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) G_{\mu'}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega); \quad (4,28)$$

d)

$$G_{\mu}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) \sum_{\mathbf{f}_1 s_1} \sum_{\mathbf{f}_2 s_2} \sum_{\mu_1 \mu_2 \mu_3} \sum_{+-} 2\pi \frac{\beta_{\mu\mu_1}^{(0)}(\pm \mathbf{f}_1 s_1) \beta_{\mu_1\mu_2}^{(0)}(\pm \mathbf{f}_2 s_2) \beta_{\mu_2\mu_3}^{(0)}(\mp \mathbf{f}_1 s_1) \beta_{\mu_3\mu'}^{(0)}(\mp \mathbf{f}_2 s_2)}{(\omega - E_{\mu_1}(\mathbf{k} \mp \mathbf{f}_1) \mp \omega_{\mathbf{f}_1 s_1} + i\epsilon)} \times \\ \times \frac{\left\{ \begin{matrix} N_{\mathbf{f}_1 s_1} + 1 \\ N_{\mathbf{f}_1 s_1} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} N_{\mathbf{f}_2 s_2} + 1 \\ N_{\mathbf{f}_2 s_2} \end{matrix} \right\} G_{\mu'}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega)}{(\omega - E_{\mu_2}(\mathbf{k} \mp \mathbf{f}_1 \mp \mathbf{f}_2) \mp \omega_{\mathbf{f}_1 s_1} \mp \omega_{\mathbf{f}_2 s_2} + i\epsilon) (\omega - E_{\mu_3}(\mathbf{k} \mp \mathbf{f}_2) \mp \omega_{\mathbf{f}_2 s_2} + i\epsilon)}. \quad (4,29)$$

В выражении (4,29) знаку плюс перед  $\mathbf{f}$  ( $\mathbf{f} = \mathbf{f}_1$  или  $\mathbf{f} = \mathbf{f}_2$ ) следует сопоставлять в фигурных скобках множитель  $N_{\mathbf{f} s} + 1$ , а знаку минус — множитель  $N_{\mathbf{f} s}$ .

Бесконечный ряд диаграмм можно представить в форме уравнения Дайсона, которое связывает функцию  $G_{\mu\mu'}(\mathbf{k}, \omega)$  с вершинной частью  $\beta_{\mu\mu'}$ , определяемой следующей совокупностью диаграмм:

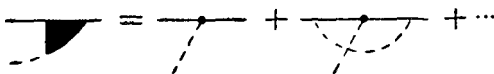


Рис. 13.

Уравнение Дайсона (графически оно изображено на рис. 14) имеет в рассматриваемом случае следующий вид:

$$G_{\mu\mu'}(\mathbf{k}, \omega) = \delta_{\mu\mu'} G_{\mu}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) + G_{\mu}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) \sum_{\mu_1} 2\pi M_{\mu\mu_1}(\mathbf{k}, \omega) G_{\mu_1\mu'}(\mathbf{k}, \omega), \quad (4,30)$$

где

$$M_{\mu\mu'}(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{\mathbf{f} s} \sum_{\mu_1 \mu_2} \beta_{\mu\mu_1}^{(0)}(\mathbf{f} s) \beta_{\mu_2\mu'}^{(0)}(-\mathbf{f} s) \times \\ \times [G_{\mu_1\mu_2}(\mathbf{k} - \mathbf{f}, \omega - \omega_{\mathbf{f} s}) (N_{\mathbf{f} s} + 1) + G_{\mu_1\mu_2}(\mathbf{k} - \mathbf{f}, \omega + \omega_{\mathbf{f} s}) N_{\mathbf{f} s}]. \quad (4,31)$$

Тензор  $M_{\mu\mu'}$  ( $\mathbf{k}$ ,  $\omega$ ) принято называть «массовым» оператором.

Суммирование бесконечной совокупности диаграмм, которой представлена выше функция  $G_{\mu\mu'}(\mathbf{k}, \omega)$ , проведено лишь в отдельных

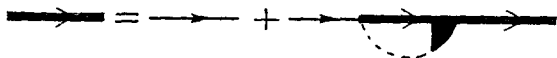


Рис. 14.

частных случаях. Ниже мы рассмотрим два предельных случая: слабой и сильной связи экситонов с фононами.

Слабая экситон-фононная связь. Будем предполагать в дальнейшем, что экситон-фононное взаимодействие таково, что  $\beta_{\mu\mu'}^{(0)}(\mathbf{fs}) = \delta_{\mu\mu'} \beta_{\mu}^{(0)}(\mathbf{fs})$ , т. е. будем учитывать лишь слагаемые с диагональными элементами  $\beta_{\mu\mu}^{(0)}$ . В этом приближении

$$M_{\mu\mu}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) = \delta_{\mu\mu} M_{\mu}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega).$$

Если рассмотреть область частот  $|\omega - E_{\mu}(\mathbf{k})| \leq M$ ,  $\omega_D$ , где  $M$  — энергия порядка ширины экситонной зоны (для оценок в качестве  $M$  можно брать величину давидовского расщепления), а  $\omega_D$  — дебаевская частота кристалла, то основной вклад в диагональную функцию Грина  $G_{\mu\mu}(\mathbf{k}, \omega)$  вносит ряд диаграмм вида рис. 15:

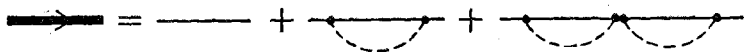


Рис. 15.

Этот ряд легко суммируется, так что в результате получаем\*)

$$G_{\mu\mu}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{[G_{\mu}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega)]^{-1} - 2\pi M_{\mu}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega)} =$$

$$= \frac{(2\pi)^{-1}}{\omega - E_{\mu}(\mathbf{k}) - \sum_{\mathbf{fs}} |\beta_{\mu}^{(0)}(\mathbf{fs})|^2 \left[ \frac{N_{\mathbf{fs}} + 1}{\omega - E_{\mu}(\mathbf{k}-\mathbf{f}) - \omega_{\mathbf{fs}} + i\varepsilon} + \frac{N_{\mathbf{fs}}}{\omega - E_{\mu}(\mathbf{k}-\mathbf{f}) + \omega_{\mathbf{fs}} + i\varepsilon} \right]}.$$

(4,32)

\*) Случай слабой экситон-фононной связи обсуждался для  $T=0$  в § 3. Легко убедиться в том, что фигурирующая в § 3 величина  $\gamma(\omega, \mathbf{k})$  связана с массовым оператором соотношением

$$\gamma(\omega, \mathbf{k}) = \frac{i}{\hbar} M_{\mu}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega).$$

Как можно убедиться из уравнения Дайсона (4,30) и выражения (4,31) для массового оператора, последний результат следует, если в (4,31) вершинную часть  $\beta_{\mu\mu}$  взять равной нулевой вершинной части  $\beta_{\mu\mu}^{(0)}$ , а функцию Грина  $G_{\mu\mu'}(\mathbf{k}, \omega)$  — равной  $G_{\mu}^{(0)}\delta_{\mu\mu'}$ .

Если в рамках того же приближения положить в знаменателе выражения (4,32) в сумме по  $\mathbf{fs}$  приближенно  $\omega \approx E_{\mu}(\mathbf{k})$ , то, определяя мнимую часть функции Грина  $G_{\mu\mu}(\mathbf{k}, \omega)$ , находим [см. (4,16)]

$$\kappa(\omega, j) = \frac{2}{v_{\text{гp}}} \sum_{\mu} |T(j\mathbf{k}\mu)|^2 \frac{\Gamma_{\mu\mathbf{k}}/2}{[\omega - E_{\mu}(\mathbf{k}) - \Delta_{\mu}(\mathbf{k})]^2 + \Gamma_{\mu\mathbf{k}}^2/4}, \quad (4,33)$$

где

$$\Delta_{\mu}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{fs}} |\beta_{\mu\mu}^{(0)}(\mathbf{fs})|^2 \left\{ (N_{\mathbf{fs}} + 1) \frac{\mathcal{P}}{E_{\mu}(\mathbf{k}) - E_{\mu}(\mathbf{k} - \mathbf{f}) - \omega_{\mathbf{fs}}} + N_{\mathbf{fs}} \frac{\mathcal{P}}{E_{\mu}(\mathbf{k}) - E_{\mu}(\mathbf{k} - \mathbf{f}) + \omega_{\mathbf{fs}}} \right\}, \quad (4,34)$$

$$\Gamma_{\mu\mathbf{k}} = 2\pi \sum_{\mathbf{fs}} |\beta_{\mu\mu}^{(0)}(\mathbf{fs})|^2 \left\{ (N_{\mathbf{fs}} + 1) \delta(E_{\mu}(\mathbf{k}) - E_{\mu}(\mathbf{k} - \mathbf{f}) - \omega_{\mathbf{fs}}) + N_{\mathbf{fs}} \delta(E_{\mu}(\mathbf{k}) - E_{\mu}(\mathbf{k} - \mathbf{f}) + \omega_{\mathbf{fs}}) \right\}. \quad (4,35)$$

Знак  $\mathcal{P}$  в (4,34) означает, что интегрирование по  $\mathbf{f}$  должно быть выполнено в смысле главного значения.

Таким образом, в этом приближении кривая поглощения имеет лоренцеву форму. При этом величины  $\Delta_{\mu}(\mathbf{k})$  и  $\Gamma_{\mu\mathbf{k}}$  представляют собой сдвиг и ширину экситонного уровня за счет экситон-фононного взаимодействия\*).

Анализ, проведенный в приближении эффективной массы экситона в предельных двух случаях:  $\omega_D/M \gg 1$  (случай узких экситонных зон) и  $\omega_D/M \ll 1$  (случай широких зон), показывает, что изложенная выше процедура справедлива, т. е. экситон-фононную связь можно считать слабой, если

а) при  $\omega_D/M \gg 1$  (случай узких зон) имеет место

$$\sum_{\mathbf{fs}} \frac{|\beta_{\mu}(\mathbf{fs})|^2}{\omega_{\mathbf{fs}}^2} \ll 1; \quad (4,36)$$

б) при  $\omega_D/M \ll 1$  (случай широких зон) имеет место

$$\sum_{\mathbf{fs}} \frac{|\beta_{\mu}(\mathbf{fs})|^2}{\sqrt{M^3 \omega_{\mathbf{fs}}}} \ll 1. \quad (4,37)$$

\* Если в выражении для  $M(\omega, \mathbf{k})$  не полагать  $\omega = E_{\mu}(\mathbf{k})$ , т. е. сохранить для  $G_{\mu\mu}(\mathbf{k}, \omega)$  выражение (4,32), кривая  $\kappa(\omega, j)$  становится асимметричной. Отметим, что учет многофононных процессов также приводит к асимметрии кривой поглощения [9].

Сильная экситон-фононная связь. Если пренебречь шириной экситонной зоны, то задача об определении формы экситонной полосы поглощения сводится к задаче о форме линии поглощения света локальным центром (см., например, обзор Перлина [11], где подробно обсуждается задача о поглощении света локальными центрами). Нетрудно убедиться, что бесконечную совокупность диаграмм в этом случае можно просуммировать и в результате получается известный в теории поглощения света локальными центрами точный результат:

$$G(\omega) = \frac{1}{2\pi i} \int_0^{\infty} e^{i(\omega - E_0 + i\epsilon)t} e^{g(t)} dt, \quad (4,38)$$

где

$$g(t) = \sum_{fs} \frac{|\beta^{(0)}(fs)|^2}{\omega_{fs}^2} \left[ (N_{fs} + 1) e^{-i\omega_{fs}t} + N_{fs} e^{i\omega_{fs}t} - (2N_{fs} + 1) - i\omega_{fs}t \right]. \quad (4,39)$$

Действительно, если в интеграле (4,38) формально разложить

$$\exp[g(t)] = 1 + g(t) + \frac{1}{2} g^2(t) + \dots,$$

выполнить интегрирование и собрать члены одного порядка по  $|\beta^{(0)}|^2$ , то мы получим упомянутые выше выражения для всех диаграмм ряда теории возмущений (см. рис. 12), с тем лишь отличием, что всюду вместо  $E_{\mu}(\mathbf{k})$  нужно положить  $E_{\mu}(0)$ , т. е. пренебречь зависимостью энергии экситонов от  $\mathbf{k}$ . Как известно из теории поглощения света локальными центрами, случай сильной связи формулируется как случай большого «тепловыделения», когда

$$\sum_{fs} \frac{|\beta_{fs}^{(0)}|^2}{\omega_{fs}^2} \gg 1. \quad (4,40)$$

Вдали от резонанса, т. е. в области частот, где

$$|\omega - E_{\mu}(0)| \gg \omega_D, \quad (4,41)$$

в интеграл (4,38) основной вклад вносит лишь область малых времен  $t < 1/\omega_D$ . Разлагая тогда функцию  $g(t)$  в ряд по  $t$  и ограничиваясь первым отличным от нуля членом разложения

$$g(t) = -\frac{t^2}{2} B, \quad (4,42)$$

где

$$B = \sum_{fs} |\beta^{(0)}(fs)|^2 (2N_{fs} + 1),$$

найдем, что

$$\operatorname{Im} G(\omega) = -\frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{2\pi}{B}} \exp\left\{-\frac{[\omega - E_\mu(0)]^2}{2B}\right\}.$$

Заметим, что к такому результату мы придем и в том случае, когда ширина экситонной зоны отлична от нуля, но, однако, имеет место неравенство  $M \ll \omega_D$  и реализуется случай сильной связи в смысле неравенства (4,40). Действительно, в области частот  $|\omega - E_\mu| \gg \omega_D$  в выражениях (4,26) — (4,29) и т. д. можно пренебречь частотами фононов. Если, как и ранее, ограничиться слагаемыми, содержащими лишь диагональные элементы тензора  $\beta_{\mu\mu}^{(0)}(\mathbf{fs})$ , и ввести величину

$$B_\mu = \sum_{\mathbf{fs}} |\beta_{\mu\mu}(\mathbf{fs})|^2 (2N_{\mathbf{fs}} + 1), \quad (4,43)$$

то бесконечный ряд теории возмущений сводится к следующему:

$$G_{\mu\mu}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{1}{\omega - E_\mu + i\varepsilon} + \frac{B_\mu}{(\omega - E_\mu + i\varepsilon)^3} + \frac{3B_\mu^2}{(\omega - E_\mu + i\varepsilon)^5} + \frac{15B_\mu^3}{(\omega - E_\mu + i\varepsilon)^7} + \dots \right]. \quad (4,44)$$

Замечая, что при  $x \gg 1$

$$\int_x^\infty e^{x^2 - t^2} dt = \frac{1}{2x} - \frac{1}{2^2 x^3} + \frac{1 \cdot 3}{2^3 x^5} - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2^4 x^7} + \dots, \quad (4,45)$$

находим

$$G_{\mu\mu}(\omega) = \frac{1}{2\pi i} \sqrt{\frac{2}{B_\mu}} \int_A^\infty e^{A^2 - t^2} dt, \quad \text{где} \quad A = -\frac{i(\omega - E_\mu)}{\sqrt{2B_\mu}}, \quad (4,46)$$

откуда следует, что в случае сильной экситон-фононной связи кривая поглощения имеет гауссову форму:

$$\kappa(\omega, j) = \frac{2}{v_{\text{гр}}} \sum_{\mu} |T(j\mathbf{k}\mu)|^2 \frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{2\pi}{B_\mu}} e^{-\frac{(\omega - E_\mu)^2}{2B_\mu}}. \quad (4,47)$$

Этот результат, ясный уже из чисто качественных соображений, несколько другим, но эквивалентным путем был получен Тоядзавой [8] при анализе случая сильной связи экситонов с фононами. Заметим здесь, что подобную зависимость от частоты кривая поглощения вдали от основного пика поглощения будет иметь также в случае слабой экситон-фононной связи и узких экситонных зон, так как в предыдущих рассуждениях критерий силы связи нигде не использовался.

Используя отмеченную выше аналогию со случаем локального центра, сделаем несколько замечаний относительно ситуации, которая должна иметь место, если экситон-фононная связь не является предельно сильной. В случае такой связи в спектрах поглощения света примесными молекулами (см. обзор Шпольского [19], который впервые обнаружил тонкую структуру линий примесного поглощения), наряду

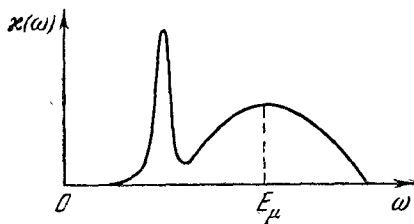


Рис. 16.

с поглощением, которое является широкополосным и которому может быть сопоставлена формула (4,47), имеется в некоторых случаях узкий пик, расположенный на низкочастотном краю широкополосного поглощения (рис. 16). Этот пик, являющийся аналогом резонансной мёссбауэровской линии, должен, вообще говоря, наблюдаться и в окрестности экситонных переходов, если ширина экситонной зоны достаточно узка. Пик должен соответствовать чисто электронному переходу, не сопровождающемуся испусканием или поглощением фононов. Его интенсивность, как и в случае локального центра, должна быть пропорциональной фактору Дебая — Уоллера  $e^{-W}$ , где

$$W = \sum_{s, i} \frac{|\beta_{\mu i}(f, s)|^2}{\omega_{fs}^2} (2N_{fs} + 1).$$

Поэтому при достаточно высоких температурах или сильной экситон-фононной связи пик должен «погружаться» в широкий фон поглощения, описываемый формулой (4,47). Ширина пика может быть обусловлена, как и в случае локального центра, рядом процессов, таких, например, как процесс взаимодействия экситона с локальными колебаниями решетки, ангармонизмом в системе фононов, неоднородностью кристаллической решетки и т. д. (более подробно о причинах уширения бесфононной линии в локальных центрах см. в работе Кривоглаза [20]).

Отметим, что именно такую форму (см. рис. 16) имеет в некоторых случаях зависимость коэффициента поглощения света от частоты в молекулярных кристаллах для частот света, отвечающих возбуждению экситона в комбинации с квантом неполносимметричного внутримолекулярного колебания (см., например, [21]). В этом случае давидовское расщепление, как показывает эксперимент [21], практически равно нулю, что означает малость ширины экситонной зоны, соответствующей этому вибронному (электронно-колебательному) состоянию, так что условия применимости теории, приводящей к зависи-



мости  $\kappa(\omega)$ , изображенной схематически на рис. 16, оказываются выполненными.

Такая интерпретация формы полосы поглощения для вибронного состояния отличается от обсуждавшейся ранее (см. § 8 гл. II), где высокочастотное крыло интерпретируется как поглощение, возникающее при исчезновении фотона с образованием несвязанных экситона и внутримолекулярного фонона. Ясно, однако, что на опыте, вообще говоря, могут быть реализованы обе возможности возникновения спектра указанного выше типа.

*Случай, когда оператор  $\hat{H}_{eL}$  квадратичен по смещениям молекул.  
Правило Урбаха*

Проанализируем здесь вопрос о том, какого рода качественные особенности следует ожидать в том случае, когда по каким-либо причинам основной вклад в  $\hat{H}_{eL}$  вносят слагаемые, квадратичные по смещениям молекул из равновесных положений идеальной решетки. С этой целью рассмотрим оператор  $\hat{H}_{eL}$  в следующей форме:

$$\hat{H}_{eL} = \sum_{q\nu\nu'} \sum_{f_1s_1} \sum_{f_2s_2} \Gamma_{\nu\nu'}(f_1s_1; f_2s_2) B_{q+f_1+f_2, \nu} B_{q\nu'} (b_{f_1s_1} + b_{-f_1s_1}^+) \times \\ \times (b_{f_2s_2} + b_{-f_2s_2}^+). \quad (4,48)$$

Изложенная выше процедура вычисления фурье-компоненты функции Грина  $G_{\mu\mu'}(\mathbf{k}, \omega)$ , мнимая часть которой описывает кривую поглощения, применима и в этом случае. Подставляя оператор  $\hat{H}_{eL}$  в форме (4,48) в общее соотношение (4,22), можно, как и в случае линейного по смещениям молекул оператора экситон-фононного взаимодействия, представить искомую функцию Грина  $G_{\mu\mu'}(\mathbf{k}, \omega)$  в виде

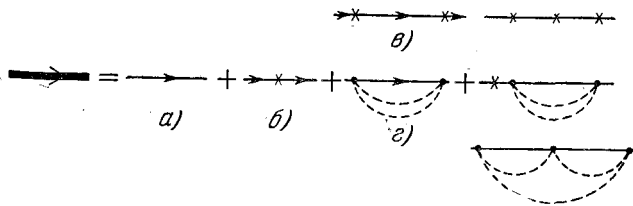


Рис. 17.

бесконечного ряда диаграмм, основные элементы которых имеют ту же интерпретацию, что и раньше. Однако в этом случае необходимо ввести другие образы для «вершин». Примеры некоторых диаграмм представлены на рис. 17.

По сравнению с правилами, сформулированными ранее, новые правила состоят в следующем.

1) Вершине, помеченной крестиком, ставится в соответствие величина  $2\pi A_{\mu\mu'}$ , где

$$A_{\mu\mu'} = \sum_{f_1 s_1} \Gamma_{\mu\mu'}(f_1 s_1; -f_1 s_1) (2N_{f_1 s_1} + 1), \quad (4.49)$$

$\mu$  и  $\mu'$  — индексы, соответствующие входящей и выходящей из данной вершины экситонной линии. В эту вершину входят и выходят только экситонные линии.

2) В вершине, помеченной точкой, сходятся всегда две фононные и две экситонные линии. Этой вершине ставится в соответствие множитель

$$2\pi \Gamma_{\mu_j \mu_j}(f_1 s_1; f_2 s_2),$$

где  $\mu_j$ ,  $\mu_j$  — индексы входящей и выходящей из вершины экситонной линии,  $f_1 s_1$ ,  $f_2 s_2$  — индексы, соответствующие фононным линиям, входящим (или выходящим) в вершину.

Выражение для каждой диаграммы умножается на фактор  $2^l$ , где  $l$  — полное число фононных линий в диаграмме (этот фактор учитывает тождественность выражений для диаграмм, отличающихся лишь индексами фононных линий, по которым производится суммирование).

Выпишем несколько членов ряда теории возмущений, соответствующих диаграммам  $a - z$  на рис. 17.

$$\begin{aligned} G_{\mu\mu'}(\mathbf{k}, \omega) = & \delta_{\mu\mu'} G_{\mu}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) + G_{\mu}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) 2\pi A_{\mu\mu'} G_{\mu'}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) + \\ & + \sum_{\mu_1} G_{\mu}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) 2\pi A_{\mu\mu_1} G_{\mu_1}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) 2\pi A_{\mu_1\mu'} G_{\mu'}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) + \\ & + 2G_{\mu}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) \cdot \sum_{\mu_1} \sum_{f_1 s_1} \sum_{f_2 s_2} (2\pi)^2 \Gamma_{\mu\mu_1}(f_1 s_1; f_2 s_2) \Gamma_{\mu_1\mu'}(f_1 s_1; f_2 s_2) \times \\ & \times [(N_{f_1 s_1} + 1)(N_{f_2 s_2} + 1) G_{\mu_1}^{(0)}(\mathbf{k} - \mathbf{f}_1 - \mathbf{f}_2; \omega - \omega_{f_1 s_1} - \omega_{f_2 s_2}) + \\ & + (N_{f_1 s_1} + 1) N_{f_2 s_2} G_{\mu_1}^{(0)}(\mathbf{k} - \mathbf{f}_1 - \mathbf{f}_2; \omega - \omega_{f_1 s_1} + \omega_{f_2 s_2}) + \\ & + N_{f_1 s_1} (N_{f_2 s_2} + 1) G_{\mu_1}^{(0)}(\mathbf{k} - \mathbf{f}_1 - \mathbf{f}_2, \omega + \omega_{f_1 s_1} - \omega_{f_2 s_2}) + \\ & + N_{f_1 s_1} N_{f_2 s_2} G_{\mu_1}^{(0)}(\mathbf{k} - \mathbf{f}_1 - \mathbf{f}_2, \omega + \omega_{f_1 s_1} + \omega_{f_2 s_2})] G_{\mu'}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) + \dots \quad (4.50) \end{aligned}$$

В случае слабой экситон-фононной связи, если учесть только диагональные элементы вершины  $A_{\mu\mu}$  и  $\Gamma_{\mu\mu}$ , уравнение для  $G_{\mu\mu}(\mathbf{k}, \omega)$  можно представить в следующем виде:

$$G_{\mu\mu}(\mathbf{k}, \omega) = G_{\mu}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) + G_{\mu}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) \cdot \Sigma_{\mu} \cdot G_{\mu\mu}(\mathbf{k}, \omega), \quad (4.51)$$

где

$$\Sigma_{\mu} = -\chi + \text{☺} \quad (4.52)$$

Определив из этого уравнения величину  $G_{\mu\mu}(\mathbf{k}, \omega)$ , найдем, что линия

поглощения имеет лоренцеву форму (4,33), но только под величинами  $\Delta_{\mathbf{k}\mu}$  и  $\Gamma_{\mathbf{k}\mu}$  нужно понимать следующие:

$$\Delta_{\mathbf{k}\mu} = A_{\mu\mu} + 2 \sum_{\{\pm\}} \sum_{\mathbf{f}_1 s_1} \sum_{\mathbf{f}_2 s_2} |\Gamma_{\mu\mu}(\mathbf{f}_1 s_1; \mathbf{f}_2 s_2)|^2 \left\{ \begin{matrix} N_{\mathbf{f}_1 s_1} + 1 \\ N_{\mathbf{f}_1 s_1} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} N_{\mathbf{f}_2 s_2} + 1 \\ N_{\mathbf{f}_2 s_2} \end{matrix} \right\} \times \\ \times \frac{\mathcal{P}}{\omega - E_{\mu}(\mathbf{k} - \mathbf{f}_1 - \mathbf{f}_2) \mp \omega_{\mathbf{f}_1 s_1} \mp \omega_{\mathbf{f}_2 s_2}}, \quad (4,53)$$

$$\Gamma_{\mu\mathbf{k}} = 4\pi \sum_{\{\pm\}} \sum_{\mathbf{f}_1 s_1} \sum_{\mathbf{f}_2 s_2} |\Gamma_{\mu\mu}(\mathbf{f}_1 s_1; \mathbf{f}_2 s_2)|^2 \left\{ \begin{matrix} N_{\mathbf{f}_1 s_1} + 1 \\ N_{\mathbf{f}_1 s_1} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} N_{\mathbf{f}_2 s_2} + 1 \\ N_{\mathbf{f}_2 s_2} \end{matrix} \right\} \times \\ \times \delta(\omega - E_{\mu}(\mathbf{k} - \mathbf{f}_1 - \mathbf{f}_2) \mp \omega_{\mathbf{f}_1 s_1} \mp \omega_{\mathbf{f}_2 s_2}). \quad (4,54)$$

Сравнивая выражения (4,49) и (4,50) с (4,31) и (4,32), заметим, что сдвиг экситонного уровня и его ширина в случае экситон-фононного взаимодействия, квадратичного по смещениям молекул, имеют иную температурную зависимость, чем в случае линейного оператора  $\hat{H}_{eL}$ .

В общем виде точное суммирование ряда (4,50) вряд ли возможно. Однако еще в одном частном случае для  $G_{\mu\mu}(\mathbf{k}, \omega)$  можно получить асимптотически точное выражение. Именно: выделим в (4,50) только лишь диагональные слагаемые с  $A_{\mu\mu}$  и рассмотрим область частот

$$|E_{\mu} - \omega| \gg \omega_D, \quad \omega \ll E_{\mu}. \quad (4,55)$$

В этой области частот пренебрежем во всех знаменателях частотами фононов по сравнению с разностью  $\omega - E_{\mu}$ . При этом получим

$$G_{\mu\mu}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{1}{\omega - E_{\mu} + i\varepsilon} + \frac{A_{\mu\mu}}{(\omega - E_{\mu} + i\varepsilon)^2} + \frac{A_{\mu\mu}^2 + 2\Gamma_{\mu\mu}}{(\omega - E_{\mu} + i\varepsilon)^3} + \dots \right], \quad (4,56)$$

где

$$\Gamma_{\mu} = \sum_{\mathbf{f}_1 s_1} \sum_{\mathbf{f}_2 s_2} |\Gamma_{\mu\mu}(\mathbf{f}_1 s_1; \mathbf{f}_2 s_2)|^2 (2N_{\mathbf{f}_1 s_1} + 1)(2N_{\mathbf{f}_2 s_2} + 1). \quad (4,57)$$

Получившийся ряд легко просуммировать в частном случае, когда

$$\Gamma_{\mu} = A_{\mu\mu}^2. \quad (4,58)$$

В этом случае имеем

$$G_{\mu\mu}(\omega) = \frac{1}{2\pi A_{\mu\mu}} \left[ \frac{A_{\mu\mu}}{\omega - E_{\mu} + i\varepsilon} + \frac{A_{\mu\mu}^2}{(\omega - E_{\mu} + i\varepsilon)^2} + \frac{3A_{\mu\mu}^3}{(\omega - E_{\mu} + i\varepsilon)^3} + \right. \\ \left. + \frac{15A_{\mu\mu}^4}{(\omega - E_{\mu} + i\varepsilon)^4} + \dots \right]. \quad (4,59)$$

Заметим, что если в формуле (4,45) вместо  $x$  положить  $i\sqrt{x/2}$ , то получающийся при этом ряд совпадает по виду с (4,56) при  $x = |\omega - E_\mu|/A_{\mu\mu}$ . Принимая это во внимание, находим, что

$$G_{\mu\mu}(\omega) = \frac{1}{2\pi i A_{\mu\mu}} \sqrt{\frac{2A_{\mu\mu}}{|\omega - E_\mu|}} \int_0^\infty \exp\left\{-\frac{|\omega - E_\mu|}{2A_{\mu\mu}} - t^2\right\} dt \cdot i \sqrt{\frac{|\omega - E_\mu|}{2A_{\mu\mu}}} \quad (4,60)$$

Выделяя мнимую часть этого выражения, мы найдем, что форма кривой поглощения имеет вид, отвечающий правилу Урбаха [12] (см. [13]):

$$\kappa(\omega, f) = \frac{2}{v_{гр}} \sum_\mu |T(jk_\mu)|^2 \frac{1}{4\pi A_{\mu\mu}} \sqrt{\frac{2\pi A_{\mu\mu}}{|\omega - E_\mu|}} e^{-\frac{E_\mu - \omega}{2A_{\mu\mu}}} \quad (4,61)$$

К такому виду кривой поглощения на длинноволновом краю поглощения света локальным центром большого радиуса пришел Тоядзава, выбрав оператор  $\hat{H}_{eL}$  взаимодействия электрона локального центра с фононами в виде

$$\hat{H}_{eL} = a \left[ \sum_{\Gamma} (b_{\Gamma s} e^{i\Gamma r} + b_{\Gamma s}^+ e^{-i\Gamma r}) \right]^2, \quad (4,62)$$

где  $a$  — некоторая константа, т. е. предположив, что электроны в основном взаимодействуют с каким-либо одним оптическим колебанием. Оператор (4,62), как нетрудно видеть, удовлетворяет условию (4,58).

Однако, как отмечает Тоядзава [10], подобная интерпретация правила Урбаха даже в предположении, что условие (4,58) имеет место, наталкивается на серьезные трудности. Действительно, при  $k_0 T \gg \hbar \omega_D$ , представляя величину  $2A_{\mu\mu}$  в виде  $2A_{\mu\mu} = k_0 T / \sigma$ , для  $\sigma$  получаем следующее выражение:

$$\sigma = \frac{1}{4 \sum_{fs} \frac{\Gamma_{\mu\mu}(fs; -fs)}{\hbar \omega_{fs}}}$$

Полагая, что

$$\Gamma_{\mu\mu}(fs; -fs) \sim \mathcal{D}_f \left( \frac{1}{a} \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega_{fs}}} \right)^2,$$

где  $\mathcal{D}_f$  — величина, определяемая выражением (1,13) гл. I,  $M$  — масса молекулы,  $N$  — число элементарных ячеек в кристалле, для  $\sigma$  получаем оценку

$$\sigma \simeq \frac{Ma^2 \omega_D^2}{2\mathcal{D}_f}.$$

Если положить  $M = 3 \cdot 10^5 m_e$ ,  $a = 5 \cdot 10^{-8}$  см,  $\omega_D = 20$  см<sup>-1</sup>,  $\mathcal{D}_f \simeq 10^3$  см<sup>-1</sup>, получим  $\sigma \simeq 30$ .

С другой стороны, известно, что для широкого класса кристаллов, в которых наблюдается правило Урбаха, величина  $\sigma$  обычно не превосходит 2. Поэтому, для того чтобы можно было считать двухфотонные процессы ответственными за правило Урбаха, необходимо предположить, что либо  $\mathcal{D}_f$  по величине на порядок больше, чем предполагалось выше в оценках, либо энергия фононов, ответственных за правило Урбаха, порядка нескольких обратных сантиметров. И то, и другое предположение представляются необоснованными. Поэтому теория, обосновывающая правило Урбаха, несомненно, заслуживает дальнейшего развития, ибо это правило, экспериментально наблюдаемое не только для локальных центров, но и для экситонных полос поглощения (см., например, [13, 14]), выражает, по-видимому, весьма общую черту спектров поглощения света в неметаллических средах.

В связи со сказанным большой интерес представляет недавно опубликованная работа Декстера [23]. Допустим, следуя [23], что функция  $G(\hbar\omega - E_0)$  описывает форму линии поглощения света в окрестности изолированного перехода при отсутствии внешнего электрического поля, а при наложении этого поля имеет место квадратичный штарк-эффект. В этом случае при наличии поля сдвиг уровня  $\Delta = b\mathcal{E}^2$ , где  $\mathcal{E}$  — напряженность электрического поля. Если считать, что это поле имеет флуктуационное происхождение и что вероятность его появления  $W \sim \exp(-a\mathcal{E}^2)$ , где  $a \sim 1/T^*$  (при достаточно высоких температурах среды  $T^* = T$ ), то при учете флуктуационного электрического поля форма кривой поглощения должна быть записана так:

$$\begin{aligned} \kappa(\omega) &\sim \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-a\mathcal{E}^2) G[\hbar\omega - (E_0 - b\mathcal{E}^2)] d\mathcal{E} \sim \\ &\sim \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{a}{b}\Delta\right) G(\hbar\omega - E_0 + \Delta) \frac{d\Delta}{\Delta^{1/2}}. \quad (4,63) \end{aligned}$$

Если при отсутствии или неучете флуктуационного электрического поля линия поглощения достаточно узка, то из (4,63) сразу следует соотношение

$$\kappa(\omega) \sim \exp\left\{\frac{\sigma}{kT^*}(\hbar\omega - E_0)\right\} (E_0 - \hbar\omega)^{-1/2}, \quad \frac{\sigma}{kT^*} \equiv \frac{a}{b}, \quad (4,64)$$

как раз и передающее при  $\hbar\omega \ll E_0$  правило Урбаха. Однако, хотя оценки величин  $a$  и  $b$ , выполненные в [23], приводят для  $\sigma$  к значениям, близким к наблюдаемым экспериментально, остается неясным вопрос о том, почему на длинноволновом краю поглощения основным эффектом взаимодействия электронов и фононов является штарк-эффект.

## ГЛАВА V

# ТЕОРИЯ НЕЛИНЕЙНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ ДЛЯ ЭКСИТОННОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

### § 1. Методы теоретического изучения нелинейных оптических эффектов

Применение квантовых генераторов (лазеров) для изучения конденсированных систем позволило наблюдать целый ряд нелинейных оптических эффектов [1—3]. В частности, нелинейные оптические эффекты наблюдались во многих кристаллах (в том числе и в молекулярных [8, 9]). Поскольку правила отбора, определяющие характер нелинейных оптических эффектов, отличаются от правил отбора, которые имеют место при взаимодействии с кристаллом света малой интенсивности, исследование оптических эффектов дает много ценной дополнительной информации о спектре элементарных возбуждений кристалла и, что особенно существенно, о взаимодействии этих элементарных возбуждений друг с другом.

Сущность нелинейных оптических эффектов можно пояснить следующим образом. Допустим, что кристалл подвергается воздействию двух интенсивных потоков электромагнитного излучения с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$ . Тогда в кристалле, благодаря имеющемуся ангармонизму, возникают потоки излучения с частотами  $2\omega_1$ ,  $2\omega_2$ ,  $\omega_1 \pm \omega_2$  и т. д., т. е. образуются суммарные, разностные и удвоенные частоты\*). Эти процессы называют нелинейными, поскольку они отсутствуют при рассмотрении электромагнитных волн в линейном приближении, т. е. в приближении, которому отвечают линейные уравнения Максвелла.

На языке квазичастиц можно сказать, что в нелинейных оптических процессах принимают участие более чем два поляритона. Так, процессу образования излучения с частотой  $\omega_1 + \omega_2$  отвечает слияние

---

\*) Если один из потоков излучения (например, с частотой  $\omega_1$ ) обладает малой интенсивностью, то также имеют место все указанные выше процессы, за исключением процесса удвоения частоты  $\omega_1$ , который в этих условиях становится маловероятным.

двух поляритонов (частоты  $\omega_1$  и  $\omega_2$ ) с образованием поляритона частоты  $\omega_1 + \omega_2$ . Здесь, как и при образовании поляритонов с частотами  $2\omega_1$ ,  $2\omega_2$ , принимают участие три поляритона. Поэтому эти процессы называют нелинейными процессами третьего порядка. Наряду с этими процессами в кристаллах возможны также нелинейные процессы более высоких порядков. В частности, процессы четвертого порядка наблюдались во многих кристаллах [10—13].

Во всех указанных процессах кристалл выступает, как это подчеркивал еще С. И. Вавилов [7], в качестве преобразователя энергии электромагнитного излучения. В настоящее время это свойство кристаллов широко используется для получения интенсивных потоков излучения с частотами, отличными от частоты лазерного излучения.

Если не ограничиваться только фотонами в среде (т. е. поляритонами), то можно указать целый ряд других оптических процессов, которые идут с участием более чем двух квазичастиц. Так, например, комбинационное рассеяние света в кристалле, о котором шла речь в § 3 предыдущей главы и которое возможно и при слабых интенсивностях падающих потоков излучения, идет с участием двух поляритонов (начального и конечного) и одного или нескольких фононов\*). Пусть, например, в кристалле распространяется поток поляритонов  $\rho$ ,  $\mathbf{k}$ . Тогда, в результате процесса комбинационного рассеяния на фононах, часть поляритонов выбывает из начального потока. Это означает, что комбинационное рассеяние поляритонов на фононах приводит к ослаблению начального потока поляритонов и, следовательно, вносит определенный вклад в неэрмитовую часть тензора диэлектрической проницаемости кристалла  $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  (см. § 3 предыдущей главы), определяющего дисперсию и поляризацию волн в рамках линейной оптики. Наличие же колебаний кристалла приводит в данном случае к тому, что распространение световых волн протекает в среде с переменными параметрами, характер изменения которых определяется, например, температурой и не зависит от интенсивности света.

Отметим, однако, что при больших интенсивностях световых потоков становятся возможными, например, эффекты, связанные с механическими воздействиями поля на кристалл (электрострикция и др.). В этом случае под влиянием поля изменяются параметры среды и в силу этого изменяется также и тензор  $\epsilon_{ij}$ . В результате возникает зависимость тензора  $\epsilon_{ij}$  от интенсивности электромагнитных волн, так что уравнения Максвелла становятся нелинейными. При этом,

---

\*) Оптические колебания в ионных кристаллах при учете запаздывания трансформируются в «колебательные» поляритоны. Поэтому изученное в работе [33] комбинационное рассеяние света на такого рода колебаниях в кристалле GaP есть, как и указано в [33], фактически комбинационное рассеяние света поляритонами. В [33] был восстановлен спектр инфракрасного поляритона на основании зависимости изменения частоты рассеянного света от угла рассеяния.

естественно, становятся возможными процессы взаимодействия нормальных электромагнитных волн друг с другом.

Это взаимодействие можно условно назвать косвенным, поскольку оно всегда связано с участием подсистемы иной природы, например фононной, передающей возмущение от одной световой волны к другой. Вызываемое такого рода косвенным взаимодействием рассеяние световых волн друг на друге называют обычно вынужденным. Ниже процессы вынужденного рассеяния обсуждаться не будут\*).

Колебания кристаллической решетки будем предполагать отсутствующими и при обсуждении нелинейных оптических процессов в экситонной области спектра ограничимся рассмотрением роли ангармонизма, имеющегося в системе экситонов и фотонов. Поскольку при учете запаздывающего взаимодействия вместо экситонов и фотонов возникают новые элементарные возбуждения — поляритоны, речь, очевидно, идет о роли ангармонизма в системе поляритонов.

Теория нелинейных оптических эффектов в кристаллах основана на использовании феноменологических уравнений Максвелла, дополненных нелинейными так называемыми материальными уравнениями. Под последними (в случае, например, немагнитных сред) понимают соотношения, связывающие вектор электрической индукции  $\mathcal{D}(\mathbf{r}, t)$  и вектор напряженности электрического поля  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ . Вообще говоря, эти соотношения являются нелокальными, и нелинейными. Наличие нелокальности в этих соотношениях приводит к необходимости учитывать так называемую пространственную дисперсию тензора диэлектрической проницаемости (см. гл. IV, а также [26]). Наличие же нелинейности приводит к взаимодействию нормальных волн в кристалле друг с другом, т. е. как раз и обуславливает возможность нелинейных оптических эффектов.

Связь между векторами  $\mathcal{D}$  и  $\mathbf{E}$  с точностью, например, до слаженных, квадратичных по полю, для среды, однородной в пространстве и времени, может быть по аналогии с (4,5) гл. III записана в следующем виде:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_i(\mathbf{r}, t) = & \int_{-\infty}^t \int \hat{\epsilon}_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; t - t') E_j(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' dt' + \\ & + \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^t dt'' \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \hat{\epsilon}_{ijkl}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \mathbf{r} - \mathbf{r}''; t - t', t - t'') \times \\ & \times E_j(\mathbf{r}', t') E_l(\mathbf{r}'', t''). \end{aligned}$$

\*) Современное состояние теории процессов вынужденного рассеяния изложено в монографиях Ахманова и Хохлова [1], Файна и Ханина [5], Бломбергера [3] и Климонтовича [4].



Здесь, так же как и в формуле (4,5) гл. III, принят во внимание принцип причинности, в силу которого индукция в момент времени  $t$  определяется только полем в прошлом и настоящем, т. е. в моменты  $t'$ ,  $t'' \leq t$ .

Если перейти к фурье-представлению, то соотношение между векторами  $\mathcal{D}$  и  $\mathbf{E}$  принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_i(\mathbf{k}, \omega) = & \varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) E_j(\omega, \mathbf{k}) + \\ & + \int \varepsilon_{ijl}(\mathbf{k}\omega, \mathbf{k}'\omega', \mathbf{k}''\omega'') E_j(\omega'\mathbf{k}') E_l(\omega''\mathbf{k}'') \delta(\omega - \omega' - \omega'') \times \\ & \times \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{k}'') d\omega' d\omega'' d\mathbf{k}' d\mathbf{k}''. \end{aligned}$$

Здесь  $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  — тензор диэлектрической проницаемости при учете пространственной дисперсии (см. § 4 гл. III), тогда как тензор  $\frac{1}{4\pi} \varepsilon_{ijl}(\mathbf{k}\omega, \mathbf{k}'\omega', \mathbf{k}''\omega'')$  обычно называют тензором нелинейной поляризуемости. Легко убедиться в том, что этот тензор инвариантен относительно перестановки его аргументов  $\mathbf{k}'\omega'$  и  $\mathbf{k}''\omega''$ .

Если в исходное выражение для вектора индукции  $\mathcal{D}$  включить не только квадратичные, но и кубические по  $\mathbf{E}$  слагаемые, то наряду с тензором  $\varepsilon_{ijl}$  в разложении для  $\mathcal{D}(\omega, \mathbf{k})$  возникает также тензор четвертого ранга  $\varepsilon_{ijklm}$  и т. д.

Обычно зависимость тензоров нелинейной поляризуемости от волновых векторов  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}'$ ,  $\mathbf{k}''$  и т. д. пренебрегают. В этом приближении в кристаллах с центром инверсии тензор третьего ранга  $\varepsilon_{ijl}(\omega, \omega', \omega'')$ , как изменяющий свой знак при инверсии, равен нулю и нелинейные процессы с участием трех фотонов отсутствуют.

Не следует, однако, думать, что в кристаллах с центром инверсии вообще отсутствуют нелинейные процессы третьего порядка. В действительности, как это будет показано в § 3, в таких кристаллах нелинейные процессы третьего порядка возможны, однако необходимо, чтобы в этих процессах хотя бы одно из участвующих нормальных колебаний было несветовым (т. е. таким, для которого при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  поперечная часть поляризации обращалась бы в нуль).

Явный вид тензоров нелинейной поляризуемости, как, впрочем, и тензора  $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ , может быть найден лишь в рамках микротемории. Ранее, в гл. IV, уже обсуждались различные методы расчета тензора  $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ . Существенным при этом было то обстоятельство, что при нахождении этого тензора достаточно вычислить поляризуемость кристалла в линейном по напряженности электрического поля приближении. Тензоры нелинейной поляризуемости кристалла могут быть найдены аналогичным образом. При этом, однако, поляризуемость кристалла должна быть вычислена с точностью до более высоких степеней напряженности электрического поля (см. § 4).

Нелинейные оптические эффекты в кристаллах можно также рассмотреть в рамках микротeorии, не прибегая к использованию феноменологических уравнений Максвелла. Такой подход состоит в рассмотрении полного гамильтониана кристалла (заряды + электромагнитное поле) с учетом слагаемых третьего, четвертого и т. д. порядка по бозе-амплитудам экситонов и фотонов включительно. Нелинейные эффекты при таком подходе возникают благодаря наличию ангармонизма в рассматриваемой системе.

В гл. III было показано, что если в гамильтониане кристалла, который соответствует системе фотонов и экситонов, учесть запаздывающее взаимодействие и ограничиться лишь слагаемыми, квадратичными относительно бозе-амплитуд экситонов и поперечных фотонов, то гамильтониан кристалла можно диагонализировать путем перехода к новым бозе-операторам  $\xi_s(\mathbf{k})$  и  $\xi_s^+(\mathbf{k})$  [см. (2,2) гл. III], так что

$$\hat{H}_0 = \sum_{s, \mathbf{k}} \mathcal{E}_s(\mathbf{k}) \xi_s^+(\mathbf{k}) \xi_s(\mathbf{k}), \quad (1,1)$$

где  $\hat{H}_0$  — гамильтониан кристалла [см. (1,2) гл. III], вычисленный в квадратичном приближении, а  $\xi_s(\mathbf{k})$  и  $\xi_s^+(\mathbf{k})$  — бозе-операторы уничтожения и рождения состояний экситонов с учетом запаздывания (поляритонов). В гл. III и IV уже указывалось, что отвечающие им решения для электромагнитного поля удовлетворяют уравнениям Максвелла при учете диэлектрической проницаемости среды и существенно отличаются как от состояний поперечных фотонов в пустоте, так и от состояний кулоновских экситонов.

При рассмотрении нелинейных процессов необходимо учесть ангармонизм в системе нормальных электромагнитных волн в среде, т. е. сохранить в гамильтониане кристалла слагаемые третьего, четвертого и т. д. порядка по  $\xi_s$ ,  $\xi_s^+$ . При изучении нелинейных процессов третьего порядка, рассмотрением которых мы здесь ограничимся\*), достаточно в гамильтониане кристалла учесть кубические по  $\xi_s$ ,  $\xi_s^+$  слагаемые. Поскольку в соответствии с (2,2) гл. III переход от операторов  $B$ ,  $B^+$  и  $a$ ,  $a^+$  к операторам  $\xi$ ,  $\xi^+$  отвечает линейному преобразованию, ясно, что кубические по  $\xi$ ,  $\xi^+$  слагаемые в гамильтониане кристалла могут возникнуть лишь благодаря наличию в этом гамильтониане слагаемых третьего порядка относительно операторов  $B$ ,  $B^+$ ,  $a$ ,  $a^+$ . Выделение этих слагаемых для молекулярных кристаллов, впервые осуществленное Овандером [6], будет проведено в следующем параграфе. Здесь же вне зависимости от типа кристалла укажем лишь общий вид гамильтониана.

\*) Аналогичная теория нелинейных оптических эффектов четвертого порядка была развита Тошичем [21].

С точностью до кубических по  $\xi$  и  $\xi^+$  слагаемых этот гамильтониан имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}^{\text{III}}, \quad (1,2)$$

где оператор  $\hat{H}_0$  уже определен выражением (1,1), тогда как второе слагаемое определяется формулой \*)

$$\hat{H}^{\text{III}} = \sum_{ss's''} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} W(\mathbf{k}s; \mathbf{k}'s'; \mathbf{k} + \mathbf{k}', s'') \xi_s(\mathbf{k}) \xi_{s'}^+(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \times \\ \times [\xi_{s'}(\mathbf{k}') + \xi_{s'}^+(-\mathbf{k}')]. \quad (1,3)$$

В соотношении (1,3) коэффициенты  $W$  обладают свойством симметрии, которое является следствием эрмитовости оператора  $\hat{H}^{\text{III}}$ . Именно,

$$W(\mathbf{k}s; \mathbf{k}'s'; \mathbf{k} + \mathbf{k}', s'') = \overset{*}{W}(\mathbf{k} + \mathbf{k}', s''; -\mathbf{k}'s'; \mathbf{k}s). \quad (1,4)$$

Знание коэффициентов  $W$ , определяющих вероятности нелинейных оптических эффектов третьего порядка в безграничном кристалле (см. § 3), позволяет решить главную задачу микротeorии оптических нелинейных эффектов — вычислить тензор нелинейной поляризуемости кристалла, знание которого необходимо при использовании феноменологических уравнений Максвелла. Соответствующий расчет этого тензора приведен в § 4\*\*).

## § 2. Оператор энергии кубического ангармонизма в молекулярных кристаллах

В кулоновской калибровке векторного потенциала полный гамильтониан кристалла имеет вид (1,2) гл. III. Поскольку оператор  $\hat{H}_2$  определяется выражением, квадратичным относительно амплитуд поля, вклад в оператор ангармонизма может внести только оператор экситонной подсистемы, а также оператор взаимодействия экситонов и поперечных фотонов. При неучете колебаний решетки первый из указанных выше операторов определяется выражением (1,13) гл. II. Ранее, в гл. II, при рассмотрении этого оператора принимались во внимание лишь слагаемые, квадратичные относительно бозе-амплитуд  $B_{nf}$  и  $B_{nf}^+$ . Кубические по  $B_{nf}$  и  $B_{nf}^+$  слагаемые в гамильтониане можно выделить, если в операторе [см. (1,13) гл. II]

$$\frac{1}{2} \sum_{ff'gg'mn} b_{nf}^+ b_{mg}^+ b_{mg} b_{nf} \langle f'g' | \hat{V}_{nm} | fg \rangle$$

\*) В выражении для оператора  $\hat{H}^{\text{III}}$  опущены кубические по  $\xi$ ,  $\xi^+$  слагаемые вида  $\xi\xi\xi$  и  $\xi^+\xi^+\xi^+$ . Эти слагаемые дают по сравнению с (1,3) лишь малые поправки к величине вероятности нелинейных процессов третьего порядка.

\*\*) О нелинейной поляризуемости примесных кристаллов см. в работе [35].

сохранить слагаемые, пропорциональные таким матричным элементам  $\langle f'g' | \hat{V}_{nm} | fg \rangle$ , в которых только один из индексов  $f'$ ,  $g'$ ,  $f$ ,  $g$  равен нулю (т. е. отвечает основному состоянию молекулы). Искомую часть оператора ангармонизма (речь идет, очевидно, об ангармонизме в кулоновской подсистеме, т. е. подсистеме экситонов без учета запаздывания) обозначим через  $\hat{H}_1^{III}$ . После перехода в  $\hat{H}_1^{III}$  к бозе-операторам (см. § 2 гл. II) находим

$$\begin{aligned} \hat{H}_1^{III} = & \frac{1}{2} \sum_{ff'gmn} \{ B_{nf}^+ B_{mg} B_{nf} \langle f'0 | \hat{V}_{nm} | fg \rangle + \\ & + B_{nf}^+ B_{mg}^+ B_{nf} \langle f'g | \hat{V}_{nm} | f0 \rangle + B_{mf}^+ B_{mf'} B_{ng} \langle 0f | \hat{V}_{nm} | gf \rangle + \\ & + B_{ng}^+ B_{mf}^+ B_{mf'} \langle 0f' | \hat{V}_{nm} | gf \rangle \}. \end{aligned}$$

Матричные элементы  $\langle 0f | \hat{V}_{nm} | gf' \rangle$  в этом выражении предполагаем вещественными.

Поскольку, в соответствии с (1,12) гл. II, матричные элементы  $\langle f'g' | \hat{V}_{nm} | fg \rangle$ , кроме того, инвариантны относительно одновременной замены  $f' \rightleftharpoons g'$  и  $f \rightleftharpoons g$ , а также поскольку  $\hat{V}_{nm} = \hat{V}_{mn}$ , оператор  $\hat{H}_1^{III}$  можно представить в более компактном виде:

$$\hat{H}_1^{III} = \sum'_{ff'gmn} \langle f'0 | \hat{V}_{nm} | fg \rangle (B_{nf}^+ B_{nf} B_{mg} + B_{nf}^+ B_{nf'} B_{mg}^+). \quad (2,1)$$

Перейдем теперь к выделению той части оператора кубического ангармонизма, который обусловлен экситон-фотонным взаимодействием. В соответствии с тем, что оператор энергии этого взаимодействия содержит два слагаемых [см. (1,4) гл. III] искомый оператор кубического ангармонизма, связанный с рассматриваемым экситон-фотонным взаимодействием, также можно представить в виде суммы двух слагаемых. Эти слагаемые будем обозначать соответственно через  $\hat{H}_2^{III}$  и  $\hat{H}_3^{III}$ .

Рассмотрим сначала оператор  $\hat{H}_2^{III}$ . С этой целью вернемся к оператору (1,8) гл. III, который определяет экситон-фотонное взаимодействие, линейное относительно оператора векторного потенциала. В гл. III при рассмотрении этого оператора использовалось для  $\hat{\Pi}(\mathbf{k})$  в представлении вторичного квантования выражение (6,5) гл. II, в котором не были учтены квадратичные по бозе-амплитудам слагаемые. Для учета ангармонизма выражение для  $\hat{\Pi}(\mathbf{k})$  следует уточнить. Используя (1,9) гл. III и (1,11) гл. II, находим

$$\hat{\Pi}(\mathbf{k}) = \sum_{n, f, g} e^{i\mathbf{k}n} \langle g | \hat{\varphi}_n(\mathbf{k}) | f \rangle b_{ng}^+ b_{nf}, \quad (2,2)$$

где

$$\hat{\Phi}_n(\mathbf{k}) = \sum_{\nu}^{(n)} \frac{e_{\nu}}{m_{\nu}} \hat{\mathbf{j}}_{\nu}^{(n)} (1 + i\mathbf{k}\hat{\rho}'_{\nu, n}). \quad (2,3)$$

Если  $g \neq 0$  и  $f \neq 0$ , то, в соответствии с (2,6) и (2,9) гл. II,

$$b_{ng}^{+} b_{nf} \simeq b_{ng}^{+} b_{n0} b_{nf}^{+} = B_{ng}^{+} B_{nf}.$$

Таким образом, квадратичные по бозе-амплитудам  $B$  и  $B^{+}$  слагаемые в операторе (2,2) возникают, если в (2,2) сохранить матричные элементы с  $g, f \neq 0$ . Следовательно, для оператора  $\hat{H}_2^{\text{III}}$  получаем следующее выражение:

$$\hat{H}_2^{\text{III}} = - \sum_{\substack{\mathbf{k}, j, n \\ f \neq 0, g \neq 0}} \left( \frac{2\pi\hbar}{Vkc} \right)^{1/2} [1_{\mathbf{k}j} \langle g | \hat{\Phi}_n(\mathbf{k}) | f \rangle e^{i\mathbf{k}n} a_{\mathbf{k}j} B_{ng}^{+} B_{nf} + \text{эрм. сопр.}] \quad (2,4)$$

Вид оператора  $\hat{H}_3^{\text{III}}$  также легко может быть установлен, если выражение для векторного потенциала [см. (1,7) гл. III] подставить во второе слагаемое в формуле для оператора экситон-фотонного взаимодействия (1,4) гл. III. Если при этом использовать обозначение

$$\hat{\Psi}(\mathbf{k}) = \sum_n e^{i\mathbf{k}n} \left( \sum_{\nu} \frac{e_{\nu}^2}{m_{\nu}} \rho'_{\nu, n} \right),$$

оператор  $\hat{H}_3^{\text{III}}$  может быть представлен в следующем виде:

$$\hat{H}_3^{\text{III}} = i \frac{\pi\hbar}{V} \sum_{\mathbf{k}j, \mathbf{k}'j'} \frac{(1_{\mathbf{k}j} 1_{\mathbf{k}'j'})}{Vkk'} (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \hat{\Psi}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \times \\ \times (a_{\mathbf{k}j} a_{-\mathbf{k}'j'} + a_{\mathbf{k}'j'}^{+} a_{\mathbf{k}j}) + \text{эрм. сопр.} \quad (2,5)$$

В представлении вторичного квантования для оператора  $\hat{\Psi}(\mathbf{k})$  в соответствии с формулой (1,11) гл. II имеем

$$\hat{\Psi}(\mathbf{k}) = \sum_{n, f, g} e^{i\mathbf{k}n} \langle g | \left( \sum_{\nu} \frac{e_{\nu}^2}{m_{\nu}} \rho'_{\nu, n} \right) | f \rangle b_{ng}^{+} b_{nf}. \quad (2,6)$$

Поскольку, однако, нас сейчас интересует оператор кубического ангармонизма, в сумме (2,6) достаточно учесть лишь слагаемые, линейные относительно бозе-операторов  $B_{ng}, B_{nf}$  и т. д. В этом приближении

$$\hat{\Psi}(\mathbf{k}) = \sum_{n, f} e^{i\mathbf{k}n} \langle 0 | \left( \sum_{\nu} \frac{e_{\nu}^2}{m_{\nu}} \rho'_{\nu, n} \right) | f \rangle (B_{nf} + B_{nf}^{+}). \quad (2,7)$$

Подставляя теперь (2,7) в (2,5), окончательно находим

$$\begin{aligned} \hat{H}_3^{\text{III}} = & i \frac{\pi \hbar}{V} \sum_{n, \mathbf{k}, j, \mathbf{k}', j', f} \frac{(l_{\mathbf{k}j} l_{\mathbf{k}'j'})}{V' k k'} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{n}} (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \times \\ & \times \left\langle 0 \left| \left( \sum_{\nu} \frac{e_{\nu}^2}{m_{\nu}} \mathbf{p}'_{\nu n} \right) \right| f \right\rangle (a_{\mathbf{k}j} a_{-\mathbf{k}'j'} + a_{\mathbf{k}'j'}^+ a_{\mathbf{k}j}) (B_{nf} + B_{nf}^+) + \\ & + \text{эр. сопр.} \quad (2,8) \end{aligned}$$

В дальнейшем при рассмотрении оператора кубического ангармонизма  $\hat{H}^{\text{III}}$  будем опускать, как и ранее в формуле (1,3), такие слагаемые, которые содержат только операторы уничтожения или только операторы рождения поляритонов.

Вычисления будем вести, ради простоты ограничившись для кулоновских экситонов приближением Гайтлера — Лондона. В этом приближении (см. § 2 гл. II)

$$B_{nf} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \mu(f), f} u_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}r_{n\alpha}} B_{\mu(f)}(\mathbf{k}). \quad (2,9)$$

Подставляя это соотношение в (2,1), (2,4), (2,8), а затем используя формулы перехода от бозе-операторов  $a_{\mathbf{k}j}$ ,  $a_{\mathbf{k}j}^+$ ,  $B_{\mu}(\mathbf{k})$  и  $B_{\mu}^+(\mathbf{k})$  к бозе-операторам  $\xi_s(\mathbf{k})$  и  $\xi_s^+(\mathbf{k})$  [см. (2,2) гл. III], находим для оператора  $\hat{H}^{\text{III}}$  коэффициенты  $W$ , фигурирующие в формуле (1,3). В соответствии с тем, что оператор  $\hat{H}^{\text{III}}$  выше был представлен в виде суммы трех слагаемых  $\hat{H}_{1,2,3}^{\text{III}}$ , коэффициенты  $W$  также удобно представить в виде суммы

$$W = W_1 + W_2 + W_3. \quad (2,10)$$

Здесь величина  $W_1$ , обусловленная наличием ангармонизма в системе кулоновских экситонов, определяется выражением

$$\begin{aligned} W_1(\mathbf{k}s; \mathbf{k}'s'; \mathbf{k} + \mathbf{k}', s'') = & \sum_{\substack{ff', g\mu(f) \\ \mu(f')\mu(g)}} T_{\mu(f')\mu(f)\mu(g)}^{(1)}(\mathbf{k} + \mathbf{k}', \mathbf{k}') \times \\ & \times \left[ \hat{u}_{\mathbf{k}+\mathbf{k}', \mu(f')}^*(s'') u_{\mathbf{k}'\mu(f)}(s') u_{\mathbf{k}\mu(g)}(s) + \right. \\ & + \hat{v}_{-\mathbf{k}-\mathbf{k}', \mu(f')}^*(s'') v_{-\mathbf{k}'\mu(f)}(s') v_{-\mathbf{k}\mu(g)}(s) \left. + \right. \\ & + T_{\mu(f')\mu(f)\mu(g)}^{(1)}(-\mathbf{k}, \mathbf{k}', -\mathbf{k}-\mathbf{k}') [v_{\mathbf{k}\mu(f')}(s) u_{\mathbf{k}'\mu(f)}(s') \hat{v}_{\mathbf{k}+\mathbf{k}', \mu(g)}^*(s'') + \\ & + u_{\mathbf{k}\mu(f')}(s) v_{\mathbf{k}'\mu(f)}(s') \hat{u}_{\mathbf{k}+\mathbf{k}', \mu(g)}^*(s'')] + \\ & + T_{\mu(f')\mu(f)\mu(g)}^{(1)}(-\mathbf{k}, -\mathbf{k}-\mathbf{k}', \mathbf{k}') [v_{\mathbf{k}\mu(f')}(s) \hat{v}_{\mathbf{k}+\mathbf{k}', \mu(f)}^*(s'') u_{\mathbf{k}'\mu(g)}(s') + \\ & \left. + u_{\mathbf{k}\mu(f')}(s) \hat{u}_{\mathbf{k}+\mathbf{k}', \mu(f)}^*(s'') v_{\mathbf{k}'\mu(g)}(s') \right], \quad (2,11) \end{aligned}$$

где

$$T_{\mu(f)\mu(f')\mu(g)}^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k} - \mathbf{k}') = \\ = \sum_{\alpha\beta\eta} e^{i\mathbf{k}\eta} \langle 0f | \hat{V}_{0\alpha, \eta\beta} | f'g \rangle \hat{u}_{\alpha\mu(f)}^*(\mathbf{k}) u_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{k}') u_{\beta\mu(g)}(\mathbf{k} - \mathbf{k}'). \quad (2,11a)$$

Величинам  $W_2$  и  $W_3$  отвечают члены кубического ангармонизма, содержащиеся в полном гамильтониане кристалла и возникающие за счет оператора взаимодействия экситонов и поперечных фотонов. В частности, оператору  $W_2$  отвечают члены ангармонизма, линейные относительно оператора векторного потенциала поля поперечных фотонов. Величина  $W_2$  определяется следующим выражением:

$$W_2(\mathbf{k}s; \mathbf{k}'s'; \mathbf{k} + \mathbf{k}', s'') = \sum_{jfg\mu(f)\mu(g)} \{ T_{j\mu(g)\mu(f)}^{(2)}(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{k}', \mathbf{k}') \times \\ \times [u_{\mathbf{k}j}(s) u_{\mathbf{k}+\mathbf{k}', \mu(g)}^*(s'') u_{\mathbf{k}'\mu(f)}(s') + v_{\mathbf{k}j}(s) v_{\mathbf{k}+\mathbf{k}', \mu(g)}^*(s'') v_{\mathbf{k}'\mu(f)}^*(s')] + \\ + T_{j\mu(g)\mu(f)}^{(2)}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}', -\mathbf{k} - \mathbf{k}') [u_{\mathbf{k}j}(s) v_{\mathbf{k}'\mu(g)}(s') v_{\mathbf{k}+\mathbf{k}', \mu(f)}^*(s'') + \\ + v_{\mathbf{k}j}(s) u_{\mathbf{k}'\mu(g)}(s') u_{-\mathbf{k}-\mathbf{k}', \mu(f)}^*(s'')] + \\ + T_{j\mu(g)\mu(f)}^{(2)}(-\mathbf{k} - \mathbf{k}', -\mathbf{k}, \mathbf{k}') [v_{\mathbf{k}+\mathbf{k}', j}^*(s'') v_{\mathbf{k}\mu(g)}(s) u_{\mathbf{k}'\mu(f)}(s') + \\ + u_{\mathbf{k}+\mathbf{k}', j}^*(s'') u_{\mathbf{k}\mu(g)}(s) v_{\mathbf{k}'\mu(f)}(s')] \}, \quad (2,12)$$

где

$$T_{j\mu(g)\mu(f)}^{(2)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}' - \mathbf{k}) = \\ = \left( \frac{2\pi\hbar}{\kappa cV} \right)^{1/2} \sum_{\alpha} \langle g | \hat{\Phi}_{\alpha}(\mathbf{k}) | f \rangle l_{\mathbf{k}j} u_{\alpha\mu(g)}(\mathbf{k}') u_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) = \\ = T_{j\mu(g)\mu(f)}^{(2)}(-\mathbf{k}, -\mathbf{k}', \mathbf{k} - \mathbf{k}'). \quad (2,12a)$$

Величину  $W_3$  приводить не будем, поскольку она существенна лишь при рассмотрении комбинационного рассеяния рентгеновских лучей в кристаллах с образованием экситонов [14]. В оптическом же диапазоне спектра эта величина в большинстве случаев по сравнению с  $W_1$  и  $W_2$  мала.

Малость величины  $W_3$  для того случая, когда волны  $\mathbf{k}s$ ,  $\mathbf{k}'s'$  и  $\mathbf{k} + \mathbf{k}'$ ,  $s''$  лежат в оптическом диапазоне, обусловлена тем, что фигурирующие под знаком суммы (2,8) слагаемые пропорциональны изменению волнового вектора волны. Это обстоятельство приводит к появлению в  $W_3$  малого параметра  $|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|a$ , где  $a$  — размер

элементарной ячейки, так что в оптическом диапазоне спектра

$$|\mathbf{k} - \mathbf{k}'| a \sim \frac{a}{\lambda} \sim 10^{-3}.$$

В то же время в рентгеновской области возможно

$$|\mathbf{k} - \mathbf{k}'| a \sim 1.$$

В той области частот, где  $\mathcal{E}_s \gg E_\mu(\mathbf{k})$  для всех  $s$  и где  $\mathcal{E}_s \simeq \hbar kc$ , как это видно из (2,3) и (2,4) гл. III, коэффициенты  $v_{\mathbf{k}\mu} \simeq u_{\mathbf{k}\mu}$  малы ( $u_{\mathbf{k}\mu} \simeq v_{\mathbf{k}\mu} \sim T(j\mathbf{k}\mu)/\mathcal{E}_s \ll 1$ ), тогда как  $u_{\mathbf{k}j} \simeq 1$ ,  $|v_{\mathbf{k}j}| \ll 1$ . Поэтому в рентгеновской области спектра имеет место обратная ситуация. Именно, величины  $W_1$  и  $W_2$  [см. (2,11), (2,12)] здесь малы по сравнению с  $W_3$ .

Весьма громоздкие выражения для  $W_1$  и  $W_2$  упрощаются, если энергия хотя бы одной из волн  $\mathbf{k}s$ ,  $\mathbf{k}'s'$  или  $\mathbf{k} + \mathbf{k}'$ ,  $s''$  близка к энергии кулоновского экситона. Действительно, пусть, например, энергия  $\mathcal{E}_s(\mathbf{k})$  близка к энергии экситона  $E_{\mu(f)}(\mathbf{k})$ . В этом случае, как видно из соотношений (2,4) гл. III, величина  $|v_{\mathbf{k}\mu(f)}(s)|$  мала по сравнению с  $|u_{\mathbf{k}\mu(f)}(s)|$ , тогда как отношение

$$\frac{v_{\mathbf{k}j}(s)}{u_{\mathbf{k}j}(s)} = \frac{n-1}{n+1} \sim 1, \quad (2,13)$$

где  $n \equiv \hbar kc/\mathcal{E}_s(\mathbf{k})$  — коэффициент преломления волны  $\mathbf{k}s$ . Что же касается коэффициентов  $u_{\mathbf{k}\mu}(s)$ ,  $v_{\mathbf{k}\mu}(s)$ ,  $\mu \neq \mu(f)$ , то в рассматриваемом случае они также малы по сравнению с  $u_{\mathbf{k}\mu(f)}(s)$ . Поэтому в выражениях для  $W_1$  и  $W_2$  в этом случае достаточно сохранить лишь слагаемые, содержащие множитель  $u_{\mathbf{k}\mu(f)}(s)$ .

Выражения  $W_1$  и  $W_2$  еще более упрощаются, если наряду с  $\mathcal{E}_s(\mathbf{k}) \simeq E_{\mu(f)}(\mathbf{k})$  энергия  $\mathcal{E}_{s'}(\mathbf{k}')$  также близка к энергии какого-либо кулоновского экситона  $E_{\mu(g)}(\mathbf{k})$ .

Выше при получении выражения для  $W$  в качестве состояний нулевого приближения были использованы реальные нормальные волны в среде, которые, как это было показано в гл. III, возникают при учете «смешивания» кулоновских экситонов и поперечных фотонов. Если этим «смешиванием» пренебречь, то приближенно вместо формул (2,11), (2,12) можно получить результаты работы Лудона [27], в которой при вычислении вероятностей нелинейных оптических процессов в качестве состояний нулевого приближения использовались кулоновские экситоны и поперечные фотоны, а все взаимодействие между ними рассматривалось как слабое возмущение.

Пренебрежение «смешиванием» означает, что величины  $v_{\mathbf{k}\mu}(s)$  и  $v_{\mathbf{k}j}(s)$ , фигурирующие в (2,2) гл. III, следует положить равными



нулю. Кроме того, поскольку взаимодействие между фотонами и экситонами предполагается слабым, новые состояния  $s$ , по которым ведется в (2,2) суммирование, должны слабо отличаться либо от состояний поперечных фотонов (в этом случае  $u_{kj}(s) \simeq 1$ , тогда как  $|u_{k\mu}(s)| \ll 1$ ), либо от состояний кулоновских экситонов (в этом случае, наоборот,  $u_{k\mu}(s) \simeq 1$ ,  $|u_{kj}(s)| \ll 1$ ).

Если, например, состояние  $s$  слабо отличается от состояния поперечного фотона, то, как это следует из первого уравнения системы (2,3) гл. III,

$$u_{k\mu}(s) = \frac{1}{\mathcal{E}_s - E_\mu(k)} \sum_{j=1,2} T(j, k\mu) u_{kj}(s). \quad (2,14)$$

Малость величины  $|u_{k\mu}(s)|$  означает, что рассматриваемое приближение, строго говоря, имеет смысл обсуждать лишь в такой области частот  $\omega = \mathcal{E}_s/h$ , где отношение  $T(j, k\mu)/(\mathcal{E}_s - E_\mu(k))$  по модулю мало для всех  $\rho$ ,  $j$  и  $k$ . Следовательно, речь может идти лишь о частотах  $\omega$ , достаточно удаленных от резонансных частот.

Рассмотрим в рамках сделанных допущений величину  $W$  применительно к процессу слияния световой волны  $s$  поляризации  $j$  и световой волны  $s'$  поляризации  $j'$  с образованием новой световой волны  $s''$  поляризации  $j''$  суммарной энергии. В этом случае для  $s = s$ ,  $s'$ ,  $s''$  величины  $u_{k\mu}(s)$  малы [см. (2,14)], тогда как  $u_{kj_1}(s) \simeq 1$  для  $j_1 = j$  и  $u_{kj_1}(s) = 0$  для  $j_1 \neq j$  и т. д. Величина  $W_1$  [см. (2,11)] оказывается при этом величиной третьего порядка малости, и ею можно пренебречь. Что же касается величины  $W_2$  [см. (2,12)], то она оказывается величиной второго порядка малости и вносит основной вклад в  $W$ .

Используя (2,12), (2,13) и (2,14), находим, что в рассматриваемом приближении

$$\begin{aligned} W(k s; k' s'; k + k', s'') &= W_2(k s; k' s'; k + k', s'') = \\ &= \sum_{\mu\mu'} \frac{T_{j\mu\mu'}^{(2)}(k, k + k', k') T(j', k\mu) \tilde{T}(j'', k + k', \mu)}{(\mathcal{E}_{s'} - E_\mu(k')) (\mathcal{E}_{s''} - E_{\mu'}(k + k'))} + \\ &+ \left( \text{слагаемое, отличающееся от выписанного} \right), \quad (2,15) \end{aligned}$$

что как раз и отвечает результатам, полученным в уже цитированной работе [27].

Аналогично можно рассмотреть процесс слияния двух световых волн  $s j k$  и  $s' j' k'$  с образованием кулоновского экситона  $s'' \equiv (\mu, k + k')$  суммарной энергии, который при однофотонном поглощении не может быть возбужден светом из основного состояния кристалла в дипольном

приближении \*). В этом случае

$$\begin{aligned} |u_{\mathbf{k}+\mathbf{k}', \mu_1}(s'')| &\simeq 1 && \text{при } \mu_1 = \mu, \\ |u_{\mathbf{k}+\mathbf{k}', \mu_1}(s'')| &\ll 1 && \text{при } \mu_1 \neq \mu, \end{aligned}$$

так что

$$\begin{aligned} W(\mathbf{k}s; \mathbf{k}'s'; \mathbf{k}+\mathbf{k}', s'') &\simeq W_2(\mathbf{k}s; \mathbf{k}'s'; \mathbf{k}+\mathbf{k}', s'') = \\ = \sum_{\mu'} &\left[ \frac{T_{j\mu', \mu}^{(2)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{k}', \mathbf{k}') T(j', \mathbf{k}'\mu')}{\varepsilon_{s'} - E_{\mu'}(\mathbf{k}')} + \frac{T_{j\mu', \mu}^{(2)}(\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{k}', \mathbf{k}) T(j, \mathbf{k}\mu')}{\varepsilon_s - E_{\mu'}(\mathbf{k})} \right]. \end{aligned} \quad (2,16)$$

Приближенные формулы (2,15) и (2,16) в соответствии с их выводом применимы лишь в той области частот, где величины  $|v_{\mathbf{k}\mu}|$  и  $|v_{\mathbf{k}j}|$  малы по сравнению с  $|u_{\mathbf{k}\mu}|$  и  $|u_{\mathbf{k}j}|$  соответственно. Последнее действительно имеет место, как это видно из (2,4) и (2,13), если коэффициент преломления света в кристалле близок к единице, так что

$$\frac{(n-1)}{(n+1)} \ll 1,$$

и, кроме того, если для всех экситонных зон  $\mu$

$$\left| \frac{\varepsilon_\rho - E_\mu}{\varepsilon_\rho + E_\mu} \right| \ll 1.$$

В кристаллах, где указанные неравенства выполняются плохо, использование формул (2,15), (2,16) даже для области прозрачности приводит в выражении для вероятности рассматриваемых процессов к заниженному в два-три раза результату. Эта погрешность резко возрастает в кристаллах с большой диэлектрической проницаемостью (см. в этой связи работу Тошича [25]). Однако особенно большое отличие формул (2,11), (2,12) от формул (2,15), (2,16) возникает в том случае, когда частота хотя бы одной из световых волн, например  $(\mathbf{k}, \rho, j)$  с частотой  $\omega = \mathcal{E}_\rho/\hbar$ , оказывается близкой к частоте дипольно-разрешенного экситонного перехода  $\mu\mathbf{k}$ . В этом случае вероятности нелинейных процессов (2,15), (2,16) при  $\mathcal{E}_\rho(\mathbf{k}) \rightarrow E_\mu(\mathbf{k})$  (как, впрочем, и приближенное значение для вероятности комбинационного рассеяния света; см. формулу (3,15) гл. IV) обращаются в бесконечность, тогда как эти же величины при использовании формул (2,11) и (2,12) остаются конечными. При этом в окрестности резонанса \*\*)

$$|W|^2 \simeq \frac{C}{[E_\mu(\mathbf{k}) - \varepsilon_\rho]^2 + B^2(\mathbf{k}, j, \mu)}, \quad (2,17)$$

\*) Экспериментально такие процессы наблюдались в работах [31, 32]. Вторая из них посвящена двухфотонному поглощению в антрацене.

\*\*) Вывод этого соотношения см. ниже, § 3.

где

$$B(\mathbf{k}, j, \mu) = \left| \frac{2\pi N}{V \mathcal{E}_\rho} \right|^{1/2} E_\mu(\mathbf{k}) |P(\mathbf{k}, \mu) I_{\mathbf{k}j}|,$$

$C$  — множитель, содержащий лишь величины, слабо зависящие от  $\omega$ . Величина  $|W|^2$  остается конечной в резонансе при  $\mathcal{E}_\rho = E_\mu$ . Существенным при этом является то обстоятельство, что ширина этого резонанса, определяемая величиной  $B(\mathbf{k}, j, \mu)$ , например, в кубических кристаллах равна величине расщепления энергий продольных и поперечных экситонов (см. гл. III) и может быть значительно больше ширины линии экситонного поглощения. Такая зависимость  $|W|^2$  от  $\omega$ , а также эффект длинноволнового экситонного поглощения (см. § 3 гл. IV) обусловлены одной и той же причиной — отличием закона дисперсии нормальных волн в кристалле от законов дисперсии более приближенных образов — экситонов и фотонов в пустоте. Оба эти эффекта исчезают в окрестности экситонных линий с малой силой осциллятора, если только величина  $B(\mathbf{k}, j, \mu)$  оказывается малой по сравнению с шириной линии поглощения, которая в этом случае определяет также и ширину резонанса нелинейных оптических процессов.

### § 3. Вероятности нелинейных оптических процессов третьего порядка. Правила отбора. Роль конечности размеров кристалла

Как уже указывалось в § 1, нелинейными оптическими процессами третьего порядка являются процесс слияния двух фотонов и процесс распада фотона в среде на два.

Предположим, что в кристалле в начальном состоянии распространяются две нормальные электромагнитные волны  $\mathbf{k}s$  и  $\mathbf{k}'s'$ . В соответствии с (1,3) вероятность их слияния, отнесенная к единице времени, равна в первом приближении величине

$$\omega(\mathbf{k}s, \mathbf{k}'s') = \frac{4\pi}{\hbar} \sum_{s''} |W(\mathbf{k}s; \mathbf{k}'s'; \mathbf{k} + \mathbf{k}', s'')|^2 n_s(\mathbf{k}) n_{s'}(\mathbf{k}') \times \\ \times [1 + n_{s''}(\mathbf{k} + \mathbf{k}')] \delta[\mathcal{E}_s(\mathbf{k}) + \mathcal{E}_{s'}(\mathbf{k}') - \mathcal{E}_{s''}(\mathbf{k} + \mathbf{k}')]. \quad (3,1)$$

Аналогично вероятность распада фотона  $\mathbf{k}s$  на два определяется выражением

$$\omega(\mathbf{k}s) = \frac{4\pi}{\hbar} \sum_{s''s'''} |W(\mathbf{k}s, -\mathbf{k}'s', \mathbf{k} - \mathbf{k}', s'')|^2 n_s(\mathbf{k}) [1 + n_{s'}(\mathbf{k}')] \times \\ \times [1 + n_{s''}(\mathbf{k} - \mathbf{k}')] \delta[\mathcal{E}_s(\mathbf{k}) - \mathcal{E}_{s'}(\mathbf{k}') - \mathcal{E}_{s''}(\mathbf{k} - \mathbf{k}')]. \quad (3,2)$$

В формулах (3,1) и (3,2)  $n_s(\mathbf{k})$ ,  $n_{s'}(\mathbf{k}')$ , ... — числа заполнения поляритонных состояний, определяющие исходное состояние кристалла.

Если в кристалле распространяется излучение лазера, то по крайней мере некоторые из чисел заполнения  $n_s(\mathbf{k})$ ,  $n_{s'}(\mathbf{k}')$ ,  $n_{s''}(\mathbf{k}'')$  аномально велики. Только в этом случае вероятности (3,1), (3,2) становятся значительными.

Наряду с процессами, которым отвечают вероятности (3,1) и (3,2), возможны также процессы им обратные. В дальнейшем, однако, эти процессы приниматься во внимание не будут. Такое приближение оправдано, если в кристалле интенсивность вновь образующегося излучения мала по сравнению с интенсивностью излучения, падающего на кристалл.

Отметим, что везде в предыдущих рассуждениях кристалл предполагался бесконечным. Это допущение обеспечивало точное сохранение квазиимпульса, так что квазиимпульс конечного состояния полностью определялся заданием квазиимпульса в состоянии начальном.

В теории нелинейных оптических процессов такая идеализация не всегда оказывается оправданной, поскольку не всегда при заданном квазиимпульсе начального состояния имеются такие ветви частот нормальных волн, образующихся в результате нелинейного оптического процесса, для которых одновременно выполняется также и закон сохранения энергии [см. (3,1) и (3,2)]. Если же учесть конечность кристалла, то волновые векторы нормальных волн уже не определяются условиями цикличности, заданными на поверхности кристалла (см. гл. I). В этих условиях сумма

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{n} \cdot (\mathbf{k} \pm \mathbf{k}')}$$

уже не равна символу Кронекера  $\delta_{\mathbf{k}, \mp \mathbf{k}'}$ , что ранее предполагалось, и волновой вектор в конечном состоянии перестает быть точно определенным. В этом случае вместо (3,1) и (3,2) имеем

$$\begin{aligned} \omega(\mathbf{k}s, \mathbf{k}'s') = & \frac{4\pi}{\hbar} \sum_{s''\mathbf{k}''} |W(\mathbf{k}s, \mathbf{k}'s', \mathbf{k}''s'')|^2 n_s(\mathbf{k}) [1 + n_{s'}(\mathbf{k}')] [1 + n_{s''}(\mathbf{k}'')] \times \\ & \times \delta[\mathcal{E}_s(\mathbf{k}) + \mathcal{E}_{s'}(\mathbf{k}') - \mathcal{E}_{s''}(\mathbf{k}'')] f(\mathbf{k} + \mathbf{k}' - \mathbf{k}''), \end{aligned} \quad (3,1a)$$

$$\begin{aligned} \omega(\mathbf{k}, s) = & \frac{4\pi}{\hbar} \sum_{s'\mathbf{k}'} |W(\mathbf{k}s, -\mathbf{k}'s', \mathbf{k}''s'')|^2 n_s(\mathbf{k}) [1 + n_{s'}(\mathbf{k}')] \times \\ & \times [1 + n_{s''}(\mathbf{k}'')] \delta[\mathcal{E}_s(\mathbf{k}) - \mathcal{E}_{s'}(\mathbf{k}') - \mathcal{E}_{s''}(\mathbf{k}'')] f(\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{k}''), \end{aligned} \quad (3,2a)$$

где

$$f(\mathbf{k}) = \left| \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} \right|^2. \quad (3,3)$$

Если кристалл имеет форму плоскопараллельной пластинки, то для малых  $\mathbf{k}$  (а именно  $|\mathbf{k}| \ll \frac{1}{a}$ ) в (3,3) от суммы можно перейти

к интегралу. Если при этом ось  $z$  направить вдоль нормали к пластинке, то \*)

$$f(\mathbf{k}) = 4\delta_{0k_x}\delta_{0k_y} \frac{\sin^2 \frac{k_z L}{2}}{k_z^2 L^2}, \quad (3.4)$$

где  $L$  — толщина пластинки. Следовательно, для плоскопараллельной пластинки вероятность нелинейного процесса осциллирует в зависимости от ее толщины. Разумеется, этот результат может быть элементарно получен и при использовании макроскопических уравнений Максвелла (см., например, [3], гл. IV). Эта осциллирующая зависимость для многих кристаллов наблюдалась экспериментально. В частности, при исследовании процесса удвоения частоты эта зависимость была изучена в работах [15] и др.

Рассмотрим теперь правила отбора, которые определяют интенсивность нелинейных процессов и которые связаны не с размерами кристалла, а с его симметрией относительно поворотов и отражений.

Хотя величины  $W$ , фигурирующие в формулах (3,1), (3,2) и определяющие интенсивности нелинейных процессов, зависят от значений волновых векторов  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}'$  и т. д., зависимость эта, вообще говоря, является слабой. Поэтому в первом приближении ею можно пренебречь и при рассмотрении матричных элементов  $W(\mathbf{k}s, \mathbf{k}'s', \mathbf{k}''s'')$  положить  $\mathbf{k} = \mathbf{k}' = \mathbf{k}'' = 0$ . В этом приближении матричный элемент  $W(0s, 0s', 0s'')$  зависит только от таких величин, которые определяются дипольным взаимодействием молекул кристалла друг с другом, а также дипольным взаимодействием молекул с полем излучения\*\*). Ясно, что ими могут быть только различные матричные элементы оператора дипольного момента. Это обстоятельство упрощает анализ правил отбора.

Ниже мы остановимся на этом вопросе более подробно и прежде всего рассмотрим кристаллы типа кристалла антрацена, состоящие из центрально-симметричных молекул. В таких кристаллах величины  $W(0s, 0s', 0s'')$  обращаются в нуль, если в суммах по  $f$ ,  $f'$ ,  $g$  в (2,11) и (2,12) принять во внимание только одно из возбужденных состояний молекулы (например, состояние  $f = f' = g \equiv f$ ). Это состояние, как, впрочем, и все остальные, может быть для молекул с центром инверсии либо четным, либо, как и векторы дипольного момента или импульса, нечетным относительно операции инверсии

\*) Соотношение (3,4) справедливо, если вектор  $\mathbf{k}$  является вещественным (т. е. при отсутствии или достаточной малости затухания). Обратная ситуация обсуждается ниже.

\*\*\*) Оценка вклада высших мультиполей в двухфотонные процессы проведена в работе [29]. В ней показано, что по крайней мере в антрацене их роль ничтожна и не может объяснить наблюдаемый экспериментально выход двухфотонных процессов.

координат. Поскольку оператор дипольного взаимодействия между молекулами инвариантен относительно инверсии, а вектор  $\varphi_{\alpha}(0)$  меняет при инверсии знак, имеют место соотношения

$$\langle 0f | \hat{V}_{0n} | ff \rangle = 0, \quad \langle f | \hat{\varphi}_{\alpha}(0) | f \rangle = 0,$$

которые, если принять во внимание (2,11) и (2,12), доказывают ранее сделанное утверждение. Совершенно аналогичным образом можно показать, что величины  $W_1$  и  $W_2$  обращаются в нуль, если в суммах (2,11) и (2,12) принять во внимание только такие состояния молекулы  $f$ ,  $f'$ ,  $g$ , переход в которые из ее основного состояния разрешен в дипольном приближении. Действительно, волновые функции этих состояний меняют при инверсии знак и для них также

$$\langle 0f' | \hat{V}_{0n} | fg \rangle = 0, \quad \langle g | \hat{\varphi}_{\alpha}(0) | f \rangle = 0. \quad (3,5)$$

Таким образом, в кристаллах, состоящих из центрально-симметричных молекул, при вычислении вероятностей нелинейных оптических процессов третьего порядка необходимо принимать во внимание также молекулярные состояния, в которые переход из основного состояния под влиянием света в дипольном приближении запрещен (для них  $\langle 0 | \mathbf{p}_{\alpha} | f \rangle = 0$ ). Если в каждом из матричных элементов (3,5) только одно из молекулярных состояний является дипольно-запрещенным, эти матричные элементы уже могут быть отличными от нуля.

В дипольном приближении молекулярные дипольно-запрещенные состояния на дисперсию света в кристалле никакого влияния не оказывают. Этот вывод непосредственно следует, например, из соотношений (2,7) и (2,8) гл. III, поскольку для этих состояний

$$T(j, 0, \mu(f)) = 0, \quad (3,6)$$

где  $\mu(f)$  — индекс любой из экситонных зон с энергией  $E_{\mu}(\mathbf{k})$ , которые в гайтлер-лондоновском приближении отвечают молекулярному уровню  $f$ . Поэтому из первых двух уравнений системы (2,3) гл. III следует, что учет запаздывания для экситонных зон  $\mu(f)$  несуществен (см. также § 2 гл. III). Для них

$$\begin{aligned} u_{0\mu}(s_1) \neq 1, \quad v_{0\mu}(s_1) = 0, \quad \mathcal{E}_{s_1} = E_{\mu}(0), \\ u_{\mathbf{k}j}(s_1) = 0, \quad v_{\mathbf{k}j}(s_1) = 0, \end{aligned} \quad (3,7)$$

так что соответствующее нормальное колебание является чисто механическим и таковым остается также и при учете запаздывающего взаимодействия. В то же время с энергией  $\mathcal{E}_s = E_{\mu}(0)$  в кристалле может распространяться и световая волна. Для нее

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_s \equiv \mathcal{E}_{s_2}, \quad u_{\mathbf{k}j}(s_2) \neq 0, \\ v_{\mathbf{k}j}(s_2) = \frac{n-1}{n+1} u_{\mathbf{k}j}(s_2) \neq 0, \end{aligned} \quad (3,8)$$

где  $n$  — показатель преломления световой волны  $s_2\mathbf{k}$ . Однако

$$u_{0\mu}(s_2) = v_{0\mu}(s_2) = 0. \quad (3,9)$$

Тот факт, что энергии этих элементарных возбуждений равны, говорит о вырождении, которое в дипольном приближении не снимается (см. рис. 8, а, стр. 113). Иная картина имеет место в окрестности дипольно-разрешенной экситонной зоны, где вырождение снимается (рис. 8, б).

Принимая во внимание все сказанное, в дальнейшем рассмотрим более подробно простейшую схему энергетических зон. Именно, примем во внимание только два молекулярных терма  $f$  и  $g$ , один из которых ( $f$ ) будем предполагать дипольно-разрешенным, а другой ( $g$ ) — дипольно-запрещенным.

Если неприводимое представление, отвечающее уровню  $g$ , содержится в квадрате неприводимого представления, отвечающего уровню  $f$ , то отличны от нуля матричные элементы

$$\begin{aligned} \langle 0f | \hat{V}_{0n} | fg \rangle &= \langle 0f | \hat{V}_{0n} | gf \rangle = \langle 0g | \hat{V}_{0n} | ff \rangle \neq 0, \\ \langle f | \hat{\Phi}(0) | g \rangle &= \langle g | \hat{\Phi}(0) | f \rangle \neq 0. \end{aligned}$$

Ради простоты будем считать, что молекулярное состояние  $f$ , как и  $g$ , невырожденно и что в элементарной ячейке кристалла содержится только одна молекула. Тогда, в соответствии с (2,11а) и (2,12а),

$$T_{\mu(f')\mu(f)\mu(g)}^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k} - \mathbf{k}_1) \equiv T_{f'fg}^{(1)}(\mathbf{k}) = \sum_n e^{i\mathbf{k}n} \langle 0f' | \hat{V}_{n\alpha} | fg \rangle, \quad (3,10а)$$

$$T_{j\mu(g)\mu(f)}^{(2)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}) \equiv T_{jgf}^{(2)}(\mathbf{k}) = \left( \frac{2\pi\hbar}{Vkc} \right)^{1/2} 1_{kj} \langle g | \hat{\Phi}(\mathbf{k}) | f \rangle. \quad (3,10б)$$

Определим теперь соотношение между величинами  $W_1$  и  $W_2$  для одного из нелинейных процессов, а именно для процесса слияния двух фотонов в среде с образованием одного элементарного возбуждения удвоенной энергии. Будем считать, что энергии этих фотонов  $\mathcal{E}_s(\mathbf{k})$  и  $\mathcal{E}_{s'}(\mathbf{k}')$  близки к энергии кулоновского экситона  $E_f(\mathbf{k})$ , где  $f$ , как уже говорилось, отвечает дипольно-разрешенному молекулярному терму. В этом случае второй молекулярный терм  $g$  следует считать дипольно-запрещенным, и для него тогда имеют место соотношения (3,7) — (3,9).

Из соотношения (3,1) следует, что вероятность рассматриваемого процесса определяется величиной  $W(\mathbf{k}s, \mathbf{k}'s', \mathbf{k}''s'')$ , Ветви  $s$  и  $s'$  в соответствии с самой постановкой вопроса отвечают электромагнитным (световым) волнам в среде. В то же время ветвь  $s''$  не может быть световой. Действительно, если бы ветвь  $s''$  также была световой, то коэффициенты  $u_{\mathbf{k}+\mathbf{k}', f'}(s'')$ ,  $v_{\mathbf{k}+\mathbf{k}', f'}(s'')$  были бы отличны от нуля только для дипольно-разрешенных молекулярных состояний  $f'$

(аналогичное заключение можно сделать и для световой ветви  $s$ ). Поскольку, однако, коэффициенты  $T_{f'fg}^{(1)}(\mathbf{k})$  и  $T_{jfg}^{(2)}(\mathbf{k})$  для дипольно-разрешенных состояний  $f'$ ,  $f$  и  $g$  обращаются в нуль, величина  $W(\mathbf{k}s, \mathbf{k}'s', \mathbf{k}''s'')$  также обращается в нуль. Если же ветвь  $s''$  не является световой, то для нее, в рамках рассматриваемой для молекулы трехуровневой схемы  $(0, f, g)$ ,

$$\mathcal{E}_{s''}(\mathbf{k}) = E_g(\mathbf{k}), \quad u_{\mathbf{k}g}(s'') = 1,$$

$$v_{\mathbf{k}g}(s'') = u_{\mathbf{k}f}(s'') = v_{\mathbf{k}f}(s'') = u_{\mathbf{k}j}(s'') = v_{\mathbf{k}j}(s'') = u_{\mathbf{k}g}(s) = \\ = v_{\mathbf{k}g}(s) = u_{\mathbf{k}'g}(s') = v_{\mathbf{k}'g}(s') = 0.$$

Поскольку, кроме того, энергии  $\mathcal{E}_s(\mathbf{k})$  и  $\mathcal{E}_{s'}(\mathbf{k}')$  близки к энергии кулоновского экситона  $E_f(\mathbf{k})$ , в выражении для  $W(\mathbf{k}s, \mathbf{k}'s', \mathbf{k}''s'')$  можно опустить слагаемые, содержащие коэффициенты  $v_{\mathbf{k}f}(s)$ ,  $v_{\mathbf{k}'f}(s')$ .

В этом приближении находим, используя (2,11) и (2,12):

$$W_1(\mathbf{k}s, \mathbf{k}'s', \mathbf{k}''s'') = T_{ff'g}^{(1)}(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}f}(s) u_{\mathbf{k}'f}(s'), \quad (3,11)$$

$$W_2(\mathbf{k}s, \mathbf{k}'s', \mathbf{k}''s'') = \sum_j T_{jfg}^{(2)}(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}f}(s) [u_{\mathbf{k}'j}(s') + v_{\mathbf{k}'j}(s')]. \quad (3,12)$$

Ради простоты теперь допустим, что  $s = s'$ ,  $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ , т. е. что речь идет о слиянии одинаковых фотонов.

Для дальнейшего удобно конкретизировать выбор направлений  $\mathbf{l}_{\mathbf{k}j}$ . Именно, будем считать, что вектор  $\mathbf{l}_{\mathbf{k}1}$  лежит в плоскости, образованной вектором  $\mathbf{k}$  и вектором матричного элемента дипольного момента молекулы  $\langle 0 | \hat{\mathbf{p}}_n | f \rangle$ , тогда как вектор  $\mathbf{l}_{\mathbf{k}2}$  будем считать перпендикулярным этой плоскости. При таком выборе векторов  $\mathbf{l}_{\mathbf{k}j}$  имеем  $T(2, \mathbf{k}, f) = 0$  при  $\mathbf{k} = 0$  [см. (1,10а) гл. III]. Поэтому [см. (2,3) гл. III]

$$u_{\mathbf{k}f}(s) = \frac{T(1, \mathbf{k}, f)}{E_f(\mathbf{k}) - \varepsilon_s} \left( \frac{2n}{n+1} \right) u_{\mathbf{k}1}(s). \quad (3,13)$$

Используя, кроме того, условие нормировки (2,3а) гл. III, находим (принимая во внимание, что  $|v_{\mathbf{k}f}(s)| \ll |u_{\mathbf{k}f}(s)|$ )

$$u_{\mathbf{k}f}^2(s) + u_{\mathbf{k}1}^2 \left[ 1 - \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2 \right] = 1, \quad (3,14)$$

где  $n(\mathcal{E}_s)$  — коэффициент преломления световой волны с частотой  $\omega = \mathcal{E}_s/\hbar$ . Если  $n \gg 1$  [окрестность резонанса  $\mathcal{E}_s \simeq E_f(\mathbf{k})$ ], то, как это следует из (3,14) и (3,13), величина  $u_{\mathbf{k}f}(s) \simeq 1$ , тогда как  $u_{\mathbf{k}1}(s) \simeq 0$ . Поэтому в этой области энергий величина  $W_2$  обращается в нуль, в силу чего интенсивность рассматриваемого процесса полностью определяется ангармонизмом в системе кулоновских экситонов.



В приведенных выше оценках не принималось во внимание затухание световых волн, особенно существенное в окрестности резонанса. Наличие этого процесса ограничивает возрастание коэффициента преломления  $n$ , так что  $|u_{kf}(s)|$  и  $|u_{kl}(s)|$ , а следовательно и  $W_1$  и  $W_2$ , становятся величинами одного порядка, если только  $|T_{jfg}^{(1)}| \simeq |T_{jfg}^{(2)}|$ .

Возвращаясь теперь к формулам (3.11) и (3.12), рассмотрим зависимость вероятности слияния двух разных фотонов  $s$  и  $s'$  с образованием нового несветового элементарного возбуждения от энергии одного из участвующих в процессе фотонов (например, фотона  $s$ ). Используя (3.13) и (3.14), находим

$$\begin{aligned} |u_{kf}(s)|^2 &= \frac{B^2(j, k, \mu)}{(E_f - \varepsilon_s)^2 + B^2(j, k, \mu)}, \\ |u_{kl}(s)|^2 &= \frac{(n+1)^2 [E_f(k) - \varepsilon_s]^2}{4B^2(j, k, \mu)} |u_{kf}(s)|^2, \end{aligned} \quad (3.15)$$

где, если учесть соотношение (1.10а) гл. III,

$$B(j, k, \mu) = \left( \frac{2\pi N}{V\varepsilon_s} \right)^{1/2} E_\mu(k) |P(k, \mu) I_{kj}|.$$

Подставляя (3.15) в (3.11) и (3.12), получаем соотношение (2.17), о котором уже говорилось в § 2.

Поскольку ветвь  $s''$  не может быть световой, в кристаллах с центром инверсии процесс слияния двух фотонов не может привести к свету удвоенной частоты\*). Поэтому для этой цели приходится использовать кристаллы без центра инверсии. Рассмотрение процесса слияния фотонов в таких кристаллах вполне аналогично вышесказанному. В связи с этим рассмотрим здесь не слияние, а распад фотона на два одинаковых элементарных возбуждения (см. также [6]). При этом, как и раньше, будем предполагать кристалл состоящим из молекул с центром инверсии. Вероятность распада фотона  $ks$  на два элементарных возбуждения  $k's'$  и  $k''s'$ , принадлежащих к одной ветви  $s'$ , определяется величиной  $W(ks; -k's'; k''s')$ . Поскольку ветвь  $s$  световая, в рамках используемой трехуровневой схемы отличны от нуля коэффициенты  $u_{kf}(s)$ ,  $v_{kf}(s)$ ,  $u_{kj}(s)$ ,  $v_{kj}(s)$ . Что же касается ветви  $s'$ , то она не может быть световой, поскольку иначе  $W(ks; -k's'; k''s') = 0$ . Если же ветвь  $s'$  не является световой, т. е. если  $\varepsilon_{s'} = E_g(k)$ , то  $u_{kg}(s') = 1$ ,  $v_{kg}(s') = u_{kf}(s') = v_{kf}(s') = u_{kj}(s') = v_{kj}(s') = 0$  и в соответствии с (2.11) и (2.12)

$$\begin{aligned} W_1(ks; -k's'; k''s') &= T_{jfg}^{(1)}(k - k') u_{kf}(s), \\ W_2(ks; -k's'; k''s') &= \sum_j T_{jfg}^{(2)}(k) [u_{kj}(s) + v_{kj}(s)]. \end{aligned} \quad (3.16)$$

\*) Общий анализ правил отбора, накладываемых пространственной группой кристалла на двухфотонные процессы, содержится в работе Лудона [30].

В рассматриваемом случае величины  $u_{kf}(s)$  и  $u_{kj}(s)$  по-прежнему определяются соотношениями (3,13) и (3,14). Однако теперь наибольший интерес имеет такая ситуация, когда частота  $\omega = \mathcal{E}_s/\hbar$  лежит вдали от резонансов. В этом случае рассматриваемый процесс приводит к дополнительному поглощению света на частоте, равной удвоенной частоте кулоновского экситона, возбуждение которого в дипольном приближении запрещено. Поскольку частота  $\mathcal{E}_s/\hbar$ , по предположению, находится вдали от резонансов показателя преломления  $n^2(\omega)$ , в большинстве случаев имеет место соотношение

$$\frac{u_{kf}(s)}{u_{kl}(s)} \sim \frac{T(1, \mathbf{k}, f)}{E_f(\mathbf{k}) - \mathcal{E}_s} \ll 1. \quad (3,17)$$

При выполнении этого неравенства вероятность распада фотона на два элементарных возбуждения определяется величиной  $W_2$ .

Время жизни фотона  $\mathbf{k}s$  легко оценить, используя формулу (3,2a). Полагая, что в начальном состоянии  $n_{s'}(\mathbf{k}) = 0$ , находим, что время жизни фотона  $\tau(\mathcal{E}_s)$  определяется соотношением

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau(\mathcal{E}_s)} &\simeq \frac{4\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}'} |W_2(\mathbf{k}s; -\mathbf{k}'s'; \mathbf{k} - \mathbf{k}', s')|^2 \delta(\hbar k c - 2E_g) \simeq \\ &\simeq 4 \left( \frac{E_g - E_f}{\hbar\omega} \right)^2 \frac{\omega |\langle g | \mathbf{p} | \alpha \rangle|^2}{\hbar c} \left( \frac{2E_g}{\hbar c} \right)^2. \end{aligned} \quad (3,18)$$

Если положить  $E_g - E_f \simeq \hbar\omega$ , то

$$\tau(\mathcal{E}_s) \simeq \frac{\hbar\lambda^3}{|\langle g | \mathbf{p}_0 | f \rangle|^2}.$$

При  $\lambda = 10^{-5}$  см,  $|\langle g | \mathbf{p}_0 | f \rangle| \simeq 10^{-8}$  е · см получаем  $\tau(\mathcal{E}_s) \simeq 10^{-7}$  сек.

Возможность исчезновения фотона приводит к появлению поглощения на частоте, равной сумме частот механических экситонов. В работах [16, 17] такое поглощение в кристаллах LiF действительно наблюдалось в далеком ультрафиолете ( $\hbar\omega \simeq 25$  эв). В кристалле кислорода также наблюдались полосы поглощения, частоты которых равны сумме частот поглощения, наблюдавшихся в газообразном кислороде [18]. Однако в целом экспериментальные данные относительно процесса распада фотона, при котором рождаются в кристаллах два кулоновских экситона, весьма скудны, так что дальнейшие исследования этого процесса представляют несомненный интерес.

Отметим, что процесс слияния двух одинаковых фотонов в среде, так же как и процесс распада, приводит к ослаблению потока этих фотонов. Если другие возможные механизмы затухания слабы, процесс слияния может стать особенно существенным. Соответствующее поглощение иногда называют индуцированным [19].

Наличие этого процесса может привести к отклонениям от закона Бугера. Действительно (см. также [20]), допустим, например, что

образующееся при слиянии двух фотонов частоты  $\omega$  несветовое элементарное возбуждение сильно рассеивается то ли на дефектах кристалла, то ли на тепловых его колебаниях. В таких условиях длина свободного пробега этих возбуждений может стать много меньше, чем длина волны первичных фотонов, когда интерференционные эффекты исчезают, а обратный процесс (процесс распада) становится несущественным. В этом случае имеет место локальная связь между коэффициентом поглощения первичных фотонов и их интенсивностью

$$\kappa(\mathbf{r}) = \kappa_0(\omega) + \kappa_1(\omega)I(\mathbf{r}), \quad (3,19)$$

где  $I(\mathbf{r})$  — интенсивность потока первичных фотонов в точке  $\mathbf{r}$ ,  $\kappa_0(\omega)$  — коэффициент затухания света частоты  $\omega$  при отсутствии нелинейных процессов,  $\kappa_1(\omega)$  — величина, определяемая вероятностью слияния. В случае нормального падения на плоскопараллельную пластинку ( $I \equiv I(z)$ )

$$\frac{dI}{I} = -\kappa(z) dz,$$

так что после интегрирования получаем

$$\frac{I(z)}{1 + \alpha I(z)} = \frac{I(0)}{1 + \alpha I(0)} e^{-\kappa_0 z}, \quad \alpha = \frac{\kappa_1}{\kappa_0}. \quad (3,20)$$

При  $\alpha I(0) \gg 1$  и  $z \leq \frac{1}{\kappa_0}$ , как это видно из (3,20), экспоненциально спадает не  $I(z)$ , что имеет место при  $\kappa_1 = 0$ , а величина  $I(z)/[1 + \alpha I(z)]$ . Ясно, однако, что для проявления этого эффекта необходимо достаточно интенсивное первичное излучение, что может быть получено лишь с использованием лазеров\*).

Критерии применимости локального соотношения (3,19) для того случая, когда образующееся элементарное возбуждение является фотоном в среде, обсуждаются в статье [20]. Здесь же отметим только еще одно следствие формулы (3,20). Именно, как это видно из (3,20), при  $\alpha I(0) \gg 1$  интенсивность излучения  $I(z)$  на глубине  $z$  перестает зависеть от величины  $I(0)$ , т. е. от начальной интенсивности лазерного луча.

В противоположном предельном случае, когда затухание поляритонов, принимающих участие в процессе слияния, мало, интерференционные эффекты приводят к осциллирующей зависимости от толщины кристалла [см. (3,4)] вероятности слияния фотонов, а следовательно, к осциллирующей зависимости от толщины числа поглощенных в кристалле первичных фотонов.

\*) Зависимость вида (3,20) получила экспериментальное подтверждение в работе [34], где изучалось двухфотонное поглощение света в полупроводнике GaAs.

#### § 4. Расчет тензора нелинейной поляризуемости кристалла для экситонной области спектра

Прежде чем перейти непосредственно к выводу основных соотношений, определяющих тензор нелинейной поляризуемости, сделаем несколько предварительных замечаний.

Само введение в теорию тензора нелинейной поляризуемости основано, как уже указывалось в § 1, на использовании разложения вектора индукции  $\mathcal{D}$  по степеням напряженности электрического поля  $\mathbf{E}$ :

$$\mathcal{D}_i(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) E_j(\omega, \mathbf{k}) + \int \varepsilon_{ijl}(\mathbf{k}\omega, \mathbf{k}'\omega', \mathbf{k}''\omega'') E_j(\omega', \mathbf{k}') \times \\ \times E_l(\omega'', \mathbf{k}'') \delta(\omega - \omega' - \omega'') \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{k}'') d\omega' d\omega'' d\mathbf{k}' d\mathbf{k}'' + \dots \quad (4,1)$$

Малым параметром такого разложения является отношение  $|\mathbf{E}|/E_0$ , где  $E_0$  — напряженность внутримолекулярного поля,  $E_0 \sim 10^8$  в/см. Поскольку напряженность электрического поля  $\mathbf{E}$  даже при использовании лазеров обычно не превышает  $E_0^*$ , отношение  $E/E_0$  мало и составляет величину порядка  $10^{-2}$ — $10^{-3}$ .

Наличие нелинейных по  $\mathbf{E}$  слагаемых в (4,1) приводит к взаимодействию в кристалле нормальных электромагнитных волн друг с другом. К тому же эффекту в рамках микротeorии приводят члены ангармонизма, присутствующие в гамильтониане кристалла [см., например, (1,2)]. Ясно поэтому, что между тензорами нелинейной поляризуемости, фигурирующими в (4,1), и упомянутыми выше коэффициентами ангармонизма должна существовать непосредственная связь, так что тензор  $\varepsilon_{ijl}$  должен определяться кубическим ангармонизмом, тензор  $\varepsilon_{ijklm}$  — ангармонизмом четвертого порядка и т. д. В этом параграфе при рассмотрении нелинейной поляризуемости мы ограничимся вычислением тензора  $\varepsilon_{ijl}$ , поскольку вычисление тензоров  $\varepsilon_{ijklm}$  и т. д. может быть осуществлено аналогичным образом.

В § 1 гл. IV было показано, что тензор  $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  определяется функцией Грина  $D_{ij}(\mathbf{R}, \tau)$ , что нашло свое выражение в соотношении (1,27) гл. IV. Для тензора  $\varepsilon_{ijl}$ , как это было показано в [21], также может быть получено подобное соотношение (\*\*). Действительно, используя соотношение (4,1) и полагая, что плотность внешних зарядов равна нулю, однако  $\mathbf{j}_{\text{ext}} \neq 0$ , находим, что уравнения Максвелла

\*) Отметим, однако, что в импульсных лазерах  $E$  достигает значения  $\sim E_0$ . В этих случаях рассмотрение нелинейных оптических процессов, основанное на использовании разложения (4,1), не применимо и должен быть использован иной подход (см. [24]).

\*\*) Аналогичное рассмотрение независимо было проведено Обуховским и Стрижевским [28].

для немагнитной среды [вместо (1,6) гл. IV] приводят к уравнению

$$\left[ k^2 \delta_{ij} - k_i k_j - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) \right] E_j(\omega, \mathbf{k}) - \\ - \frac{\omega^2}{c^2} \int \varepsilon_{ijl}(\mathbf{k}\omega, \mathbf{k}'\omega', \mathbf{k}''\omega'') E_j(\omega', \mathbf{k}') E_l(\mathbf{k}'', \omega'') \delta(\omega - \omega' - \omega'') \times \\ \times \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{k}'') d\omega' d\omega'' d\mathbf{k}' d\mathbf{k}'' = i \frac{4\pi}{c^2} \omega j_{\text{ext}, i}(\omega, \mathbf{k}). \quad (4,2)$$

Если теперь, используя метод итераций, представить решение этого уравнения в виде разложения в ряд по степеням  $\mathbf{j}_{\text{ext}, i}(\omega, \mathbf{k})$ , то напряженность электрического поля, индуцированного внешними токами, может быть представлена в следующем виде:

$$\mathbf{E}(\omega, \mathbf{k}) = \mathbf{E}^{(1)}(\omega, \mathbf{k}) + \mathbf{E}^{(2)}(\omega, \mathbf{k}) + \dots, \quad (4,3)$$

где линейное по  $\mathbf{j}_{\text{ext}}$  слагаемое, т. е.  $\mathbf{E}^{(1)}(\omega, \mathbf{k})$ , дано соотношением (1,7) гл. IV, тогда как

$$\mathbf{E}_m^{(2)}(\omega, \mathbf{k}) = \left( \frac{4\pi i \omega}{c^3} \right)^2 \Delta_{mj}^{-1}(\omega, \mathbf{k}) \int \varepsilon_{j j_1 j_2}(\omega \mathbf{k}, \omega' \mathbf{k}', \omega'' \mathbf{k}'') \times \\ \times \omega' \omega'' \Delta_{j l_1}^{-1}(\omega', \mathbf{k}') \Delta_{j l_2}^{-1}(\omega'', \mathbf{k}'') \mathbf{j}_{\text{ext}, l_1}(\omega', \mathbf{k}') \mathbf{j}_{\text{ext}, l_2}(\omega'', \mathbf{k}'') \times \\ \times \delta(\omega - \omega' - \omega'') \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{k}'') d\mathbf{k}' d\mathbf{k}'' d\omega' d\omega''. \quad (4,4)$$

Переход к калибровке с равным нулю скалярным потенциалом позволяет с помощью соотношений (4,3) и (4,4), а также (1,9) гл. IV найти векторный потенциал, представленный в виде разложения по степеням  $\mathbf{j}_{\text{ext}}$ . Выражение для квадратичной по  $\mathbf{j}_{\text{ext}}$  части этого потенциала имеет вид

$$A_l^{(2)}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{ic}{4\pi} \int T_{lmn}(\omega \mathbf{k}, \omega' \mathbf{k}', \omega'' \mathbf{k}'') j_{\text{ext}, m}(\omega', \mathbf{k}') j_{\text{ext}, n}(\omega'', \mathbf{k}'') \times \\ \times \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{k}'') \delta(\omega - \omega' - \omega'') d\mathbf{k}' d\mathbf{k}'' d\omega' d\omega'', \quad (4,5)$$

где использовано обозначение

$$T_{lmn}(\omega \mathbf{k}, \omega' \mathbf{k}', \omega'' \mathbf{k}'') = \left( \frac{4\pi}{c^2} \right)^3 \omega \omega' \omega'' \Delta_{lp}^{-1}(\omega, \mathbf{k}) \varepsilon_{pqr}(\omega \mathbf{k}, \omega' \mathbf{k}', \omega'' \mathbf{k}'') \times \\ \times \Delta_{qm}^{-1}(\omega', \mathbf{k}') \Delta_{rn}^{-1}(\omega'', \mathbf{k}'') \Big|_{\omega'' = \omega - \omega', \mathbf{k}'' = \mathbf{k} - \mathbf{k}'}, \quad (4,6)$$

где

$$\Delta_{pl}(\omega, \mathbf{k}) = k^2 \delta_{pl} - k_p k_l - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{pl}(\omega, \mathbf{k}). \quad (4,7)$$

Соотношение (4,6) можно переписать следующим образом:

$$\varepsilon_{pqr}(\omega \mathbf{k}, \omega' \mathbf{k}', \omega'' \mathbf{k}'') = \left( \frac{c^2}{4\pi} \right)^3 \frac{\Delta_{pl}(\omega, \mathbf{k}) \Delta_{mq}(\omega', \mathbf{k}') \Delta_{nr}(\omega'', \mathbf{k}'')}{\omega \omega' \omega''} \times \\ \times T_{lmn}(\omega \mathbf{k}, \omega' \mathbf{k}', \omega'' \mathbf{k}'') \Big|_{\omega'' = \omega - \omega', \mathbf{k}'' = \mathbf{k} - \mathbf{k}'}. \quad (4,6a)$$

Векторный потенциал поля, индуцированного внешними источниками, может быть найден также с помощью соотношения (1,15) гл. IV. Разлагая правую часть этого соотношения в ряд по степеням  $\mathbf{j}_{\text{ext}}$ , для квадратичного по  $\mathbf{j}_{\text{ext}}$  слагаемого (4,5) находим

$$A_i^{(2)}(\mathbf{r}, t) = \frac{i}{c^2} \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \int_{-\infty}^{+\infty} dt'' \times \\ \times \varphi_{lmn}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t'; \mathbf{r}' - \mathbf{r}'', t' - t'') j_{\text{ext}, m}(\mathbf{r}', t') j_{\text{ext}, n}(\mathbf{r}'', t''), \quad (4,8)$$

где

$$\varphi_{lmn}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t'; \mathbf{r}' - \mathbf{r}'', t' - t'') = \\ = \frac{i}{\hbar^2} \theta(t - t') \theta(t' - t'') \langle [[\hat{A}_l(\mathbf{r}, t) \hat{A}_m(\mathbf{r}', t')] \hat{A}_n(\mathbf{r}'', t'')] \rangle. \quad (4,8a)$$

Здесь  $[\hat{A}\hat{B}]$  означает коммутатор операторов  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$ , а  $\langle \dots \rangle$  — знак статистического усреднения.

Если в соотношении (4,8) перейти к представлению Фурье и сравнить результат этого перехода с формулой (4,5), то для величины  $T_{lmn}(\omega\mathbf{k}, \omega'\mathbf{k}', \omega''\mathbf{k}'')$  получаем:

$$T_{lmn}(\omega\mathbf{k}, \omega'\mathbf{k}', \omega''\mathbf{k}'') \Big|_{\omega'' = \omega - \omega', \mathbf{k}'' = \mathbf{k} - \mathbf{k}'} = \frac{(2\pi)^{10}}{\pi c^3} \varphi_{lmn}(\omega\mathbf{k}; \omega - \omega', \mathbf{k} - \mathbf{k}'). \quad (4,9)$$

Поэтому [см. (4,6a)] при  $\omega'' = \omega - \omega'$ ,  $\mathbf{k}'' = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$

$$\varepsilon_{pqr}(\omega\mathbf{k}, \omega'\mathbf{k}', \omega''\mathbf{k}'') = \\ = - \frac{(2\pi)^6 c^3}{4\omega\omega'\omega''} \Delta_{pl}(\omega\mathbf{k}) \Delta_{mq}(\omega'\mathbf{k}') \Delta_{nr}(\omega''\mathbf{k}'') \varphi_{lmn}(\omega\mathbf{k}; \omega - \omega', \mathbf{k} - \mathbf{k}'). \quad (4,10)$$

Соотношение (4,10) выражает рассматриваемый тензор нелинейной поляризуемости через тензор  $\varepsilon_{ij}$  и фурье-компоненту двухвременной причинной функции Грина  $\varphi_{lmn}$  [см. (4,8a)]. Аналогичные выражения могут быть получены и для нелинейных поляризуемостей более высокого порядка. Вычисление функций  $\varphi_{lmn}$  может быть проведено лишь с использованием какой-либо модели кристалла. Ниже, как и в [21], ограничимся вычислением  $\varphi_{lmn}$  для кристаллов в экситонной области спектра.

Если в экситонной области спектра кристалла не принимать во внимание ангармонизм, т. е. для оператора его энергии использовать выражение (2,1) гл. IV, то оператор напряженности электрического поля будет иметь вид, определяемый соотношением (2,2) гл. III. Тогда, в используемой здесь калибровке, оператор векторного потенциала определяется соотношением

$$\hat{\mathbf{A}}^0(\mathbf{r}, t) = - \sum_{\rho\mathbf{k}} \frac{ic}{\omega_\rho(\mathbf{k})} \mathbf{S}_\rho(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} [\xi_\rho^0(\mathbf{k}, t) - \xi_\rho^0(-\mathbf{k}, t)], \quad (4,11)$$

где

$$\xi_{\rho}^0(\mathbf{k}, t) = \xi_{\rho}(\mathbf{k}) e^{-i\omega_{\rho}(\mathbf{k}) t}, \quad \omega_{\rho} = \mathcal{E}_{\rho}/\hbar.$$

При использовании для оператора векторного потенциала соотношения (4,11) величины  $\varphi_{lmn}$  вместе с тензором  $\varepsilon_{lmn}$  обращаются в нуль, поскольку при этом равны нулю операторы вида  $[[\hat{A}\hat{B}]\hat{C}]$ , где  $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$ ,  $\hat{C}$  — любые операторы из набора  $\xi_{\rho}^0(\mathbf{k}, t)$ ,  $\xi_{\rho}^+(\mathbf{k}, t')$  и т. д.

Иное имеет место при учете кубического ангармонизма. Используя для оператора энергии кристалла выражение (1,2), находим, что в этом случае оператор векторного потенциала

$$\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) = \hat{F}^{-1}(t, -\infty) \hat{\mathbf{A}}^0(\mathbf{r}, t) \hat{F}(t, -\infty), \quad (4,12)$$

где

$$\hat{F}(t, t_0) = T \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}^{\text{III}}(t') dt' \right\}, \quad \hat{H}^{\text{III}}(t) \equiv e^{i \frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{H}^{\text{III}}(0) e^{-i \frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}}, \quad (4,13)$$

тогда как оператор  $\hat{\mathbf{A}}^0(\mathbf{r}, t)$  определен выражением (4,11). Поэтому, подставляя (4,11) в (4,12), находим, что

$$\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) = - \sum_{\mathbf{k}} \frac{ic}{\omega_{\rho}(\mathbf{k})} \mathbf{S}_{\rho}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} [\xi_{\rho}(\mathbf{k}, t) - \xi_{\rho}^+(-\mathbf{k}, t)], \quad (4,14)$$

где

$$\xi_{\rho}(\mathbf{k}, t) = \hat{F}^{-1}(t, -\infty) \xi_{\rho}^0(\mathbf{k}, t) \hat{F}(t, -\infty). \quad (4,15)$$

Предполагая, что ангармонизм является слабым, в первом приближении

$$\hat{F}(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}^{\text{III}}(t') dt'. \quad (4,16)$$

В соответствии с (4,13)

$$\begin{aligned} \hat{H}^{\text{III}}(t) = \sum_{\rho\rho'} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} W(\mathbf{k}\rho; \mathbf{k}'\rho'; \mathbf{k} + \mathbf{k}', \rho'') \xi_{\rho}^0(\mathbf{k}, t) \xi_{\rho'}^0(\mathbf{k}', t) \times \\ \times \xi_{\rho''}^+(\mathbf{k} + \mathbf{k}', t) + \text{эрм. сопр.} \end{aligned} \quad (4,17)$$

Следовательно, считая, что ангармонизм включается адиабатически, находим

$$\begin{aligned} \hat{F}(t, -\infty) = \\ = 1 + \sum_{\rho\rho'} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{W(\mathbf{k}\rho; \mathbf{k}'\rho'; \mathbf{k} + \mathbf{k}', \rho'') \xi_{\rho}^0(\mathbf{k}, t) \xi_{\rho'}^0(\mathbf{k}', t) \xi_{\rho''}^+(\mathbf{k} + \mathbf{k}', t)}{\mathcal{E}_{\rho}(\mathbf{k}) + \mathcal{E}_{\rho'}(\mathbf{k}') - \mathcal{E}_{\rho''}(\mathbf{k} + \mathbf{k}')} - \\ - \text{эрм. сопр.} \end{aligned} \quad (4,18)$$

Подстановка (4,18) в (4,15) приводит для операторов  $\xi_p(\mathbf{k}, t)$  к следующему выражению:

$$\begin{aligned} \xi_p(\mathbf{k}, t) = & \xi_p^0(\mathbf{k}, t) - \\ & - \sum_{\rho_1 \rho_2 \mathbf{k}_1} \frac{W(\mathbf{k}_1 \rho_1; \mathbf{k} - \mathbf{k}_1, \rho_2; \mathbf{k} \rho)}{\varepsilon_{\rho_1}(\mathbf{k}_1) + \varepsilon_{\rho_2}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1) - \varepsilon_{\rho}(\mathbf{k})} \xi_{\rho_1}^0(\mathbf{k}_1, t) \xi_{\rho_2}^0(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1, t) + \\ & + \sum_{\rho_1 \rho_2 \mathbf{k}_1} \frac{2\tilde{W}(\mathbf{k}_1 \rho_1; \mathbf{k} \rho; \mathbf{k} + \mathbf{k}_1, \rho_2)}{\varepsilon_{\rho_1}(\mathbf{k}_1) + \varepsilon_{\rho}(\mathbf{k}) - \varepsilon_{\rho_2}(\mathbf{k} + \mathbf{k}_1)} \xi_{\rho_2}^0(\mathbf{k} + \mathbf{k}_1, t) \xi_{\rho_1}^+(\mathbf{k}_1, t). \end{aligned} \quad (4,19)$$

Соотношения (4,14) и (4,19) позволяют определить фурье-компоненту функции  $\varphi_{lmn}$ , фигурирующую в выражении для тензора нелинейной поляризуемости (4,10). Подставляя (4,14) в (4,8а), находим

$$\begin{aligned} \varphi_{lmn}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t'; \mathbf{r}' - \mathbf{r}'', t' - t'') = \\ = - \sum_{\rho_1 \rho_2 \rho_3} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{k}_3} c_3 \frac{S_{\rho_1}^l(\mathbf{k}_1) S_{\rho_2}^m(\mathbf{k}_2) S_{\rho_3}^n(\mathbf{k}_3)}{\omega_{\rho_1}(\mathbf{k}_1) \omega_{\rho_2}(\mathbf{k}_2) \omega_{\rho_3}(\mathbf{k}_3)} A_{\rho_1 \mathbf{k}_1; \rho_2 \mathbf{k}_2; \rho_3 \mathbf{k}_3}(t - t', t' - t'') \times \\ \times \exp\{i(\mathbf{k}_1 \mathbf{r}_1 + \mathbf{k}_2 \mathbf{r}_2 + \mathbf{k}_3 \mathbf{r}_3)\}, \end{aligned} \quad (4,20)$$

$$\begin{aligned} A_{\rho_1 \mathbf{k}_1; \rho_2 \mathbf{k}_2; \rho_3 \mathbf{k}_3}(t - t', t' - t'') = \\ = \frac{1}{\hbar^2} \theta(t - t') \theta(t' - t'') \langle [[\tilde{\xi}_{\rho_1}(\mathbf{k}_1 t) \tilde{\xi}_{\rho_2}(\mathbf{k}_2 t')] \tilde{\xi}_{\rho_3}(\mathbf{k}_3 t'')] \rangle, \end{aligned} \quad (4,21)$$

где

$$\tilde{\xi}_{\rho}(\mathbf{k}, t) = \xi_{\rho}(\mathbf{k}, t) - \xi_{\rho}^+(-\mathbf{k}, t). \quad (4,22)$$

Использование выражения (4,19) позволяет для фурье-компоненты величины (4,21), определяемой соотношением

$$A(t - t', t' - t'') = \int d\omega d\omega' A(\omega, \omega') e^{-i\omega(t-t') - i\omega'(t'-t'')},$$

получить следующее выражение:

$$A_{\rho_1 \mathbf{k}_1; \rho_2 \mathbf{k}_2; \rho_3 \mathbf{k}_3}(\omega, \omega') = - \frac{1}{(2\pi)^2} \delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3) \sum_{i=1}^6 A_{\rho_1 \mathbf{k}_1; \rho_2 \mathbf{k}_2; \rho_3 \mathbf{k}_3}^{(i)}(\omega, \omega'), \quad (4,23)$$

где

$$\begin{aligned} A_{\rho_1 \mathbf{k}_1; \rho_2 \mathbf{k}_2; \rho_3 \mathbf{k}_3}^{(1)}(\omega, \omega') = \\ = \frac{2W(-\mathbf{k}_3 \rho_3; -\mathbf{k}_2 \rho_2; \mathbf{k}_1 \rho_1)}{[\hbar\omega - \varepsilon_{\rho_2}(-\mathbf{k}_2) - \varepsilon_{\rho_3}(-\mathbf{k}_3)] [\hbar\omega - \varepsilon_{\rho_1}(\mathbf{k}_1)] [\hbar\omega' - \varepsilon_{\rho_3}(-\mathbf{k}_3)]}, \\ A_{\rho_1 \mathbf{k}_1; \rho_2 \mathbf{k}_2; \rho_3 \mathbf{k}_3}^{(2)}(\omega, \omega') = \\ = \frac{2W(-\mathbf{k}_3 \rho_3; -\mathbf{k}_1 \rho_1; \mathbf{k}_2 \rho_2)}{[\hbar\omega + \varepsilon_{\rho_1}(\mathbf{k}_2) - \varepsilon_{\rho_3}(-\mathbf{k}_3)] [\hbar\omega + \varepsilon_{\rho_1}(-\mathbf{k}_1)] [\hbar\omega' - \varepsilon_{\rho_3}(-\mathbf{k}_3)]}, \\ A_{\rho_1 \mathbf{k}_1; \rho_2 \mathbf{k}_2; \rho_3 \mathbf{k}_3}^{(3)}(\omega, \omega') = \\ = \frac{2W(-\mathbf{k}_1 \rho_1; -\mathbf{k}_2 \rho_2; \mathbf{k}_3 \rho_3)}{[\hbar\omega - \varepsilon_{\rho_2}(-\mathbf{k}_2) + \varepsilon_{\rho_3}(\mathbf{k}_3)] [\hbar\omega + \varepsilon_{\rho_1}(-\mathbf{k}_1)] [\hbar\omega' + \varepsilon_{\rho_3}(\mathbf{k}_3)]}, \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
A_{\rho_1 \mathbf{k}_1; \rho_2 \mathbf{k}_2; \rho_3 \mathbf{k}_3}^{(4)}(\omega, \omega') &= \\
&= \frac{2\tilde{W}^*(\mathbf{k}_1 \rho_1; \mathbf{k}_2 \rho_2; -\mathbf{k}_3 \rho_3)}{[\hbar\omega + \varepsilon_{\rho_2}(\mathbf{k}_2) - \varepsilon_{\rho_3}(-\mathbf{k}_3)] [\hbar\omega - \varepsilon_{\rho_1}(\mathbf{k}_1)] [\hbar\omega' - \varepsilon_{\rho_3}(-\mathbf{k}_3)]}, \\
A_{\rho_1 \mathbf{k}_1; \rho_2 \mathbf{k}_2; \rho_3 \mathbf{k}_3}^{(5)}(\omega, \omega') &= \\
&= \frac{2\tilde{W}^*(\mathbf{k}_3 \rho_3; \mathbf{k}_1 \rho_1; -\mathbf{k}_2 \rho_2)}{[\hbar\omega + \varepsilon_{\rho_3}(\mathbf{k}_3) - \varepsilon_{\rho_2}(-\mathbf{k}_2)] [\hbar\omega - \varepsilon_{\rho_1}(\mathbf{k}_1)] [\hbar\omega' + \varepsilon_{\rho_3}(\mathbf{k}_3)]}, \\
A_{\rho_1 \mathbf{k}_1; \rho_2 \mathbf{k}_2; \rho_3 \mathbf{k}_3}^{(6)}(\omega, \omega') &= \\
&= \frac{2\tilde{W}^*(\mathbf{k}_3 \rho_3; \mathbf{k}_2 \rho_2; -\mathbf{k}_1 \rho_1)}{[\hbar\omega + \varepsilon_{\rho_3}(\mathbf{k}_3) + \varepsilon_{\rho_2}(\mathbf{k}_2)] [\hbar\omega + \varepsilon_{\rho_1}(-\mathbf{k}_1)] [\hbar\omega' + \varepsilon_{\rho_3}(\mathbf{k}_3)]}. \quad (4,24)
\end{aligned}$$

Таким образом \*),

$$\begin{aligned}
\varphi_{lmn}(\omega \mathbf{k}, \omega' \mathbf{k}') &= \\
&= \frac{c^3 V^2}{(2\pi)^8} \sum_{\rho_1 \rho_2 \rho_3} \frac{S_{\rho_1}^l(\mathbf{k}) S_{\rho_2}^m(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) S_{\rho_3}^n(-\mathbf{k}')}{\omega_{\rho_1}(\mathbf{k}) \omega_{\rho_2}(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \omega_{\rho_3}(-\mathbf{k}')} \sum_{i=1}^6 A_{\rho_1 \mathbf{k}; \rho_2 \mathbf{k}' - \mathbf{k}; \rho_3 - \mathbf{k}'}^{(i)}(\omega, \omega'). \quad (4,25)
\end{aligned}$$

Подставляя (4,25) в (4,10), окончательно находим

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{pqr}(\omega \mathbf{k}, \omega' \mathbf{k}', \omega'' \mathbf{k}'') &= \\
&= -\frac{V^2}{(4\pi)^2 \omega \omega' \omega''} \sum_{\rho_1 \rho_2 \rho_3} \sum_{i=1}^6 \frac{\Delta_{\rho_1 l}(\omega \mathbf{k}) S_{\rho_1}^l(\mathbf{k}) \Delta_{\rho_2 q}(\omega' \mathbf{k}') S_{\rho_2}^m(-\mathbf{k}')}{\omega_{\rho_1}(\mathbf{k}) \omega_{\rho_2}(-\mathbf{k}') \omega_{\rho_3}(-\mathbf{k}'')} \times \\
&\quad \times \Delta_{nr}(\omega'' \mathbf{k}'') S_{\rho_3}^n(-\mathbf{k}'') A_{\mathbf{k} \rho_1, -\mathbf{k}' \rho_2, -\mathbf{k}'' \rho_3}^{(i)}(\omega, \omega - \omega'), \quad (4,26) \\
&\quad \omega'' = \omega - \omega', \quad \mathbf{k}'' = \mathbf{k} - \mathbf{k}'.
\end{aligned}$$

Это соотношение определяет тензор нелинейной поляризуемости при произвольных  $\omega$ ,  $\omega'$  и  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}'$ .

Напомним, что при вычислении тензора  $\varepsilon_{pqr}$  определялся нелинейный отклик кристалла на электрическое поле, создаваемое внешними классическими токами. Поэтому приведенный выше вывод выражения для  $\varepsilon_{pqr}$  фактически является полуклассическим. Его особенность состоит лишь в том, что при вычислении нелинейного отклика в кристалле принималось во внимание не только мгновенное, но также и запаздывающее взаимодействие между зарядами, существенно влияющее на спектр нормальных волн в кристалле при малых  $\mathbf{k}$ .

Перейдем теперь к обсуждению выражения (4,26). Отметим прежде всего, что амплитуды напряженности электрического поля в нормальной волне  $\rho$ ,  $\mathbf{k}$ , фигурирующие в выражении (4,26), могут быть найдены с помощью формулы (2,27) гл. III. Однако в случае, например, кубического кристалла указанные амплитуды более просто можно найти, используя выражение для плотности энергии электромагнитного поля.

\*) В формуле (4,25) и ниже  $V$  — объем цикличности.

В диспергирующей среде плотность этой энергии (см. [26], § 3)

$$\frac{\hbar\omega}{V} = \frac{1}{4\pi} \left\{ \frac{\partial [\omega \varepsilon_{ij}(\omega)]}{\partial \omega} S_i S_j + H_i H_i^* \right\},$$

где  $S_i$  и  $H_i$  — амплитуды напряженности электрического и магнитного поля в нормальной волне, имеющей частоту  $\omega \equiv \frac{\varepsilon_\rho}{\hbar}$ . Поскольку

$H = \frac{n(\omega)}{k} [\mathbf{kS}]$ , где  $n(\omega)$  — показатель преломления, а  $\mathbf{k}$  — волновой вектор волны, для поперечной волны в кубическом кристалле находим

$$|\mathbf{S}| = \left( \frac{2\pi\hbar\omega}{V} \right)^{1/2} \left[ \varepsilon(\omega) + \frac{\omega}{2} \frac{d\varepsilon(\omega)}{d\omega} \right]^{-1/2}.$$

Таким образом,

$$\mathbf{S}_\rho = \left( \frac{2\pi\hbar\omega_\rho}{V} \right)^{1/2} \left[ \varepsilon(\omega_\rho) + \frac{\omega_\rho}{2} \frac{d\varepsilon(\omega_\rho)}{d\omega_\rho} \right]^{-1/2} \mathbf{e}_{jk}, \quad (4,27)$$

где  $\mathbf{e}_{jk}$  — единичный орт, определяющий поляризацию нормальной волны  $\rho\mathbf{k}$ .

Поскольку коэффициенты ангармонизма  $W$ , тензор  $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  и энергии нормальных волн также могут считаться известными (здесь имеются в виду результаты §§ 1, 2, а также гл. III), использование соотношения (4,26) позволяет выразить тензор  $\varepsilon_{pq\tau}$  через известные характеристики кристалла.

Проанализируем теперь вопрос о том, каким образом в выражение для  $\varepsilon_{pq\tau}$  входит взаимодействие между зарядами и полем излучения. С этой целью введем формально малый параметр  $\delta$ , которому пропорционален оператор взаимодействия поперечных фотонов с зарядами. Этот параметр входит в выражение для  $\varepsilon_{pq\tau}$  двояким образом. Прежде всего сами коэффициенты  $W$  пропорциональны  $\delta^2$ . Кроме того, от этого параметра зависит тензор  $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ , а также частоты  $\omega_\rho(\mathbf{k})$  и векторы  $\mathbf{S}_\rho(\mathbf{k})$ . При  $\delta \rightarrow 0$  имеем  $W \rightarrow 0$ , тогда как величины  $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ ,  $\omega_\rho(\mathbf{k})$  и  $\mathbf{S}_\rho(\mathbf{k})$  остаются конечными (тензор  $\varepsilon_{ij}$  переходит в  $\delta_{ij}$ , а  $\omega_\rho(\mathbf{k})$  и  $\mathbf{S}_\rho(\mathbf{k})$  — в соответствующие величины для кулоновских экситонов и поперечных фотонов). В этом приближении для поперечных волн

$$\frac{\Delta_{ij}(\omega, \mathbf{k}) S_\rho^j(\mathbf{k})}{\omega \pm \omega_\rho(\mathbf{k})} = \frac{\left[ \left( k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \right) \delta_{ij} - k_i k_j \right] S_\rho^j(\mathbf{k})}{\omega \pm \omega_\rho(\mathbf{k})} = -\frac{1}{c^2} [\omega \mp \omega_\rho(\mathbf{k})] S_\rho^i(\mathbf{k}). \quad (4,28)$$

Кроме того, при  $\delta \rightarrow 0$  сам спектр поперечных волн претерпевает изменения\*). При учете запаздывающего взаимодействия (т. е. при

\*) Поскольку параметр  $\delta \sim 1/c$ , где  $c$  — скорость света, предельный переход  $\delta \rightarrow 0$  эквивалентен переходу  $c \rightarrow \infty$ , означающему неучет запаздывания в кристалле.

$\delta \neq 0$ ) произвольному значению  $\mathbf{k}$  отвечает целый набор состояний  $\rho$ , для которых амплитуда напряженности электрического поля  $\mathbf{S}_\rho(\mathbf{k})$  содержит неравную нулю поперечную составляющую. Если же  $\delta \rightarrow 0$ , то вся совокупность нормальных волн распадается на волны кулоновской задачи (для них векторы  $\mathbf{S}_\rho$  либо продольны, либо равны нулю) и поперечные фотоны в пустоте (для них вектор  $\mathbf{S}_\rho \neq 0$  и поперечен). Поскольку данному  $\mathbf{k}$  отвечают только два состояния поперечных фотонов (с энергией  $\hbar kc$  и разными поляризациями), в каждой из сумм по  $\rho$ , фигурирующих в (4,26), при  $\delta \rightarrow 0$  остается только два слагаемых.

Дальнейшие упрощения появляются, если считать, что частоты  $\omega$ ,  $\omega'$  и  $\omega''$ , фигурирующие в (4,26), не являются произвольными, а связаны уравнением дисперсии вида  $\omega = ck$ , справедливым только для поперечных фотонов. В этом случае правая часть (4,28) отлична от нуля, если берется нижний знак, и равна нулю, если берется верхний знак.

В указанных приближениях формула для тензора  $\epsilon_{ijl}$  принимает вид  $\epsilon_{ijl}(\omega\mathbf{k}, \omega'\mathbf{k}', \omega''\mathbf{k}'') =$

$$= \frac{4\pi iN}{V\omega\omega'\omega''} \sum_{\mu_1, \mu_2} \left\{ \frac{(0 | \hat{J}_i | \mathbf{k}'_{\mu_1}) (\mathbf{k}'_{\mu_1} | \hat{J}_j | \mathbf{k}_{\mu_2}) (\mathbf{k}_{\mu_2} | \hat{J}_l | 0)}{[E_{\mu_1}(\mathbf{k}') - \hbar\omega'] [E_{\mu_2}(\mathbf{k}) - \hbar\omega]} + \dots \right\}, \quad (4,29)$$

где  $\hat{J}_i$  —  $i$ -я проекция оператора импульса электронов элементарной ячейки,  $E_\mu(\mathbf{k})$  — энергия кулоновского экситона. Остальные слагаемые в (4,29) получаются при перестановке  $\mathbf{k}\omega$ ,  $\mathbf{k}'\omega'$ ,  $\mathbf{k}''\omega''$ . Эта формула совпадает с формулой для тензора  $\epsilon_{ijl}$  (см., например, [19]), которую можно получить путем вычисления поляризуемости кристалла, индуцированной электромагнитными полями, имеющими вид плоских волн, используя в качестве состояний нулевого приближения не поляритоны, как это было сделано выше, а кулоновские экситоны\*). Такой расчет вполне аналогичен расчету тензора  $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  (см. § 3 гл. IV) и лишь требует вычисления поляризуемости с точностью до слагаемых, квадратичных по полю.

В заключение отметим, что вопрос о том, может ли тензор (4,26) быть сведен к (4,29) при менее грубых приближениях о спектре нормальных волн, чем те, которые были сделаны выше при переходе от (4,26) к (4,29), остается пока открытым. В частности, остается неясным, может ли быть осуществлен этот переход при произвольных  $\omega$ ,  $\omega'$  и  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}'$ .

\*) Если  $\delta$  — параметр, определяющий взаимодействие зарядов не с поперечным, а с полным макрополем, то при  $\delta \rightarrow 0$  вместо (4,18) можно получить выражения для  $\epsilon_{ij}$ , найденные в работе [22].

## ГЛАВА VI

# ТЕОРИЯ ЛОКАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

### § 1. Введение

В гл. I и II рассматривались электронные возбужденные состояния в идеальных молекулярных кристаллах. Если же в кристаллах содержатся примеси или дефекты кристаллического строения, то наряду с рассмотренными экситонными состояниями в кристаллах появляются, вообще говоря, также возбуждения, локализованные в окрестности примеси или дефекта.

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал, полученный при исследовании спектров поглощения и люминесценции молекулярных кристаллов с примесями. Эти исследования дают важные сведения о свойствах примесей, внедренных в решетку кристалла, о взаимодействии между молекулами примеси и молекулами основного вещества, о переносе энергии электронного возбуждения от основного вещества к примеси, а также о переносе этой энергии между молекулами примеси. В то же время эксперименты, которые позволили бы идентифицировать и изучить электронные возбуждения в молекулярных кристаллах, обусловленные наличием дефектов структуры решетки, точечных или линейных (дислокации), в настоящее время практически отсутствуют. Поэтому ниже мы ограничимся, главным образом, рассмотрением только электронных состояний, связанных с наличием молекул примеси, которые, как это обычно осуществляется в молекулярных кристаллах, замещают в решетке молекулы основного вещества. Кроме того, в гл. VIII будет изложена теория электронных состояний, обусловленных наличием такого плоского дефекта кристалла, как его поверхность.

В дальнейшем, как и в гл. II, III, мы будем предполагать, что молекулы не изменяют своих равновесных положений при электронном возбуждении. Такое допущение, которое означает приближение сла-

бого электрон-фононного взаимодействия, в целом ряде случаев не препятствует удовлетворительной интерпретации экспериментальных фактов. В то же время противоположный случай, а именно случай сильного взаимодействия электронных возбуждений с колебаниями решетки, также может быть рассмотрен достаточно подробно (см. § 4 гл. IV).

При анализе эффектов, возникающих при замещении молекулы основного вещества молекулой примеси, одним из главных факторов является взаимное расположение уровней энергии электронов в примеси и уровней в идеальном кристалле. В зависимости от того, велико или мало расстояние между этими уровнями по сравнению с энергией взаимодействия между примесной молекулой и основным веществом, характер локальных электронных состояний оказывается весьма различным, что в свою очередь проявляется в спектрах поглощения и люминесценции и их поляризации.

Если, например, расстояние между уровнями  $f_1$  и  $f_2$  примеси мало, тогда как их расстояние до экситонных зон велико, под влиянием взаимодействия с окружением в примесной молекуле может возникнуть интенсивное смешивание электронных конфигураций, отвечающих состояниям  $f_1$  и  $f_2$ . Если переходы из основного состояния под действием света разрешены в оба эти состояния и поляризация этих переходов различна, то поляризация примесного поглощения будет существенно отличаться от поляризации переходов в изолированной примесной молекуле ([2]; см. ниже, § 2).

Весьма интересным является изучение интенсивности и поляризации примесного поглощения и в том случае, когда изучаемый уровень примеси оказывается подверженным влиянию близко расположенных экситонных зон кристалла-растворителя. В этом случае основными являются эффекты, связанные не со смешиванием молекулярных конфигураций в примеси, а с распределением возбуждения в некоторой области кристалла вблизи примесной молекулы. При этом примесное поглощение может стать поляризованным вдоль кристаллографических осей кристалла ([3]; см. ниже, § 4)\*).

Приступая к рассмотрению локальных состояний электронов, отметим, что впервые общее исследование вопроса о влиянии дефектов на динамику кристаллов было проведено в работах И. М. Лифшица [1], где с этой целью была развита теория вырожденных регулярных возмущений. Излагаемые ниже результаты получены с использованием этой общей теории применительно к случаю молекулярных кристаллов.

---

\*) Существенное изменение примесного поглощения возможно и в том случае, когда частота электронного перехода в примеси близка к частоте фононов. Такая ситуация, как это было показано Коганом и Сурисом [10], может реализовываться в полупроводниках с мелкими примесными уровнями.

## § 2. Основные соотношения. Смешивание молекулярных конфигураций в примесной молекуле

Итак, будем считать, что в кристалл-растворитель помещена одна молекула примеси, которая замещает молекулу основного вещества в одном из узлов кристаллической решетки.

Для рассмотрения указанных во Введении эффектов достаточно у примесной молекулы учесть два возбужденных состояния  $f_1$  и  $f_2$ , а у молекул основного вещества учесть только одно из возбужденных состояний  $f$ .

Учет двух возбужденных состояний примеси позволяет рассмотреть эффекты смешивания молекулярных состояний в примесной молекуле, а учет одного из возбужденных состояний в молекулах основного вещества оказывается достаточным для изучения эффектов перераспределения возбуждения. Принимая во внимание сделанные замечания, запишем гамильтониан задачи. При этом мы воспользуемся представлением вторичного квантования, процедура перехода к которому, изложенная в гл. II, остается, очевидно, пригодной и в том случае, когда одна из молекул кристалла является примесной.

Предположим, что примесная молекула расположена в узле  $n=0$  ( $\mathbf{n}=0$ ,  $\alpha=1$ ). Используя формулы (1,13), (2,6) и (2,9) гл. II, находим, что в рассматриваемом случае, если пренебречь несущественным здесь эффектом парных возбуждений, оператор Гамильтона, вместо (2,14) гл. II для идеального кристалла, определяется соотношением

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \Delta'_{f_1} B_{0f_1}^+ B_{0f_1} + \Delta'_{f_2} B_{0f_2}^+ B_{0f_2} + \sum_{n \neq 0} \Delta_f B_{nf}^+ B_{nf} + \\ & + \sum_{\substack{m, n \\ m \neq 0, n \neq 0}} \langle 0f | \hat{V}_{nm} | f0 \rangle B_{nf}^+ B_{mf} + \sum_{n \neq 0} \langle 0f | \hat{V}'_{n0} | f_1 0 \rangle \times \\ & \times [B_{nf}^+ B_{0f_1} + B_{nf} B_{0f_1}^+] + \sum_{n \neq 0} \langle 0f | \hat{V}'_{n0} | f_2 0 \rangle [B_{nf}^+ B_{0f_2} + B_{nf} B_{0f_2}^+], \quad (2,1) \end{aligned}$$

где  $\Delta_f = \epsilon_f + \mathcal{D}_f$  (см. гл. II). Штрих у некоторых из величин, фигурирующих в (2,1), означает, что значения этих величин зависят от свойств примеси.

Для определения энергий элементарных возбуждений, соответствующих кристаллу с примесной молекулой, перейдем от операторов  $B_{nf}$  к новым бозе-операторам  $\xi_\mu$  по формулам

$$\begin{aligned} B_{nf} &= \sum_{\mu} \xi_{\mu} u_{\mu}(n, f), \\ B_{0f_1} &= \sum_{\mu} \xi_{\mu} u_{\mu}(0, f_1), \\ B_{0f_2} &= \sum_{\mu} \xi_{\mu} u_{\mu}(0, f_2), \end{aligned} \quad (2,2)$$

где коэффициенты  $u_{\mu}$  определяются системой уравнений

$$\begin{aligned} (E - \Delta_f) u(n, f) &= \sum_{m \neq n, m \neq 0} \langle 0f | \hat{V}_{nm} | f0 \rangle u(m, f) + \\ &+ \langle 0f | \hat{V}'_{n0} | f_1 0 \rangle u(0, f_1) + \langle 0f | \hat{V}'_{n0} | f_2 0 \rangle u(0, f_2), \quad (2,3) \\ (E - \Delta'_{f_1}) u(0, f_1) &= \sum_{n \neq 0} \langle 0f | \hat{V}'_{n0} | f_1 0 \rangle u(n, f), \\ (E - \Delta'_{f_2}) u(0, f_2) &= \sum_{n \neq 0} \langle 0f | \hat{V}'_{n0} | f_2 0 \rangle u(n, f) \end{aligned}$$

и условием нормировки

$$\sum_{n \neq 0} |u(n, f)|^2 + |u(0, f_1)|^2 + |u(0, f_2)|^2 = 1. \quad (2,4)$$

В общем виде исследование системы уравнений (2,3) весьма громоздко. В связи с этим мы рассмотрим только некоторые предельные случаи.

Допустим, что уровни примеси  $f_1$  и  $f_2$  удалены от уровней возбуждения электронов в основном веществе, так что величины

$$|\Delta_f - \Delta'_{f_1}| \quad \text{и} \quad |\Delta_f - \Delta'_{f_2}|$$

велики по сравнению с величинами матричных элементов

$$\langle 0f | \hat{V}'_{n0} | f_1 0 \rangle \quad \text{и} \quad \langle 0f | \hat{V}'_{n0} | f_2 0 \rangle$$

соответственно. Если при этом расстояние между уровнями примесной молекулы, т. е.  $|\Delta'_{f_1} - \Delta'_{f_2}|$ , мало по сравнению с величинами  $|\Delta_f - \Delta'_{f_1}|$  и  $|\Delta_f - \Delta'_{f_2}|$ , то для локальных состояний с энергией  $E \sim \Delta'_{f_1}$ ,  $\Delta'_{f_2}$  величины  $u(0f_1)$  и  $u(0f_2)$  по модулю порядка единицы, тогда как величины  $u(nf)$  сравнительно малы. Поэтому в первом приближении с помощью первого из уравнений (2,3) находим, что для локализованных на примеси возбуждений с  $E \sim \Delta'_{f_1} \sim \Delta'_{f_2}$

$$(\Delta'_{f_1} - \Delta_f) u(nf) = \langle 0f | \hat{V}'_{n0} | f_1 0 \rangle u(0f_1) + \langle 0f | \hat{V}'_{n0} | f_2 0 \rangle u(0f_2). \quad (2,5)$$

Подставляя найденное из этого соотношения выражение для  $u(nf)$  во второе и третье уравнения системы (2,3), получаем для определения  $u(0f_1)$  и  $u(0f_2)$  следующую систему двух уравнений:

$$\begin{aligned} (E - \Delta'_{f_1} - d_1) u(0f_1) + d_3 u(0f_2) &= 0, \\ d_3 u(0f_1) + (E - \Delta'_{f_2} - d_2) u(0f_2) &= 0, \end{aligned} \quad (2,6)$$

где

$$\begin{aligned} d_1 &= \frac{1}{\Delta'_{f_1} - \Delta_f} \sum_{n \neq 0} \langle 0f | \hat{V}'_{n0} | f_1 0 \rangle^2, \\ d_2 &= \frac{1}{\Delta'_{f_2} - \Delta_f} \sum_{n \neq 0} \langle 0f | \hat{V}'_{n0} | f_2 0 \rangle^2, \\ d_3 &\simeq \frac{1}{\Delta'_{f_1} - \Delta_f} \sum_{n \neq 0} \langle 0f | \hat{V}'_{n0} | f_1 0 \rangle \langle 0f | \hat{V}'_{n0} | f_2 0 \rangle. \end{aligned} \quad (2,7)$$

Приравнявая нулю детерминант системы уравнений (2,5), получаем квадратное уравнение для определения новых значений энергии возбужденных состояний. Из этого уравнения находим

$$E_{1,2} = \frac{\Delta'_{f_1} + \Delta'_{f_2} + d_1 + d_2}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\Delta'_{f_1} - \Delta'_{f_2} + d_1 - d_2)^2 + 4d_3^2}. \quad (2,8)$$

Условие нормировки (2,4) для рассматриваемых состояний может быть записано, с точностью до малых слагаемых порядка  $\left| \frac{d_{1,2,3}}{\Delta'_{f_1} - \Delta_f} \right|$ , в следующем виде:

$$u^2(0f_1) + u^2(0f_2) = 1.$$

Как это следует из уравнений (2,6) и (2,8), отношение  $|u(0f_1)/u(0f_2)|$  порядка единицы, если только расстояние между уровнями в примеси, т. е. величина  $|\Delta'_{f_1} - \Delta'_{f_2}|$ , порядка или меньше, чем  $|d_3|$ . В этом случае смешивание молекулярных конфигураций весьма значительно. Заметим, что в частном случае, когда терм примесной молекулы дважды вырожден, имеет место  $\Delta'_{f_1} = \Delta'_{f_2} = \Delta'$ . Взаимодействие с окружением снимает это вырождение, если только  $d_3 \neq 0$ . В том же случае, когда  $d_1 = d_2 = d$ , имеем

$$E_{1,2} = \Delta' + d \pm |d_3|. \quad (2,9)$$

Рассмотренный эффект смешивания молекулярных конфигураций максимален, если состояния  $f_1$ ,  $f_2$  и  $f$  таковы, что для них отличны от нуля матричные элементы оператора дипольного момента молекул. Оценим для этого случая величину  $d_3$ .

Поскольку в этом случае слагаемые в суммах (2,7) убывают обратно пропорционально шестой степени  $|n|$ , при оценке величин  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$  можно ограничиться учетом взаимодействия ближайших соседей. В этом приближении

$$|d_3| \simeq \frac{z}{|\Delta_f - \Delta_{f_1}|} \frac{|p^{0f}|^2 |p^{0f_1}| |p^{0f_2}|}{a^6}, \quad (2,10)$$

где  $z$  — число ближайших соседей,  $a$  — постоянная решетки,  $p^{0f}$  ( $f = f, f_1, f_2$ ) — матричные элементы оператора дипольного момента.



Из соотношения (2,10) следует, что наиболее актуальны такие состояния  $f$  молекул основного вещества, которым отвечают большие силы осциллятора.

С помощью величин  $u$  дипольный момент перехода выражается следующей формулой:

$$\mathbf{p} = u(0f_1)\mathbf{p}^{0f_1} + u(0f_2)\mathbf{p}^{0f_2} + \sum_{n \neq 0, \alpha} u(n, f)\mathbf{p}_\alpha^{0f}. \quad (2,11)$$

Если бы взаимодействие между примесью и растворителем отсутствовало, то величина  $\mathbf{p}$  была бы равна  $\mathbf{p}^{0f_1}$  либо  $\mathbf{p}^{0f_2}$ . Следовательно, в тех случаях, когда  $|u(0f_1)| \sim |u(0f_2)|$ , поляризация поглощения света в примесной молекуле может сильно отличаться от таковой для молекулы в газе.

### § 3. Локальные состояния в окрестности вакансий и молекул примеси. Роль резонансного взаимодействия между примесью и молекулами основного вещества

Рассмотрим теперь ситуацию, противоположную той, которая была описана в предыдущем параграфе. Именно, предположим, что уровень примесной молекулы близок к какому-либо уровню молекулы основного вещества, тогда как прочие уровни примесной молекулы расположены столь далеко, что смешиванием состояний в примесной молекуле можно пренебречь.

В этом случае систему уравнений (2,3) можно представить в следующем виде:

$$\varepsilon u = \hat{M}u + \hat{M}^{(1)}u, \quad (3,1)$$

где  $\varepsilon = E - \Delta_f$ , а матрицы  $\hat{M}$  и  $\hat{M}^{(1)}$  определяются соотношениями:

$$M_{nm} = \langle 0f | \hat{V}_{nm} | f0 \rangle \quad \text{при } n \neq m, n \neq 0, m \neq 0; \quad (3,2a)$$

$$M_{nm} = 0 \quad \text{при } n = m; \quad (3,2b)$$

$$M_{nm}^{(1)} = (\Delta'_{f_1} - \Delta_f) \delta_{n0} \delta_{m0} + [\langle 0f | \hat{V}'_{n0} | f_1 0 \rangle - \langle 0f | \hat{V}_{n0} | f0 \rangle] \delta_{m0} (1 - \delta_{n0}) + \\ + [\langle 0f | \hat{V}'_{m0} | f_2 0 \rangle - \langle 0f | \hat{V}_{m0} | f0 \rangle] \delta_{n0} (1 - \delta_{m0}). \quad (3,2b)$$

При  $\hat{M}^{(1)} = 0$  уравнение (3,1) уже было рассмотрено в гл. I. Оно возникает при отыскании энергии и волновых функций экситонов в идеальном кристалле в гайтлер-лондоновском приближении.

Используя резольвенту, перепишем уравнение (3,1) в виде

$$u = (\varepsilon - \hat{M})^{-1} \hat{M}^{(1)}u. \quad (3,3)$$

Для написания резольвенты достаточно знать решения невозмущенной задачи

$$\varepsilon u = \hat{M}u.$$

Поэтому, используя результаты, полученные в гл. II, находим

$$(\varepsilon - \hat{M})_{\alpha, \beta}^{-1} = \frac{1}{N} \sum_{\mu \mathbf{k}} \frac{u_{\alpha\mu}(\mathbf{k}) u_{\beta\mu}^*(\mathbf{k})}{\varepsilon - E_{\mu}(\mathbf{k})} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta})}. \quad (3,4)$$

Подставляя (3,4) в (3,3) и используя (3,2), получаем

$$u(\alpha) = \frac{1}{N} \sum_{\mu \mathbf{k}} \frac{u_{\alpha\mu}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\alpha}}}{\varepsilon - E_{\mu}(\mathbf{k})} \left\{ \left[ \sum'_{\mathbf{m}\beta} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\mathbf{m}\beta}} u_{\beta\mu}^*(\mathbf{k}) \tilde{M}_{\mathbf{m}\beta, 01} \right] u(01) + \right. \\ \left. + u_{1\mu}^*(\mathbf{k}) \left[ \sum'_{\mathbf{m}\beta} \tilde{M}_{01, \mathbf{m}\beta} u(\mathbf{m}\beta) \right] - (\Delta_f - \Delta'_f) u_{1\mu}^*(\mathbf{k}) u(01) \right\}, \quad (3,5)$$

где

$$\tilde{M}_{\mathbf{m}\beta, 01} = \langle 0f | \hat{V}_{\mathbf{m}\beta, 01} | f_1 0 \rangle - \langle 0f | \hat{V}'_{\mathbf{m}\beta, 01} | f_1 0 \rangle. \quad (3,6)$$

Введем теперь обозначения

$$A_{\mu}(\mathbf{k}) = \sum'_{\mathbf{m}\beta} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\mathbf{m}\beta}} u_{\beta\mu}(\mathbf{k}) \tilde{M}_{01, \mathbf{m}\beta}, \quad \mathcal{D} = \sum'_{\mathbf{m}\beta} \tilde{M}_{01, \mathbf{m}\beta} u(\mathbf{m}\beta) \quad (3,7)$$

и заметим, что значения  $u(\alpha)$  зависят от двух неизвестных параметров:  $\mathcal{D}$  и  $u(01)$ . Для определения этих параметров умножим уравнение (3,5) на  $\tilde{M}_{01, \alpha}$  и просуммируем по всем значениям  $(\alpha) \neq (0, 1)$ . В результате получается уравнение, связывающее величины  $\mathcal{D}$  и  $u(01)$ . Для того чтобы получить второе уравнение, положим в (3,5)  $(\alpha) = (01)$ . Таким образом, мы получаем следующую систему двух уравнений с двумя неизвестными:

$$u(01) = \frac{1}{N} \sum_{\mu \mathbf{k}} \frac{u_{1\mu}(\mathbf{k})}{\varepsilon - E_{\mu}(\mathbf{k})} \left\{ A_{\mu}^*(\mathbf{k}) u(01) + \right. \\ \left. + (\Delta_f - \Delta'_f) u_{1\mu}^*(\mathbf{k}) u(01) + u_{1\mu}^*(\mathbf{k}) \mathcal{D} \right\}, \quad (3,8a)$$

$$\mathcal{D} = \frac{1}{N} \sum_{\mu \mathbf{k}} \frac{A_{\mu}(\mathbf{k})}{\varepsilon - E_{\mu}(\mathbf{k})} \left\{ A_{\mu}^*(\mathbf{k}) u(01) - \right. \\ \left. - (\Delta_f - \Delta'_f) u_{1\mu}^*(\mathbf{k}) u(01) + u_{1\mu}^*(\mathbf{k}) \mathcal{D} \right\}. \quad (3,8b)$$

Система уравнений (3,8) имеет нетривиальные решения только в том случае, если ее детерминант обращается в нуль. Это условие служит для определения собственных значений  $\varepsilon$ , которые, таким

образом, удовлетворяют уравнению

$$T(\varepsilon) = 0, \quad (3,9)$$

где

$$T(\varepsilon) =$$

$$= \left| \begin{array}{cc} 1 - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mu} \frac{A_\mu(\mathbf{k}) u_{1\mu}^*(\mathbf{k})}{\varepsilon - E_\mu(\mathbf{k})}, & - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mu} \frac{|A_\mu(\mathbf{k})|^2 + A_\mu(\mathbf{k}) u_{1\mu}^*(\mathbf{k}) (\Delta_f - \Delta'_f)}{\varepsilon - E_\mu(\mathbf{k})} \\ - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mu} \frac{|u_{1\mu}(\mathbf{k})|^2}{\varepsilon - E_\mu(\mathbf{k})}, & 1 - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mu} \frac{u_{1\mu}(\mathbf{k}) A_\mu^*(\mathbf{k}) - (\Delta_f - \Delta'_f) |u_{1\mu}(\mathbf{k})|^2}{\varepsilon - E_\mu(\mathbf{k})} \end{array} \right|. \quad (3,10)$$

Локальные состояния в примесном кристалле существуют только в тех случаях, когда уравнение  $T(\varepsilon) = 0$  имеет вещественные корни, расположенные вне области непрерывного спектра. Иногда это условие не выполняется.

Рассмотрим некоторые частные случаи.

а) Вакансия в кристалле (см. также [2, 9]). Так как вероятность локализации возбуждения на вакансии равна нулю,  $u(01) = 0$ . Поэтому для того, чтобы величина  $\mathcal{D}$  была отлична от нуля, необходимо, согласно (3,8), чтобы значение  $\varepsilon$  одновременно удовлетворяло условиям

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mu} \frac{|u_{1\mu}(\mathbf{k})|^2}{\varepsilon - E_\mu(\mathbf{k})} = 0, \quad \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mu} \frac{A_\mu(\mathbf{k}) u_{1\mu}^*(\mathbf{k})}{\varepsilon - E_\mu(\mathbf{k})} = 1. \quad (3,11)$$

Второе из этих уравнений можно несколько преобразовать. Действительно, в случае вакансии

$$\begin{aligned} \tilde{M}_{\mathbf{m}\beta, 01} &= -\langle 0f | \tilde{V}_{\mathbf{m}\beta, 01} | f0 \rangle, \\ A_\mu(\mathbf{k}) &= -\sum'_{\mathbf{m}\beta} M_{\mathbf{m}\beta, 01} u_{\beta\mu}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\mathbf{m}\beta}} = -E_\mu(\mathbf{k}) u_{1\mu}(\mathbf{k}). \end{aligned}$$

Поэтому

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mu} \frac{A_\mu(\mathbf{k}) u_{1\mu}^*(\mathbf{k})}{\varepsilon - E_\mu(\mathbf{k})} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mu} |u_{1\mu}(\mathbf{k})|^2 - \frac{\varepsilon}{N} \sum_{\mathbf{k}\mu} \frac{|u_{1\mu}(\mathbf{k})|^2}{\varepsilon - E_\mu(\mathbf{k})}$$

и, используя условие нормировки

$$\sum_{\mu} |u_{1\mu}(\mathbf{k})|^2 = 1,$$

убеждаемся, что второе из соотношений (3,11) принимает вид

$$\frac{\varepsilon}{N} \sum_{\mathbf{k}\mu} \frac{|u_{1\mu}(\mathbf{k})|^2}{\varepsilon - E_\mu(\mathbf{k})} = 0. \quad (3,12)$$

Таким образом, окончательно находим следующее уравнение для определения энергий локальных состояний:

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mu} \frac{|u_{1\mu}(\mathbf{k})|^2}{\varepsilon - E_{\mu}(\mathbf{k})} = 0. \quad (3.13)$$

Из этого уравнения, в частности, следует, что в кристаллах с одной молекулой в элементарной ячейке локальные состояния рассматриваемого типа под влиянием вакансий не возникают. Действительно, в этом случае  $f$ -му молекулярному терму соответствует только одна зона, так что в сумме по  $\mu$ , фигурирующей в (3.13), содержится только одно слагаемое. Если же  $\varepsilon$  лежит вне экситонной зоны, т. е. если  $\varepsilon > E(\mathbf{k})$  или  $\varepsilon < E(\mathbf{k})$ , левая часть уравнения (3.13) не обращается в нуль ни при каких значениях  $\varepsilon$ .

Аналогичное заключение можно сделать также относительно кристаллов типа кристаллов нафталина, где обе зоны давидовского расщепления для некоторых направлений  $\mathbf{k}$  смыкаются (см. гл. I), образуя как бы единую зону непрерывного спектра энергий.

Однако в этих рассуждениях мы принимали во внимание лишь один терм  $f$  молекул основного вещества. Если же не делать такого допущения, то даже в кристаллах с одной молекулой в элементарной ячейке, благодаря вакансии, локальные состояния возникают. Действительно, примем во внимание в (3.13) две зоны  $\mu = 1, 2$  и предположим, ради простоты, что расстояние между этими зонами, т. е.  $|E_1(\mathbf{k}) - E_2(\mathbf{k})|$ , велико по сравнению с ширинами этих зон. Поскольку в кристаллах с одной молекулой в элементарной ячейке  $u_{1\mu}(\mathbf{k}) = 1$ , положение локального терма определится соотношением

$$\varepsilon = \frac{1}{2} (E_1 + E_2).$$

Если в элементарной ячейке кристалла две молекулы, то локальный уровень может быть расположен между энергетическими зонами  $\mu = 1, 2$ , соответствующими одному и тому же молекулярному уровню  $f$ . При выполнении сделанных выше допущений о ширинах зон положение локального уровня определяется соотношением

$$\varepsilon = a_1 E_1 + a_2 E_2,$$

где

$$a_{\mu} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} |u_{1\mu}(\mathbf{k})|^2.$$

б) Рассмотрим теперь случай примеси, которая отличается от молекул растворителя только тем, что в ней несколько атомов замещены их изотопами. Такое замещение приводит к смещению спектральных термов примеси, однако матричные элементы оператора взаимодействия молекулы примеси с молекулами основного вещества можно считать

в первом приближении такими же, как и для молекул основного вещества. В этом случае  $\tilde{M}_{m3,01} = 0$  и, следовательно,  $A_{\mu}(\mathbf{k}) = 0$ , так что уравнение (3,10) для определения положения локального терма принимает вид

$$1 = \frac{(\Delta'_{f_1} - \Delta_f)}{N} \sum_{\mathbf{k}\mu} \frac{|u_{1\mu}(\mathbf{k})|^2}{\varepsilon - E_{\mu}(\mathbf{k})}. \quad (3,14)$$

Это уравнение по своей структуре совпадает с аналогичным уравнением, которое возникает при исследовании локальных колебаний, обусловленных наличием изотопической примеси, и уже обсуждалось И. М. Лифшицем [1]. Результат его рассмотрения состоит в следующем.

В трехмерных кристаллах при стремлении  $\varepsilon$  к краю непрерывного спектра сумма, стоящая в правой части уравнения (3,14), всегда остается конечной, тогда как с удалением от края непрерывного спектра эта сумма убывает (когда величина  $\varepsilon$  расположена вне области экситонной зоны и если в (3,14) ограничиться учетом лишь одной какой-либо зоны). Поэтому, если разность  $|\Delta'_{f_1} - \Delta_f|$  достаточно мала, локальные состояния не возникают. Наоборот, в одномерном случае при стремлении  $\varepsilon$  к краю непрерывного спектра упомянутая выше сумма расходится. Поэтому в одномерном случае локальные состояния существуют при сколь угодно малых значениях  $|\Delta'_{f_1} - \Delta_f|$ .

Уравнение (3,14), кроме того, обладает некоторой особенностью, характерной именно для молекулярного кристалла с примесью. Для того чтобы пояснить ее сущность, допустим, что уровень примеси весьма удален от уровней  $E_{\mu}(\mathbf{k})$ . Тогда очевидно, что для таких локальных состояний, для которых уровень  $\varepsilon$  близок к какому-либо из значений  $E_{\mu}$ , уравнение (3,14) упрощается и с точностью до малых слагаемых порядка  $\frac{|\varepsilon - E_{\mu}|}{|\Delta'_{f_1} - \Delta_f|}$  принимает вид уравнения (3,13), кото-

рое ранее было получено для случая вакансии. Этот результат представляется вполне естественным, если учесть, что при больших  $|\Delta_f - \Delta'_{f_1}|$  резонансное взаимодействие между молекулой примеси и молекулами основного вещества ослаблено, так что возбуждение кристалла практически примесь не затрагивает.

В случае малого  $|\varepsilon - E_{\mu}|$  возбуждение может быть названо экситоном, «прилипшим» к дефекту, или экситоном, «связанным» с дефектом. В этом случае благодаря дефекту из экситонной зоны отщепляются состояния возбуждения кристалла, локализованные на дефекте, причем появление этих состояний непосредственно обусловлено наличием межмолекулярного взаимодействия. Если этим взаимодействием пренебречь, то состояния «связанных» с дефектом экситонов не возникают.

В то же время собственно примесное возбужденное состояние с  $\varepsilon \simeq \Delta'_{f_1}$ , разумеется, сохраняется и при неучете межмолекулярного взаимодействия. Если  $|\Delta_f - \Delta'_{f_1}|$  велико, то это взаимодействие для локального состояния с  $\varepsilon \simeq \Delta'_{f_1}$  вносит лишь несущественные поправки к энергии. При неучете межмолекулярного взаимодействия значения  $E_\mu(\mathbf{k})$ ,  $\mu = 1, 2, \dots, \sigma$ , равны  $\Delta_f$ , так что в этом приближении уравнение (3,14) принимает вид [если учесть условие нормировки величин  $u_{\alpha\mu}(\mathbf{k})$ ]

$$1 = \frac{\Delta'_{f_1} - \Delta_f}{\varepsilon - \Delta_f}$$

и дает, как и следовало ожидать, значение  $\varepsilon = \Delta'_{f_1}$ .

Из сказанного, таким образом, следует, что с примесью, уровни которой удалены от уровней молекул основного вещества, могут быть связаны два типа локальных состояний. Те из них, которые энергетически близки к экситонным зонам, т. е. состояния «прилипших к примеси» экситонов, слабо зависят от свойств примеси и близки по своим свойствам к состояниям, которые могут быть найдены при исследовании локальных возбуждений, возникающих благодаря вакансиям \*).

Второй же тип локальных возбужденных состояний непосредственно определяется свойствами примеси и в первом приближении не зависит от межмолекулярного взаимодействия. Наличие этих двух типов локальных состояний может быть существенным в процессах захвата экситонов примесью (см. § 5 гл. IX).

#### § 4. Поляризация примесного поглощения в молекулярных кристаллах

Резонансное взаимодействие между примесью и молекулами основного вещества становится особенно существенным в тех случаях, когда расстояние между уровнями примеси и растворителя мало по сравнению с величиной этого резонансного взаимодействия. В этом случае возбуждение кристалла с примесью уже не локализовано на молекуле примеси, а охватывает и близлежащие молекулы растворителя, так что для этих молекул коэффициенты  $u(nf)$  ( $n \neq 0$ ) по модулю оказываются одного порядка с  $u(0f_1)$ . В этом случае воз-

\*) Из сказанного выше следует, что в кристаллах типа кристалла нафталина, содержащих молекулы примеси с большими значениями величины  $\Delta_f - \Delta'_{f_1}$ , такие локальные состояния («прилипшие к примеси» экситоны) с энергиями  $\varepsilon < E_\mu$  не возникают, если не принимается во внимание, как это было сделано выше, деформация решетки, вообще говоря, возникающая при замещении молекул основного вещества примесной молекулой.

буждение практически сосредоточено на молекулах растворителя и охватывает область, которая может значительно превышать постоянную решетки. В этих условиях поглощение в примесной полосе определяется главным образом структурой экситонной зоны, и, кроме того, как это впервые показал Рашба [3], это поглощение в некоторых случаях может быть поляризованным вдоль кристаллографических осей кристалла.

Рассмотрим ниже вопрос о поляризации поглощения более подробно, причем ради простоты ограничимся случаем изотопической примеси. Как уже указывалось в § 3, при замещении нескольких атомов в молекуле основной эффект состоит в некотором смещении термов молекулы. Волновую же функцию молекулы в первом приближении можно считать неизменившейся. В этом приближении матричный элемент дипольного момента  $\mathbf{p}_1^{0f_1} = \mathbf{p}_1^{0f}$ , так что, в соответствии с формулой (2,11),

$$\mathbf{P} = \sum_{n\alpha} u(n\alpha) \mathbf{p}_\alpha^{0f}, \quad (4,1)$$

где

$$u(n\alpha) = u(nf) \text{ для } n\alpha \neq (01) \text{ и } u(01) \equiv u(0f_1).$$

Подставляя в (4,1) выражение  $u(n\alpha)$ , определяемое соотношением (3,5), и вспоминая, что для изотопической примеси  $\tilde{M}_{m\beta, 01} = 0$ , находим

$$\mathbf{P} = (\Delta'_{f_1} - \Delta_f) u(01) \sum_{\mu} \frac{u_{1\mu}(0) \mathbf{P}_{\mu}(0)}{\varepsilon - E_{\mu}(0)}, \quad (4,2)$$

где

$$\mathbf{P}_{\mu}(\mathbf{k}) \equiv \langle 0 | \mathbf{P} | \mu \mathbf{k} \rangle = \sum_{\alpha} u_{\alpha\mu}(\mathbf{k}) \mathbf{p}_{\alpha}^{0f} \quad (4,3)$$

— матричный элемент оператора дипольного момента элементарной ячейки кристалла, построенный в приближении Гайтлера — Лондона (см. гл. I) на волновых функциях основного и  $(\mu\mathbf{k})$ -го экситонного состояния.

В кристаллах типа кристалла нафталина, содержащих две молекулы в элементарной ячейке\*),  $u_{1\mu}(0) = 1/\sqrt{2}$  (см. гл. I). Что же касается векторов  $\mathbf{P}_{\mu}(0)$ ,  $\mu = 1, 2$ , то один из них оказывается поляризованным вдоль моноклинной оси, тогда как другой — перпендикулярно этой оси. Следовательно, интенсивность примесного поглощения света, поляризованного вдоль моноклинной оси, может, вообще говоря, оказаться отличной от интенсивности примесного поглощения света, поляризованного перпендикулярно этой оси. Соответствующее отношение интенсивностей  $I_1/I_2$ , как это следует из формулы (4,2),

\*) В дальнейшем будем, ради простоты, пренебрегать зависимостью величин  $u_{\alpha\mu}(\mathbf{k})$  при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  от направления  $\mathbf{k}$ .

оказывается в этом случае равным

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{F_1}{F_2} \left( \frac{\varepsilon - E_2(0)}{\varepsilon - E_1(0)} \right)^2, \quad (4.4)$$

где  $F_1$ ,  $F_2$  — силы осцилляторов собственного поглощения кристалла при отсутствии примеси в соответствующих компонентах.

Из этого соотношения следует, что приближение уровня локального состояния к одному из значений энергии  $E_1(0)$  или  $E_2(0)$  должно приводить к «разгоранию» соответствующей компоненты примесного поглощения.

В соотношении (4,4) структура экситонных зон растворителя входит лишь неявно — через энергию локального состояния  $\varepsilon$  [см. формулу (3,14)]. Поэтому более удобным, с точки зрения изучения деталей структуры экситонных зон, является исследование зависимости абсолютных значений  $I_1$  и  $I_2$  от величины смещения терма примесной молекулы. В соответствии с (4,2)

$$I_\mu \sim \varepsilon (\Delta'_{f_1} - \Delta_f)^2 |u(01)|^2 \frac{|P_\mu(0)|^2}{[\varepsilon - E_\mu(0)]^2}. \quad (4.5)$$

Значение  $|u(01)|^2$  можно найти из условия нормировки

$$\sum_{n\alpha} |u(n\alpha)|^2 = 1. \quad (4.6)$$

Подставляя в (4,6) выражение для  $u(n\alpha)$ , определяемое соотношением (3,5) при условии  $\tilde{M}_{m\beta, 01} = 0$ , находим, что величина  $|u(01)|^2$  определяется из уравнения

$$1 = (\Delta'_{f_1} - \Delta_f)^2 \frac{|u(01)|^2}{N} \sum_{\mu\mathbf{k}} \frac{|u_{1\mu}(\mathbf{k})|^2}{[\varepsilon - E_\mu(\mathbf{k})]^2}. \quad (4.7)$$

В этом соотношении энергия локального состояния  $\varepsilon$  предполагается известной и равной корню уравнения (3,14).

Конкретные вычисления величин  $\varepsilon$  и  $|u(01)|^2$  можно осуществить лишь при задании формы экситонной зоны. Эти вычисления не сложны, хотя и громоздки, и мы здесь приведем лишь их результаты (более подробно эти вычисления можно найти в работах Рашбы [3]; отметим, что в них используется несколько иная методика рассмотрения обсуждаемых в этом параграфе вопросов). Расчеты показывают, что если под влиянием изотопической примеси из экситонной зоны отщепляется локальный уровень, то в зависимости от структуры ближайшей экситонной зоны закон «разгорания» поляризованных компонент примесного поглощения оказывается существенно различным.

Допустим, что нижней зоне соответствует индекс  $\mu = 1$  и уровень примеси расположен ниже этой зоны. Если дну этой зоны отвечает волновой вектор  $\mathbf{k} = 0$ , то при  $\varepsilon \rightarrow E_1(0)$  величина  $I_1$  возрастает как



$[\varepsilon - E_1(0)]^{-3/2}$ , тогда как  $I_2$  убывает как  $[\varepsilon - E_1(0)]^{1/2}$ . Если же дну экситонной зоны  $E_1(\mathbf{k})$  отвечает значение волнового вектора  $\mathbf{k}_0 \neq 0$ , то при  $\varepsilon \rightarrow E_1(0)$  величины  $I_\mu \rightarrow 0$ , т. е. по мере приближения к краю зоны примесная полоса «погасает».

Теория Рашбы [3] получила убедительное экспериментальное подтверждение в работах Броуде и Шеки [4, 5] при исследовании спектров твердых растворов нафталина в дейтеронафталине.

В этих растворах растворителем и примесью являются молекулы, отличающиеся только изотопическим составом. Поскольку у изотопических молекул волновая функция электронов изменяется очень мало, энергии взаимодействия примесной изотопической молекулы с окружением остаются в первом приближении такими же, как и для молекул основного вещества. Поэтому решетка вокруг примеси практически не искажается. В то же время при дейтерировании энергетический уровень молекулы нафталина смещается примерно на  $15 \text{ см}^{-1}$  на один замещенный дейтерием атом водорода. Поэтому, имея дейтеронафталин с разной степенью дейтерирования, Броуде и Шека [4] смогли изучить особенности примесного поглощения для различных значений  $|\varepsilon - E_1(0)|$ .

Из соотношения (4,4) следует, что при  $E_1(0) \simeq E_2(0)$  (локализованные экситоны) отношение  $I_1/I_2$  не зависит от положения уровня примеси. Если же  $E_1(0) \neq E_2(0)$ , причем величина  $|E_1(0) - E_2(0)|$  велика по сравнению с шириной линии примесного поглощения, то по мере приближения энергии  $\varepsilon$ , например, к  $E_1(0)$  отношение  $I_1/I_2$  резко возрастает. Это обстоятельство, использованное в работах Броуде и Шеки [4, 5], позволило им выяснить, какие из экситонных состояний в кристалле нафталина, расположенные в области его первого электронного перехода, отвечают свободным, а какие — локализованным экситонам. Эти же исследования показали, что в нафталине свободные экситоны нижней зоны обладают минимумом энергии при малых  $\mathbf{k}$ .

### § 5. Экситонные состояния в смешанных молекулярных кристаллах

В предыдущем параграфе рассматривались электронные состояния в кристалле, которые возникают при наличии лишь одной примесной молекулы, уровень энергии возбуждения которой близок к экситонной зоне растворителя. Ясно, что соответствующие результаты теории могут быть использованы для анализа экспериментов лишь при достаточно малых концентрациях примеси, когда взаимодействием между примесными молекулами можно пренебречь.

При увеличении концентрации примеси становится существенным это взаимодействие, что приводит, как это было впервые показано в экспериментальной работе Броуде и Оноприенко [6], к целому ряду особенностей. В этой работе были исследованы спектры поглощения

кристаллических растворов дейтерозамещенных бензола. Основные ее результаты авторы формулируют следующим образом:

1. Каждой из двух компонент раствора может быть сопоставлен давидовский дублет сильно поляризованных полос, причем расщепление дублета, обусловленное резонансным взаимодействием молекул одного сорта, возрастает с ростом концентрации соответствующей компоненты.

2. Отношения интенсивностей полос в различных дублетах резко различаются между собой и отличаются от соответствующих величин для чистых кристаллов. По мере увеличения расстояния между полосами, соответствующими двум компонентам смеси, поляризационное отношение для каждой из них приближается к поляризационному отношению для чистого кристалла.

Поскольку в работе Броуде и Оноприенко [6] концентрации различных компонент были величинами одного порядка, теоретический анализ квантовых состояний такого смешанного раствора не может быть проведен посредством методов, традиционных для упорядоченных систем. Как показано Лифшицем [7], в этом случае требуется принципиально иной подход. Если, однако, не интересоваться эффектами, обусловленными флуктуациями распределения молекул различного рода в объеме кристалла, то приближенная теория наблюдавшихся в работе [6] эффектов, как это продемонстрировано в работе Броуде и Рашбы [8], может быть построена на основе сравнительно простого подхода.

В работе [8] рассмотрен кристаллический изотопический раствор замещения. Если  $\varepsilon_{n\alpha}^0$  — энергия возбуждения молекулы  $n\alpha$  в отсутствие межмолекулярных взаимодействий, равная энергии возбуждения в парах  $\varepsilon_i^0$  ( $i$  — сорт молекулы), то амплитуды возбуждения молекул  $a_{n\alpha}$  при заданном распределении молекул по узлам определяются минимизацией функционала энергии

$$E = \sum_{n\alpha} \left( \varepsilon_{n\alpha}^0 + \sum_{m\beta \neq n\alpha} \mathcal{D}_{n\alpha, m\beta} \right) |a_{n\alpha}|^2 + \sum'_{n\alpha, m\beta} a_{n\alpha}^* M_{n\alpha, m\beta} a_{m\beta} \quad (5.1)$$

при выполнении условия нормировки

$$\sum_{n\alpha} |a_{n\alpha}|^2 = 1.$$

Для однокомпонентных систем (5,1) переходит в выражение для энергии кристалла в приближении Гайтлера — Лондона (см. гл. I). В дальнейшем предполагается, что матричные элементы резонансного взаимодействия  $M_{n\alpha, m\beta}$  не зависят от изотопного состава молекул, расположенных в узлах  $n\alpha$  и  $m\beta$ . Имея в виду экситонные состояния кристалла, отвечающие большому длине волн, в работе [8] минимум (5,1) ищется на классе «сглаженных» функций  $a_{n\alpha} = N^{-1/2} a_{i\alpha}$ , где  $N$  — число ячеек в кристалле. Подставляя это значение  $a_{n\alpha}$  в (5,1) и обозначая

через  $c_i$  относительные концентрации компонент ( $\sum_i c_i = 1$ ), получаем

$$E = \sum_{i\alpha} c_i \left[ \varepsilon_i^0 + \sum_j \mathcal{D}_{ij} c_j \right] |a_{i\alpha}|^2 + \sum_{ij\alpha\beta} a_{i\alpha}^* c_i M_{\alpha\beta} c_j a_{j\beta}, \quad (5,2)$$

при условии

$$\sum_{i\alpha} c_i |a_{i\alpha}|^2 = 1.$$

Здесь

$$M_{\alpha\beta} = \sum_m M_{m\alpha, m\beta}, \quad \mathcal{D}_{ij} = \sum_{m\beta} \mathcal{D}_{m\alpha, m\beta}$$

в условиях, когда в узле  $m\alpha$  находится молекула сорта  $i$ , а в остальных узлах — молекулы сорта  $j$ . Варьируя (5,2) по  $a_{i\alpha}^*$ , получаем систему уравнений

$$(\varepsilon_i - E) a_{i\alpha} + \sum_{j\beta} M_{\alpha\beta} c_j a_{j\beta} = 0, \quad (5,3)$$

где

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^0 + \sum_j \mathcal{D}_{ij} c_j.$$

Поскольку второе слагаемое в (5,3) не зависит от  $i$ , для каждого собственного решения  $\tau$

$$(\varepsilon_i - E_\tau) a_{i\alpha}^\tau = b_\alpha^\tau, \quad (5,4)$$

т. е. амплитуды возбуждения на молекулах разных сортов обратно пропорциональны расстояниям их термов до полосы поглощения (это правило в работе (8) названо «правилом рычага»).

Используя (5,4), можно понизить порядок системы уравнений (5,3) до порядка, равного числу молекул в элементарной ячейке  $\sigma$ :

$$\sum_\beta M_{\alpha\beta} b_\beta = \mathcal{E} b_\alpha, \quad (5,5)$$

где

$$\frac{1}{\mathcal{E}} = \sum_j \frac{c_j}{E - \varepsilon_j}. \quad (5,6)$$

Уравнения (5,5) определяют значения энергии  $\mathcal{E}_\rho$ ,  $\rho = 1, 2, \dots, \sigma$ , где  $\sigma$  — число молекул в элементарной ячейке. Для каждого  $\mathcal{E}_\rho$  уравнение (5,6) в свою очередь определяет значения  $E_{\lambda\rho}$ ,  $\lambda = 1, 2, \dots, \nu$ , где  $\nu$  — число компонент в смеси ( $\tau \equiv (\lambda\rho)$ ).

Из уравнений (5,5) видно, что величины  $\mathcal{E}_\rho$  не зависят от состава раствора и совпадают с аналогичными величинами для чистых кристаллов.

Рассматривая уравнение (5,6) при  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_\rho$  как уравнение для  $E$ , легко получить следующее выражение для его корней:

$$\sum_\lambda E_{\lambda\rho} = \mathcal{E}_\rho + \sum_j \varepsilon_j. \quad (5,7)$$

Поскольку правая часть (5,7) не зависит от состава смеси, из этого соотношения следует, что сумма ширин всех давидовских мультиплетов не зависит от состава смеси и равна ширине мультиплета в чистом кристалле.

Вероятность перехода под действием света с электрическим вектором, поляризованным вдоль вектора  $\mathbf{l}$ , пропорциональна квадрату матричного элемента компоненты дипольного момента перехода вдоль  $\mathbf{l}$ , отнесенного к элементарной ячейке. Легко показать, что в рассматриваемой модели (более подробно см. [8]) эта величина, отвечающая возбуждению «экситонного состояния»  $\lambda\rho$ , определяется следующим выражением (ниже  $\mathbf{p}_\alpha$  — диполь перехода в молекуле  $\alpha$ ):

$$|1P^{\lambda\rho}|^2 = \left| \sum_{i\alpha} c_i a_{i\alpha}^\tau \mathbf{p}_\alpha \mathbf{l} \right|^2 = \frac{1}{\varepsilon_\rho^2} \frac{\left| \sum_\alpha B_\alpha^0 \mathbf{p}_\alpha \mathbf{l} \right|^2}{\sum_i \frac{c_i}{(\varepsilon_i - E_{\lambda\rho})^2}}, \quad (5,8)$$

где

$$B_\alpha^0 = b_\alpha^\tau \left| \sum_i \frac{c_i}{(\varepsilon_i - E_\tau)^2} \right|^{1/2}.$$

Формулы (5,8), (5,7) и (5,6), из которых последнюю можно переписать также в виде

$$\frac{1}{\varepsilon_\rho} = \sum_j \frac{c_j}{E_{\lambda\rho} - \varepsilon_j},$$

представляют собой основной результат теории, подлежащий сравнению с экспериментом. Такое сравнение показывает (более подробно см. [8]), что указанные результаты теории (т. е. постоянство  $\varepsilon_\rho$  для различных мультиплетов, правило сумм для ширин давидовских дублетов и закон распределения интенсивностей) действительно находят себе подтверждение в эксперименте по изотопическому эффекту на смесях различных дейтерозамещенных бензола.

В заключение отметим, что в изложенной выше теории, естественно, могли быть отражены лишь сравнительно грубые черты спектра смеси. Использованное в этой теории допущение о независимости величины  $a_{n\alpha}$  от  $\mathbf{n}$  фактически не позволило рассмотреть более тонкие эффекты, такие, например, как концентрационное уширение уровней и некоторые другие, существенно связанные с неперiodическим распределением различных изотопов по решетке (см. [7]). Дальнейшее развитие теории электронных состояний в смешанных молекулярных кристаллах читатель может найти в работе Крейга и Филпотта [9], где приведены также некоторые новые экспериментальные данные.

## ГЛАВА VII

### ЕСТЕСТВЕННАЯ ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И КРУГОВОЙ ДИХРОИЗМ

#### § 1. Введение

Как уже указывалось (§ 4 гл. III; см. также, например, [1, 2]), естественная оптическая активность (гиротропия) является одним из эффектов пространственной дисперсии.

Для электромагнитных волн в оптическом диапазоне параметр

$$ka = \frac{2\pi a}{\lambda} = \frac{2\pi a}{\lambda_0} n$$

( $a$  — постоянная решетки,  $\lambda_0$  — длина волны в пустоте,  $n$  — коэффициент преломления) является малой величиной,  $ka \simeq 10^{-3} \ll 1$ . Поэтому при исследовании эффектов пространственной дисперсии вместо, вообще говоря, сложных функций волнового вектора  $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  или  $\epsilon_{ij}^{-1}(\omega, \mathbf{k})$  в оптическом диапазоне длин волн можно использовать разложения этих тензоров в ряд по степеням волнового вектора. Существенно, что в большинстве случаев достаточно в этих разложениях ограничиться учетом лишь небольшого числа слагаемых. В частности, в гиротропных кристаллах пространственная дисперсия приводит к тому, что в этих разложениях появляются слагаемые, линейные по  $\mathbf{k}$  (см. [1], а также [2]). В первом приближении слагаемые более высокого порядка по  $\mathbf{k}$  можно опустить, так что, например, для тензора  $\epsilon_{lm}(\omega, \mathbf{k})$  получаем \*)

$$\epsilon_{lm}(\omega, \mathbf{k}) = \epsilon_{lm}(\omega, 0) + i\gamma_{lmn}(\omega) k_n, \quad (1.1)$$

где  $\epsilon_{lm}(\omega, 0)$  — тензор диэлектрической проницаемости кристалла при

---

\*) Соотношение (1.1), где тензор  $\gamma_{lmn}$  принят не зависящим от  $\mathbf{k}$ , не позволяет рассмотреть оптические эффекты, возникающие в связи с аномальной нормальной волной, которая, в принципе, может появиться в окрестности линии экситонного поглощения. Возможность возникновения аномальной волны в гиротропных кристаллах была указана В. Л. Гинзбургом. В книге [2] рассмотрен целый ряд оптических явлений, обусловленных наличием этой аномальной волны. Поэтому здесь эти явления обсуждаться не будут. Использование же (1.1) означает, что речь далее идет о таких областях спектра или таких кристаллах, где эффект аномальной волны отсутствует (в [2] указаны соответствующие количественные критерии).

неучете пространственной дисперсии, а  $\gamma_{lmn}(\omega)$  — тензор третьего ранга, антисимметричный относительно перестановки индексов  $l$  и  $m$ .

Соотношение (1,1) лежит в основе феноменологического рассмотрения естественной оптической активности. Результаты такого рассмотрения подробно освещены в ряде монографий (см., например, [1], а также [2], где это рассмотрение проведено с учетом добавочной волны, возникающей в окрестности резонанса). Это рассмотрение позволяет выразить через компоненты тензоров  $\epsilon_{lm}(\omega, 0)$  и  $\gamma_{lmn}(\omega)$  вращательную способность кристалла (т. е. величину вращения плоскости поляризации линейно поляризованного монохроматического света на единицу длины пути), однако сами тензоры  $\epsilon_{lm}(\omega, 0)$  и  $\gamma_{lmn}(\omega)$ , как, впрочем, и вообще тензор  $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ , в рамках феноменологического подхода считаются заданными, а их выражение может быть найдено лишь в рамках микроскопической теории.

Как уже указывалось в гл. III, распространение нормальных волн в кристалле может быть изучено как с использованием тензора  $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ , так и с использованием тензора  $\epsilon_{\perp ij}(\omega, \mathbf{k})$ . Вычисление тензора  $\epsilon_{\perp ij}(\omega, \mathbf{k})$  является методически более предпочтительным, если известны экситонные состояния кристалла при полном учете кулоновского взаимодействия. Поскольку в гл. I и II состояния экситонов в молекулярных кристаллах определялись при полном учете кулоновского взаимодействия, ниже мы при рассмотрении гиротропных кристаллов будем использовать тензор  $\epsilon_{\perp ij}(\omega, \mathbf{k})$ .

С точностью до линейных по  $\mathbf{k}$  слагаемых \*)

$$\epsilon_{\perp, lm}(\omega, \mathbf{k}) = \epsilon_{\perp, lm}(\omega; \mathbf{s}) + i\gamma_{lmn}^{\perp}(\omega; \mathbf{s})k_n. \quad (1,2)$$

В то же время следует иметь в виду, что, поскольку тензор  $\gamma_{lmn}^{\perp}(\omega; \mathbf{s})$  зависит от направления  $\mathbf{s} = \mathbf{k}/k$ , его симметрия совпадает с симметрией тензора  $\gamma_{lmn}(\omega)$  лишь для таких направлений  $\mathbf{s}$ , которые остаются инвариантными относительно операций симметрии группы кристаллического класса. В частности, для гиротропных одноосных кристаллов таким направлением является направление оптической оси. При произвольных  $\mathbf{s}$  тензорная величина  $\gamma_{lmn}^{\perp}(\omega; \mathbf{s})$  даже в кристаллах достаточно высокой симметрии, вообще говоря, имеет больше отличных от нуля компонент, чем соответствующий тензор  $\gamma_{lmn}(\omega)$ .

Общее выражение для фигурирующего в (1,2) тензора  $\epsilon_{\perp ij}(\omega, \mathbf{k})$  определяется соотношением (3,9) гл. IV. Ниже мы используем это соотношение применительно к гиротропным молекулярным кристаллам и на его основе найдем выражение для тензора  $\gamma_{lmn}^{\perp}(\omega; \mathbf{s})$ .

\*) Здесь и ниже используется обозначение, в соответствии с которым, например, тензор  $\epsilon_{\perp ij}(\omega; \mathbf{s}) \equiv \epsilon_{\perp ij}(\omega, \mathbf{k})$  при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  для фиксированного направления  $\mathbf{s} = \mathbf{k}/k$ .

§ 2. Тензор  $\gamma_{lmn}^{\perp}(\omega; \mathbf{s})$  в молекулярных кристаллах

Будем, ради простоты, считать, что кристалл находится в основном состоянии. В этом случае, в соответствии с формулой (3,9) гл. IV,

$$\epsilon_{\perp, ij}(\omega, \mathbf{k}) = \left( 1 - \frac{4\pi}{\omega^2 V} \sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}^2}{m_{\alpha}} \right) \delta_{ij} - \frac{4\pi c^2}{\omega^2 V} \sum_{\mu} \left\{ \frac{M_{0; \mathbf{k}\mu}^i(-\mathbf{k}) M_{\mathbf{k}\mu; 0}^j(\mathbf{k})}{\hbar\omega - E_{\mu}(\mathbf{k})} - \frac{M_{-\mathbf{k}\mu; 0}^i(-\mathbf{k}) M_{0; -\mathbf{k}\mu}^j(\mathbf{k})}{\hbar\omega + E_{\mu}(-\mathbf{k})} \right\}. \quad (2,1)$$

Из этого выражения следует, что для разложения тензора  $\epsilon_{\perp, ij}(\omega, \mathbf{k})$  в ряд по степеням  $\mathbf{k}$  достаточно проанализировать зависимость от  $\mathbf{k}$  матричных элементов  $M_{0; \pm \mathbf{k}\mu}(\pm \mathbf{k})$ , а также энергий экситонов  $E_{\mu}(\mathbf{k})$ .

В соответствии с (3,2) гл. IV оператор  $\hat{M}(\mathbf{k})$ , обусловленный вкладом электронов, с точностью до линейных по  $\mathbf{k}$  слагаемых равен

$$\hat{M}^l(\mathbf{k}) = -\frac{e}{mc} \sum_n \{ \hat{J}_l^n + ik_p \hat{Q}_{pl}^n \} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_n} \equiv \sum_n \hat{M}_n^l(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_n}, \quad (2,2)$$

$$\hat{M}_n^l(\mathbf{k}) = -\frac{e}{mc} (\hat{J}_l^n + ik_p \hat{Q}_{pl}^n), \quad (2,3)$$

где индекс  $n$  пробегает все молекулы кристалла и где введены обозначения

$$\hat{J}_l^n = \sum_{\nu(n)} \hat{j}_l^{\nu}, \quad \hat{Q}_{pl}^n = \frac{1}{2} \sum_{\nu(n)} (\hat{j}_l^{\nu} r_p^{\nu} + r_p^{\nu} \hat{j}_l^{\nu}). \quad (2,4)$$

В (2,4) индекс  $\nu(n)$  определяет номер электрона, принадлежащего молекуле  $n$ ,  $j_l^{\nu}$  — его импульс, а радиус-вектор  $\mathbf{r}^{\nu}$  определяет его положение относительно узла решетки  $n$ . Таким образом, соотношением (2,2) оператор  $\hat{M}(\mathbf{k})$  фактически представлен в виде суммы операторов, каждый из которых действует на электроны только одной из молекул кристалла. Такое представление оператора  $\hat{M}$  является удобным при анализе свойств молекулярных кристаллов в экситонной области спектра, ибо в этой области спектра, как уже указывалось в гл. I, II, отдельные молекулы все еще сохраняют свою индивидуальность.

В гайтлер-лондоновском приближении экситоны были рассмотрены в гл. I. В соответствии с результатами § 1 этой главы волновая функция основного состояния кристалла

$$\Psi_0 = \prod_{n\alpha} \varphi_{n\alpha}^0, \quad (2,5)$$

тогда как волновая функция  $\mu$ -го экситонного состояния, отвечающего  $f$ -му молекулярному состоянию, определяется соотношением

[см. также (1,21) гл. I]

$$\Psi_{\mu(f)}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha} u_{\alpha\mu}(\mathbf{k}) \chi_{\alpha}^f e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\alpha}}, \quad \chi_{\alpha}^f = \varphi_{\alpha}^f \prod_{m\beta \neq \alpha} \varphi_{m\beta}^0. \quad (2,6)$$

Поэтому, используя (2,5) и (2,6), находим

$$M_{0; \mathbf{k}\mu}^l(-\mathbf{k}) = \sqrt{N} \sum_{\alpha} u_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{k}) \langle \varphi_{\alpha}^0 | M_{\alpha}^l(-\mathbf{k}) | \varphi_{\alpha}^f \rangle. \quad (2,7)$$

Поскольку

$$\sqrt{N} \sum_{\alpha} u_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{k}) \mathbf{J}_{\alpha}^{of} = \langle \Psi_0 | \mathbf{J} | \Psi_{\mu(f)}(\mathbf{k}) \rangle,$$

где  $\mathbf{J}$  — оператор импульса всех электронов в кристалле, находим, что

$$\frac{e}{m} \sum_{\alpha} u_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{k}) \mathbf{J}_{\alpha}^{of} = -i \frac{E_{\mu(f)}(\mathbf{k})}{\hbar} \sum_{\alpha} u_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{k}) \mathbf{p}_{\alpha}^{of},$$

где  $\mathbf{p}_{\alpha}^{of}$  — электрический дипольный момент перехода  $0 \rightarrow f$  в молекуле  $\alpha$ . Поэтому, в силу (2,7) и (2,3),

$$M_{0; \mathbf{k}\mu}(0) = -i \frac{E_{\mu(f)}(\mathbf{k})}{\hbar c} \sqrt{N} \sum_{\alpha} u_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{k}) \mathbf{p}_{\alpha}^{of}. \quad (2,7a)$$

Величины  $u_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{k})$ , как и матрица резонансного взаимодействия, при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  являются, вообще говоря, неаналитическими функциями  $\mathbf{k}$ . Поэтому коэффициенты разложения величины  $u_{\alpha\mu}(\mathbf{k})$  в ряд по степеням  $\mathbf{k}$  зависят, вообще говоря, от  $\mathbf{s} = \mathbf{k}/k^*$ :

$$u_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{k}) = u_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{s}) + ikC_{\alpha\mu}^f(\mathbf{s}) + \dots \quad (2,8)$$

Подставляя (2,8) в (2,7) и принимая во внимание соотношение (2,3), находим, что с точностью до линейных по  $\mathbf{k}$  слагаемых

$$M_{0; \mathbf{k}\mu}^l(-\mathbf{k}) M_{\mathbf{k}\mu; 0}^m(\mathbf{k}) = M_{0; \mathbf{s}\mu}^l(0) M_{\mathbf{s}\mu; 0}^m(0) \frac{E_{\mu(f)}^2(\mathbf{k})}{E_{\mu(f)}^2(\mathbf{s})} + \\ + i \frac{N}{c^2} \left( \frac{E_{\mu(f)}(\mathbf{s})}{\hbar} \right)^2 g_{lmn}^{I\mu}(\mathbf{s}) k_n + i \frac{N}{c^2} \left( \frac{E_{\mu(f)}(\mathbf{s})}{\hbar} \right) g_{lmn}^{II\mu}(\mathbf{s}) k_n, \quad (2,9)$$

где

$$g_{lmn}^{I\mu(f)}(\mathbf{s}) = - \sum_{\alpha\beta} \left[ u_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{s}) \tilde{C}_{\beta\mu}^n(\mathbf{s}) - C_{\alpha\mu}^n(\mathbf{s}) u_{\beta\mu}^*(\mathbf{s}) \right] p_{\alpha l}^{of} p_{\beta m}^{f0}, \quad (2,10)$$

$$g_{lmn}^{II\mu(f)}(\mathbf{s}) = -i \frac{e}{m} \sum_{\alpha\beta} u_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{s}) u_{\beta\mu}^*(\mathbf{s}) \left[ p_{\alpha l}^{of} Q_{\beta nm}^{f0} + Q_{\alpha nl}^{of} p_{\beta m}^{f0} \right]. \quad (2,11)$$

\*) Здесь и везде ниже замена в аргументе соответствующей функции вектора  $\mathbf{k}$  на орт  $\mathbf{s}$  означает, что эта функция берется при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ , однако значение функции остается зависящим от  $\mathbf{s} = \mathbf{k}/k$ .



При малых  $\mathbf{k} \equiv k\mathbf{s}$

$$E_{\mu(f)}(\mathbf{k}) = E_{\mu(f)}(\mathbf{s}) + k \left( \frac{dE_{\mu(f)}(k\mathbf{s})}{dk} \right)_{k=0} + \dots \quad (2,12)$$

Используя это разложение, а также соотношение (2,9), находим, что искомый тензор  $\gamma_{lmn}^I$  можно представить в виде суммы

$$\gamma_{lmn}^I(\omega; \mathbf{s}) = \gamma_{lmn}^I(\omega; \mathbf{s}) + \gamma_{lmn}^{II}(\omega; \mathbf{s}) + \gamma_{lmn}^{III}(\omega; \mathbf{s}), \quad (2,13)$$

где

$$\gamma_{lmn}^I(\omega; \mathbf{s}) = -\frac{4\pi N}{\omega^2 V} \sum_{f, \mu(f)} \left[ \frac{E_{\mu(f)}(\mathbf{s})}{\hbar} \right]^2 \left\{ \frac{g_{lmn}^{I\mu(f)}(\mathbf{s})}{\hbar\omega - E_{\mu(f)}(\mathbf{s})} + \frac{g_{mln}^{I\mu(f)}(-\mathbf{s})}{\hbar\omega + E_{\mu(f)}(-\mathbf{s})} \right\}, \quad (2,14)$$

$$\gamma_{lmn}^{II}(\omega; \mathbf{s}) = -\frac{4\pi N}{\omega^2 V} \sum_{f, \mu(f)} \frac{E_{\mu(f)}(\mathbf{s})}{\hbar} \left\{ \frac{g_{lmn}^{II\mu(f)}(\mathbf{s})}{\hbar\omega - E_{\mu(f)}(\mathbf{s})} + \frac{g_{mln}^{II\mu(f)}(-\mathbf{s})}{\hbar\omega + E_{\mu(f)}(-\mathbf{s})} \right\}, \quad (2,15)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{lmn}^{III}(\omega; \mathbf{s}) = & i \frac{4\pi N}{\hbar^2 \omega V} s_n \sum_{f, \mu(f)} \left\{ \sum_{\alpha\beta} u_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{s}) u_{\beta\mu(f)}^*(\mathbf{s}) p_{\alpha l}^{f0} p_{\beta m}^{f0} \frac{d}{dE} \left( \frac{E^2}{\hbar\omega - E} \right)_{E=E_{\mu(f)}(\mathbf{s})} + \right. \\ & \left. + \sum_{\alpha\beta} u_{\alpha\mu(f)}^*(-\mathbf{s}) u_{\beta\mu(f)}(-\mathbf{s}) p_{\alpha l}^{f0} p_{\beta m}^{f0} \frac{d}{dE} \left( \frac{E^2}{\hbar\omega + E} \right)_{E=E_{\mu(f)}(-\mathbf{s})} \right\} \times \\ & \times \left( \frac{dE_{\mu(f)}(k\mathbf{s})}{dk} \right)_{k=0}. \quad (2,16) \end{aligned}$$

Для дальнейшего изучения вида тензора  $\gamma_{lmn}^I$  необходимо знать свойства экситонных состояний  $\mu$ , которые вносят вклад в тензоры (2,14)—(2,16). В этой связи отметим, что, как это следует из соотношения (2,7а), в выражение для тензора  $\gamma_{lmn}^I(\omega; \mathbf{s})$  вносят вклад лишь такие экситонные состояния, для которых  $\mathbf{M}_{0; s\mu(f)}(0) \neq 0$ .

В соответствии с (2,7а) и (3,10) гл. IV, приходим к выводу о том, что речь, очевидно, идет о дипольно-разрешенных экситонных состояниях\*). Поэтому в следующем параграфе будет специально рассмотрен вопрос о форме дипольно-разрешенных экситонных зон в гиротропных кристаллах при малых  $\mathbf{k}$ , а также рассмотрена зависимость от  $\mathbf{k}$  величин  $u_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{k})$ .

\*) Выше везде принимался во внимание вклад в величину оптической активности лишь синглетных возбужденных состояний молекулы. Вейган [22] рассмотрел вклад триплетных состояний в оптическую активность. В соответствии с его оценками вращательная способность, которой отвечают переходы синглет — триплет, ничтожно мала и отличается от вращательной способности, обусловленной переходами синглет — синглет, малым множителем порядка  $10^{-6}$ — $10^{-8}$ .

### § 3. Некоторые соотношения для дипольно-разрешенных экситонных состояний в гиротропных кристаллах. Форма зон при малых $\mathbf{k}$ и свойства волновых функций

Величины  $u_{\alpha\mu}$  определяются системой уравнений (1,18) гл. I, если в ней значение  $E$  положить равным  $E_{\mu}(f)(\mathbf{k})$ . Поэтому зависимость величин  $u_{\alpha\mu}$  от  $\mathbf{k}$  оказывается связанной с зависимостью от  $\mathbf{k}$  величин  $E_{\mu}(f)$ .

Поскольку, в соответствии с (1,19) гл. I,

$$L_{\alpha\beta}^*(\mathbf{k}) = L_{\alpha\beta}(-\mathbf{k}),$$

величины  $u_{\alpha\mu}$  можно считать удовлетворяющими соотношению

$$u_{\alpha\mu}^*(f)(\mathbf{k}) = u_{\alpha\mu}(f)(-\mathbf{k}), \quad (3,1)$$

если только

$$E_{\mu}(f)(\mathbf{k}) = E_{\mu}(f)(-\mathbf{k}). \quad (3,2)$$

Если же соотношение (3,2) не имеет места, нельзя считать выполненным также и соотношение (3,1).

При малых  $\mathbf{k}$  вид зависимости  $E_{\mu}(f)$  от  $\mathbf{k}$  для дипольно-разрешенных экситонных зон можно проанализировать с помощью полуфеноменологического подхода, являющегося обобщением метода Хуана Куня [3] на случай анизотропных сред при учете пространственной дисперсии (см. [4]; этот подход изложен также в [2]). Эта возможность обусловлена тем, что характер зависимости  $E_{\mu}(f)(\mathbf{k})$  при малых  $\mathbf{k}$  полностью определяется видом уравнений движения для макроскопических величин — поляризации единицы объема  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$  и напряженности макроскопического электрического поля  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ , которое формально можно рассматривать, даже при отсутствии внешних зарядов, как причину появления возмущающей силы в уравнениях для вектора поляризации. Поскольку эти уравнения линейны; а нас, кроме того, интересует лишь окрестность дипольно-разрешенной полосы поглощения, ясно, что в безграничной поляризуемой среде, если ограничиться учетом лишь первых пространственных производных, эти уравнения имеют следующий вид:

$$\rho_{ij} \frac{\partial^2 P_j}{\partial t^2} + \beta_{ij} P_j + \gamma_{ijl} \frac{\partial P_j}{\partial x_l} = \Lambda_{ij}^{(0)} E_j + \Lambda_{ijl}^{(1)} \frac{\partial E_j}{\partial x_l}. \quad (3,3)$$

Фигурирующие в (3,3) тензоры  $\rho_{ij}$ ,  $\beta_{ij}$ ,  $\gamma_{ijl}$  и т. д. в рассматриваемой области частот могут считаться постоянными, они определяются типом экситонного перехода и симметрией кристалла. В частности, в негиротропных кристаллах  $\gamma_{iil} = \Lambda_{iil}^{(1)} = 0$ .

Переходя в (3,3) к плоским волнам

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}(\omega, \mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)},$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\omega, \mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)},$$

получаем систему трех уравнений, связывающих компоненты векторов  $\mathbf{P}(\omega, \mathbf{k})$  и  $\mathbf{E}(\omega, \mathbf{k})$ . Эта система уравнений имеет, очевидно, следующий вид:

$$(-\rho_{lm}\omega^2 + \beta_{lm} + i\gamma_{lmn}k_n)P_m(\omega, \mathbf{k}) = (\Lambda_{lm}^{(0)} + i\Lambda_{lmn}^{(1)}k_n)E_m(\omega, \mathbf{k}). \quad (3,4)$$

При неучете запаздывающего взаимодействия электрическое поле в среде, при отсутствии внешних источников, является чисто продольным:

$$\mathbf{E}(\omega, \mathbf{k}) = -4\pi\mathbf{s}(\mathbf{s}\mathbf{P}(\omega, \mathbf{k})), \quad (3,5)$$

где  $\mathbf{s} = \mathbf{k}/k$ . Поэтому, подставляя (3,5) в (3,4), получаем систему уравнений, содержащую только компоненты вектора поляризации:

$$[-\rho_{lm}\omega^2 + \beta_{lm} + i\gamma_{lmn}k_n + 4\pi(\Lambda_{li}^{(0)} + i\Lambda_{lij}^{(1)}k_n)s_i s_m]P_m(\omega, \mathbf{k}) = 0. \quad (3,6)$$

Условие нетривиальной разрешимости системы уравнений (3,6) дает уравнение, связывающее  $\omega$  и  $\mathbf{k}$ . Поскольку при получении (3,6) не принималось во внимание лишь запаздывающее взаимодействие, речь, очевидно, идет о зависимости  $\omega$  от  $\mathbf{k}$  для нормальных волн при полном учете кулоновского взаимодействия (т. е. для кулоновских экситонов).

В общем случае, уравнение, определяющее зависимость  $\omega = \omega(\mathbf{k})$ , громоздко, и мы ниже ограничимся обсуждением этой зависимости только для одноосных кристаллов, относящихся к кристаллическим классам  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_6$ ,  $D_3$ ,  $D_4$ ,  $D_6$ . В этих кристаллах [2]

$$\begin{aligned} \rho_{lm} &= \rho_l \delta_{lm}, & \beta_{lm} &= \beta_l \delta_{lm}, & \Lambda_{lm}^{(0)} &= \Lambda_l^{(0)} \delta_{lm}, \\ \gamma_{lmn} &= e_{lmn} g_n, & \Lambda_{lmn}^{(1)} &= e_{lmn} g_n^{(1)}, \end{aligned} \quad (3,7)$$

где  $e_{lmn}$  — полностью антисимметричный единичный тензор,  $\rho_l$ ,  $\beta_l$ ,  $\Lambda_l^{(0)}$  — диагональные компоненты тензоров второго ранга, а  $g_n$  и  $g_n^{(1)}$  — диагональные компоненты псевдотензоров второго ранга.

Направим ось  $z$  вдоль оптической оси, а ось  $x$  выберем в плоскости, проходящей через ось  $z$  и вектор  $\mathbf{k}$ . В этом случае  $s_y = 0$ ,  $s_z = \cos \theta$ ,  $s_x = \sin \theta$ , где  $\theta$  — угол, образованный вектором  $\mathbf{k}$  с оптической осью. Кроме того, в выбранной системе координат

$$\rho_1 = \rho_2, \quad \beta_1 = \beta_2, \quad \Lambda_1^{(0)} = \Lambda_2^{(0)}, \quad g_1 = g_2, \quad g_1^{(1)} = g_2^{(1)}. \quad (3,8)$$

Поэтому, если угол  $\theta = 0$ , т. е. если вектор  $\mathbf{k}$  направлен вдоль оптической оси,  $\Lambda_{ijn}^{(1)} s_j k_n = 0$ , система уравнений (3,6) упрощается и

принимает следующий вид:

$$(-\rho_l \omega^2 + \beta_l) P_l + i g_3 [\mathbf{Pk}]_l + 4\pi \Lambda_l^{(0)} s_l (\mathbf{sP}) = 0. \quad (3,9)$$

Для продольной волны  $\mathbf{P} = \mathbf{sP}$  и

$$\omega^2 \equiv \omega_{\parallel}^2 = \frac{1}{\rho_3} (\beta_3 + 4\pi \Lambda_3^{(0)}), \quad (3,10)$$

тогда как для поперечных волн

$$\begin{aligned} (-\rho_1 \omega^2 + \beta_1) P_1 + i \gamma_{123} P_2 k_3 &= 0, \\ -i \gamma_{123} P_1 k_3 + (-\rho_1 \omega^2 + \beta_1) P_2 &= 0. \end{aligned} \quad (3,11)$$

Приравнивая нулю детерминант этой системы двух уравнений, находим

$$\omega^2 \equiv \omega_{\perp}^2 = \omega_{1,2}^2(\mathbf{k}) = \frac{1}{\rho_1} (\beta_1 \pm \gamma_{123} k_3). \quad (3,12)$$

Используя (3,12) и (3,11), легко убедиться в том, что отвечающие частотам  $\omega_1$  и  $\omega_2$  поперечные волны являются лево- и правополяризованными по кругу волнами. Для них

$$\frac{P_1}{P_2} = \pm i. \quad (3,13)$$

Из соотношения (3,12) следует, что для поперечных волн  $\omega_i(\mathbf{k}) \neq \omega_i(-\mathbf{k})$ , однако

$$\omega_1(\mathbf{k}) = \omega_2(-\mathbf{k}). \quad (3,14)$$

Уточнение соотношения (3,12) приводит к появлению в выражении для частот  $\omega_{1,2}(\mathbf{k})$  также квадратичных и более высоких степеней  $k_3$ . Из (3,14) следует, что соответствующие разложения по  $k_3$  имеют вид

$$\omega_{1,2}^2(\mathbf{k}) = \omega_{1,2}^2(0) (1 \pm \alpha k_3 + \beta k_3^2 \pm \gamma k_3^3 + \dots), \quad (3,14a)$$

где  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$  — некоторые коэффициенты. Если, например,  $\alpha > 0$  и  $\beta > 0$ , а  $\gamma \ll \frac{4}{3} \beta^2 / \alpha$ , то при  $k_3 = k_0 = \frac{\alpha}{2\beta}$  ветвь частот  $\omega_2(\mathbf{k})$  имеет минимум.

В том случае, когда волновой вектор  $\mathbf{k}$  не направлен вдоль оптической оси, для частот всех трех волн выполняется соотношение

$$\omega(\mathbf{k}) = \omega(-\mathbf{k}). \quad (3,15)$$

Соотношение (3,15) является следствием того, что при произвольном направлении  $\mathbf{s} = \mathbf{k}/k$  все предельные значения частот (т. е. их значения при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ ) оказываются различными. Если же при  $\mathbf{k} = 0$  нет вырождения, то при малых  $\mathbf{k}$  разложение частоты  $\omega(\mathbf{k})$  в ряд по степеням  $\mathbf{k}$  может содержать только четные степени компонент  $\mathbf{k}$ .

Итак, в одноосных кристаллах энергия дипольного экситона  $E(\mathbf{k}) = \hbar \omega(\mathbf{k})$  является четной функцией  $\mathbf{k}$ , если вектор  $\mathbf{k}$  не на-

правлен вдоль оптической оси. Если же вектор  $\mathbf{k}$  направлен вдоль оптической оси, то энергия  $E(\mathbf{k})$  продольного экситона, который при  $\mathbf{k} = 0$  образует энергетически невырожденное состояние, также является четной функцией  $\mathbf{k}$ , тогда как энергия  $E_1^\perp(\mathbf{k})$  и  $E_2^\perp(\mathbf{k})$  поперечных экситонов удовлетворяют условию

$$E_1^\perp(\mathbf{k}) = E_2^\perp(-\mathbf{k}). \quad (3,16)$$

Вернемся теперь к уравнению (1,18) гл. I при  $E = E_\mu^f(\mathbf{k})$ , полагая, что вектор  $\mathbf{k}$  направлен вдоль оптической оси, а состояния  $\mu = 1, 2$  отвечают поперечным дипольным экситонным состояниям, которые соответствуют дипольно-разрешенному  $f$ -му молекулярному переходу. Сравнивая уравнение (1,18) гл. I для состояния  $\mu = 1, \mathbf{k}$  и ему комплексно сопряженное уравнение для состояния  $\mu = 2, -\mathbf{k}$ , используя соотношение (3,16), приходим к выводу, что

$$u_{\alpha 1}^f(\mathbf{k}) = u_{\alpha 2}^{*f}(-\mathbf{k}), \quad (3,17)$$

Заметим, что в кристаллах кубической симметрии при неучете квадратичных по  $\mathbf{k}$  слагаемых любое из направлений  $\mathbf{k}$  является направлением оптической оси. Следовательно, в этих кристаллах соотношения (3,16) и (3,17) выполняются для поперечных дипольных экситонов при всех направлениях  $\mathbf{k}$ .

Если пренебречь анизотропией эффективной массы экситона, то для частот в кубическом кристалле также можно получить разложение в виде (3,14а). В этом случае, при благоприятных знаках коэффициентов, в разложении частот по степеням  $|\mathbf{k}|$  минимум частоты  $\omega_2(\mathbf{k})$  реализуется на поверхности сферы радиуса  $k_0 = \alpha/2\beta$  (о значении этого факта см. в § 6)

В то же время следует иметь в виду, что в природе существуют также такие гиротропные кристаллы (например,  $\alpha$ -винная кислота с пространственной группой  $C_2^2$  и др.), у которых состояния дипольных кулоновских экситонов при  $\mathbf{k} = 0$  всегда являются невырожденными. Эти кристаллы характерны тем, что соответствующая им точечная группа кристаллического класса содержит лишь неприводимые представления первого порядка. В таких кристаллах для дипольных экситонов при всех направлениях вектора  $\mathbf{k}$  выполняются соотношения (3,1) и (3,2). Ясно, что в таких кристаллах

$$\left( \frac{dE_\mu(k\mathbf{s})}{dk} \right)_{k=0} = 0,$$

так что в них тензор  $\gamma_{lmn}^{III}(\omega, \mathbf{s})$  обращается в нуль [см. (2,16)].

В заключение этого параграфа отметим, что коэффициенты  $u_{\alpha\mu}(\mathbf{k})$  при всех  $\mathbf{k}$  удовлетворяют условиям ортогональности (2,25) и в частности

также условию

$$\sum_{\mu} u_{\alpha\mu}^{*f}(\mathbf{k}) u_{\beta\mu}^f(\mathbf{k}) = \delta_{\alpha\beta}. \quad (3,18)$$

Подставляя в это соотношение разложение (2,8), находим

$$\sum_{\mu} [u_{\alpha\mu}^{*f}(\mathbf{s}) C_{\beta\mu}^{fn}(\mathbf{s}) - C_{\alpha\mu}^{*fn}(\mathbf{s}) u_{\beta\mu}^f(\mathbf{s})] = 0. \quad (3,19)$$

#### § 4. Тензор $\gamma_{lmn}^1(\omega; \mathbf{s})$ в кристаллах, состоящих из негиротропных молекул

Если молекулярный кристалл образован из молекул, которые в газе или растворе негиротропны, то свойство гиротропии у такого кристалла полностью обусловлено межмолекулярным взаимодействием. Поэтому изучение гиротропии молекулярных кристаллов, теряющих это свойство при растворении, позволяет получить дополнительную информацию о межмолекулярном взаимодействии.

Для негиротропных молекул произведение матричных элементов  $p_{\alpha l}^{0f} Q_{\alpha n m}^{f0}$  при любом  $f$  обращается в нуль. Последнее связано с тем, что негиротропные молекулы обладают либо центром инверсии, либо плоскостью симметрии (см. [5]). Если, например, у молекулы имеется центр симметрии, то ее волновая функция в состоянии  $f$  либо изменяет знак при инверсии, либо остается неизменной. Поскольку оператор  $\hat{p}_{\alpha}$  при инверсии координат изменяет знак, а оператор  $\hat{Q}_{\alpha n m}$  остается при этом неизменным [см. (2,4)], ясно, что при любом  $f$  один из матричных элементов  $p_{\alpha}^{0f}$  или  $Q_{\alpha n m}^{0f}$  равен нулю. Аналогично можно убедиться в том, что произведение  $p_{\alpha l}^{0f} Q_{\alpha n m}^{f0}$  обращается в нуль, если молекула обладает плоскостью симметрии.

Такое обращение в нуль произведения  $p_{\alpha l}^{0f} Q_{\alpha n m}^{f0}$  для негиротропных молекул приводит к тому, что, как это следует из (2,11) и (3,18), для тензора  $g_{lmn}^{1\mu(f)}$  имеет место следующее правило сумм:

$$\sum_{\mu} g_{lmn}^{1\mu(f)}(\mathbf{s}) = -i \frac{e}{m} \sum_{\alpha} \{ p_{\alpha l}^{0f} Q_{\alpha n m}^{f0} - Q_{\alpha n l}^{0f} p_{\alpha m}^{f0} \} = 0. \quad (4,1)$$

Аналогичное правило сумм имеет место также для тензора  $g_{lmn}^{1\mu(f)}(\mathbf{s})$ :

$$\sum_{\mu} g_{lmn}^{1\mu(f)}(\mathbf{s}) = 0, \quad (4,2)$$

что непосредственно следует из соотношений (2,10) и (3,19).

Особенность правил сумм (4,1) и (4,2) состоит в том, что в них суммирование производится только по экситонным состояниям  $\mu$ , отвечающим одному и тому же молекулярному терму  $f$ . Ниже будет

показано, что это обстоятельство приводит к своеобразной дисперсии оптической активности молекулярных кристаллов (см. [6—8]) \*).

Допустим теперь, что вектору  $\mathbf{k}$  при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  отвечают невырожденные экситонные состояния  $\mu\mathbf{k}$  (для одноосных кристаллов это означает, что вектор  $\mathbf{k}$  не направлен вдоль оптической оси). Тогда, очевидно, в силу соотношений (3,2) имеем

$$\begin{aligned} E_{\mu(f)}(\mathbf{s}) &= E_{\mu(f)}(-\mathbf{s}) = E_{\mu(f)}(0), \\ u_{\alpha\mu}(f)(\mathbf{s}) &= u_{\alpha\mu}^*(f)(-\mathbf{s}), \quad C_{\alpha\mu}^f(\mathbf{s}) = C_{\alpha\mu}^{*f}(-\mathbf{s}), \quad \gamma_{lmn}^{III}(\mathbf{s}) = 0. \end{aligned} \quad (4,3)$$

Используя теперь уравнения (1,18) гл. I, нетрудно убедиться в том, что коэффициенты  $u_{\alpha\mu}(f)(\mathbf{s}) = u_{\alpha\mu}(f)(0)$  могут быть выбраны вещественными. При этом вектор  $C_{\alpha\mu}^f(0)$  также оказывается вещественным и не зависит от направления  $\mathbf{s}$ .

Будем, ради простоты, считать, что кристалл состоит из молекул, стационарные состояния которых являются невырожденными [именно этой ситуации отвечают уравнения (1,18) гл. II]. В этом случае матричный элемент  $p_{\alpha l}^{0f}$  веществен, тогда как матричный элемент  $Q_{\alpha nm}^{0f}$  является чисто мнимой величиной. Следовательно,

$$p_{\alpha l}^{0f} = p_{\alpha l}^{f0}; \quad Q_{\beta nm}^{0f} = -Q_{\beta nm}^{f0}. \quad (4,4)$$

Если принять во внимание эти соотношения, а также сказанное ранее о величинах  $E_{\mu(f)}(\mathbf{s})$ ,  $u_{\alpha\mu}(f)(\mathbf{s})$  и  $C_{\alpha\mu}^f$ , легко убедиться в том, что тензоры  $g_{lmn}^{I\mu(f)}$  и  $g_{lmn}^{II\mu(f)}$  являются вещественными и антисимметричными относительно индексов  $l$  и  $m$ :

$$\begin{aligned} g_{lmn}^{I\mu(f)}(\mathbf{s}) &= -g_{mln}^{I\mu(f)}(\mathbf{s}) = e_{lmn} [A^{\mu f} C_n^{\mu f}]_{n_1}, \\ g_{lmn}^{II\mu(f)}(\mathbf{s}) &= -g_{mln}^{II\mu(f)}(\mathbf{s}) = e_{lmn} [A^{\mu f} Q_n^{\mu f}]_{n_1}, \end{aligned} \quad (4,5)$$

где

$$A^{\mu f} = \sum_{\alpha} u_{\alpha\mu}^f(\mathbf{s}) p_{\alpha}^{0f}; \quad C^{\mu f} = \sum_{\alpha} C_{\alpha\mu}^{fn}(\mathbf{s}) p_{\alpha}^{0f}; \quad Q_n^{\mu f} = -i \frac{e}{m} \sum_{\alpha} u_{\alpha\mu}^f(\mathbf{s}) Q_{\alpha n}^{f0}.$$

Следовательно, в рассматриваемом случае тензор  $\gamma_{lmn}^1(\omega, \mathbf{s})$  определяется выражением

$$\gamma_{lmn}^1(\omega; \mathbf{s}) = -\frac{8\pi\hbar N}{\hbar^2\omega^2 V} \sum_{\mu(f)} \frac{E_{\mu(f)}(\mathbf{s})}{\hbar} \frac{g_{lmn}^{I\mu(f)}(\mathbf{s}) + g_{lmn}^{II\mu(f)}(\mathbf{s})}{\hbar^2\omega^2 - E_{\mu(f)}^2(\mathbf{s})} E_{\mu(f)}^2(\mathbf{s}).$$

\*) Применительно к биополимерам теория дисперсии оптической активности одномерных молекулярных кристаллов была развита Моффитом [26]. Полученный в этой работе закон дисперсии оптической активности подобен закону, найденному в работах [6—8] для трехмерных кристаллов.

Поскольку, кроме того, имеет место тождество

$$\frac{E_{\mu(f)}^2(\mathbf{s})}{\hbar^2\omega^2 [\hbar^2\omega^2 - E_{\mu(f)}^2(\mathbf{s})]} = -\frac{1}{\hbar^2\omega^2} + \frac{1}{\hbar^2\omega^2 - E_{\mu(f)}^2(\mathbf{s})}, \quad (4.5a)$$

то, используя правила сумм (4.1) и (4.2), находим

$$\gamma_{lmn}^{\perp}(\omega; \mathbf{s}) = -\frac{8\pi\hbar N}{V} \sum_{\mu(f)} \frac{E_{\mu(f)}(\mathbf{s})}{\hbar} \frac{g_{lmn}^{I\mu(f)}(\mathbf{s}) + g_{lmn}^{II\mu(f)}(\mathbf{s})}{\hbar^2\omega^2 - E_{\mu(f)}^2(\mathbf{s})}. \quad (4.6)$$

Вне области экситонного поглощения, когда разность  $|\hbar\omega - E_f|$  велика по сравнению с величинами давидовского расщепления, т. е. по сравнению с  $|E_{\mu(f)} - E_{\mu'(f)}|$ , функции  $[\hbar^2\omega^2 - E_{\mu(f)}^2(\mathbf{s})]^{-1}$  и  $E_{\mu(f)}[\hbar^2\omega^2 - E_{\mu(f)}^2(\mathbf{s})]^{-1}$  можно представить в виде разложений

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar^2\omega^2 - E_{\mu(f)}^2} &\simeq \frac{1}{\hbar^2\omega^2 - E_f^2} + \frac{2E_f(E_{\mu(f)} - E_f)}{(\hbar^2\omega^2 - E_f^2)^2} + \dots, \\ \frac{E_{\mu(f)}}{\hbar^2\omega^2 - E_{\mu(f)}^2} &\simeq \frac{E_f}{\hbar^2\omega^2 - E_f^2} + \frac{(\hbar^2\omega^2 + E_f^2)(E_{\mu(f)} - E_f)}{(\hbar^2\omega^2 - E_f^2)^2} + \dots \end{aligned}$$

Подставляя эти разложения в (4.6) и принимая во внимание правила сумм (4.1) и (4.2), находим, что в рассматриваемой области частот (см. также [8])

$$\gamma_{lmn}^{\perp}(\omega; \mathbf{s}) = \sum_f \left\{ \frac{g_{lmn}^{I(f)}(\mathbf{s})(\hbar^2\omega^2 + E_f^2)}{(\hbar^2\omega^2 - E_f^2)^2} + \frac{g_{lmn}^{II(f)}(\mathbf{s})}{(\hbar^2\omega^2 - E_f^2)^2} \right\}, \quad (4.7)$$

где

$$g_{lmn}^{I(f)}(\mathbf{s}) = -\frac{8\pi N}{V} \sum_{\mu(f)} g_{lmn}^{I\mu(f)}(\mathbf{s}) [E_{\mu(f)}(\mathbf{s}) - E_f], \quad (4.8)$$

$$g_{lmn}^{II(f)}(\mathbf{s}) = -\frac{16\pi N E_f}{V} \sum_{\mu(f)} g_{lmn}^{II\mu(f)}(\mathbf{s}) [E_{\mu(f)}(\mathbf{s}) - E_f]. \quad (4.9)$$

Из приведенных выражений следует, что при слабом межмолекулярном взаимодействии коэффициенты  $g_{lmn}^{I(f)}(\mathbf{s})$  квадратичны относительно величины этого взаимодействия, тогда как коэффициенты  $g_{lmn}^{II(f)}(\mathbf{s})$  линейны. Такой вывод можно сделать на основе того факта, что если межмолекулярное взаимодействие устремить к нулю, то  $E_{\mu(f)} \rightarrow E_f$  и, кроме того, коэффициенты  $C_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{s})$ , фигурирующие в (2.8), обращаются в нуль. При этом, в соответствии с (2.10), обращаются в нуль также и коэффициенты  $g_{lmn}^{I\mu(f)}(\mathbf{s})$ , тогда как коэффициенты



$g_{lmn}^{I\mu(f)}(\mathbf{s})$  [см. (2,11)] остаются конечными. Следовательно, при достаточно слабом межмолекулярном взаимодействии (малые силы осциллятора перехода  $0 \rightarrow f$ ) первое слагаемое в (4,7) вообще можно опустить.

Покажем теперь, что выражение для тензора  $\gamma_{lmn}^{\perp}(\omega; \mathbf{s})$  существенно упрощается, если вектор  $\mathbf{k}$  направлен вдоль оптической оси одноосного гиротропного кристалла. В этом случае векторы  $\sum_{\alpha} u_{\alpha}(\mathbf{s}) \mathbf{p}_{\alpha}^{of}$ , как уже указывалось ранее, могут быть направлены либо вдоль, либо перпендикулярно оптической оси. В первом случае состояние  $\mu$  отвечает «продольному» экситону. Во втором же случае всегда имеются два «поперечных» экситона, для которых выполняются соотношения (3,16) и (3,17).

Отметим в этой связи, что в кристаллах, где векторы  $\mathbf{p}_{\alpha}^{of}$  перпендикулярны оптической оси, продольных дипольных экситонов не возникает. Кроме того, в таких кристаллах тензоры  $\gamma_{lmn}^I$  и  $\gamma_{lmn}^{II}$  тождественно обращаются в нуль.

Действительно, для таких кристаллов в суммах (2,14) и (2,15) каждому дипольно-разрешенному молекулярному состоянию  $f$  отвечают два отличных от нуля слагаемых, которые соответствуют двум поперечным дипольным экситонам:  $\mu = 1$  и  $\mu = 2$ . Поскольку же для этих экситонов при  $k = 0$  имеет место вырождение, т. е.  $E_{1(f)}(0) = E_{2(f)}(0)$ , то благодаря правилам сумм (4,1) и (4,2) вклады слагаемых с  $\mu = 1$  и  $\mu = 2$  в суммах (2,14) и (2,15) взаимно компенсируются.

Более того, в кристаллах, где в направлении оптической оси возможны продольные экситоны, тензоры  $\gamma_{lmn}^I(\omega; \mathbf{s})$  и  $\gamma_{lmn}^{II}(\omega; \mathbf{s})$ , хотя и не обращаются тождественно в нуль, однако также не вносят никакого вклада в величину гиротропии. Для того чтобы убедиться в справедливости этого утверждения, достаточно вспомнить, что уравнение для коэффициентов преломления света содержит фактически лишь тензор  $\eta_{il} \epsilon_{lm}^{\perp}(\omega, \mathbf{k}) \eta_{mj}$ , где  $\eta_{ij} = \delta_{ij} - s_i s_j$  (см. § 2 гл. III), в который продольные экситоны в рамках приближения (2,2) никакого вклада не вносят. В то же время правила сумм для тензоров  $\gamma_{lmn}^{I\mu(f)} \eta_{il} \eta_{mj}$  и  $\gamma_{lmn}^{II\mu(f)} \eta_{il} \eta_{mj}$  по-прежнему имеют вид, аналогичный (4,1) и (4,2). Именно,

$$\sum_{\mu} \eta_{il} \gamma_{lmn}^{I\mu(f)} \eta_{mj} = 0, \quad \sum_{\mu} \eta_{il} \gamma_{lmn}^{II\mu(f)} \eta_{mj} = 0. \quad (4.10)$$

То обстоятельство, что в эти суммы вносят вклад только состояния поперечных экситонов с  $\mu = 1$  и  $\mu = 2$ , как и в предыдущем случае, приводит к тому, что тензоры  $\eta_{il} \gamma_{lmn}^{I\mu(f)} \eta_{mj}$  и  $\eta_{il} \gamma_{lmn}^{II\mu(f)} \eta_{mj}$  обращаются в нуль.

Итак, если вектор  $\mathbf{k}$  направлен вдоль оптической оси одноосного гиротропного кристалла,

$$\eta_{il} \gamma_{lmn}^I \eta_{mj} = \eta_{il} \gamma_{lmn}^{III} \eta_{mj}.$$

Так как для продольных экситонов  $\left(\frac{dE_{\mu}}{dk}\right)_{k=0} = 0$ , эти экситоны в выражение для тензора  $\gamma_{lmn}^{III}$  не вносят никакого вклада. Следовательно, в (2,16) вносят вклад только поперечные экситоны с  $\mu = 1, 2$ , для которых, в силу соотношений (3,16) и (3,17),

$$\sum_{\alpha\beta} u_{\alpha 1}^f(\mathbf{s}) u_{\beta 1}^{*f}(\mathbf{s}) p_{\alpha l}^{0f} p_{\beta m}^{f0} = \sum_{\alpha\beta} u_{\alpha 2}^f(-\mathbf{s}) u_{\beta 2}^{*f}(-\mathbf{s}) p_{\alpha l}^{f0} p_{\beta m}^{0f}, \quad (4,11)$$

$$\left. \frac{dE_{1(f)}(ks)}{dk} \right|_{k=0} = \left. \frac{dE_{2(f)}(-ks)}{dk} \right|_{k=0}. \quad (4,12).$$

Следовательно,

$$\gamma_{lmn}^{III}(\omega; \mathbf{s}) = \frac{16\pi N}{V} s_n \sum_f \left( \frac{dE_{1(f)}(ks)}{dk} \right)_{k=0} \left[ \frac{\hbar^2 \omega^2 + E_{1(f)}^2(\mathbf{s})}{(\hbar^2 \omega^2 - E_{1(f)}^2(\mathbf{s}))^2} - \frac{1}{\hbar^2 \omega^2} \right] \times \\ \times (a_l b_m - a_m b_l), \quad (4,13)$$

где вещественные и ортогональные с  $\mathbf{k}$  векторы  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  определяются соотношением

$$\mathbf{a} + i\mathbf{b} = \sum_{\alpha} u_{\alpha l}(\mathbf{s}) \mathbf{p}_{\alpha}^{0f} = \sum_{\alpha} u_{\alpha 2}^*(-\mathbf{s}) \mathbf{p}_{\alpha}^{f0}. \quad (4,14)$$

Используя правила сумм (6,10) гл. II, можно показать, что вклад в тензор  $\gamma_{lmn}^{III}(\omega; \mathbf{s})$ , пропорциональный  $1/\hbar^2 \omega^2$ , тождественно обращается в нуль. Следовательно, в рассматриваемом случае, когда вектор  $\mathbf{s}$  направлен вдоль оптической оси, тензор \*)

$$\gamma_{lmn}^{III}(\omega; \mathbf{s}) = \frac{16\pi N}{V} \sum_f s_n e_{lmn_1} [\mathbf{a}^f \mathbf{b}^f]_{n_1} \left( \frac{dE_{1(f)}(ks)}{dk} \right)_{k=0} \frac{\hbar^2 \omega^2 + E_{1(f)}^2(\mathbf{s})}{[\hbar^2 \omega^2 - E_{1(f)}^2(\mathbf{s})]^2}. \quad (4,15)$$

\*) Тензор  $\gamma_{lmn}^{III}(\omega, \mathbf{s})$  в окрестности отдельного резонанса рассматривался в работе Рухадзе и автора [4], а также в работе Цвирко [9]. В работе Цвирко, кроме того, рассмотрен вопрос о форме экситонных зон при малых  $\mathbf{k}$  в гиротропных кристаллах с использованием методов теории групп. Отметим также работы [17, 27], в которых для изучения дисперсии оптической активности использовалась модель Куна [28]. Поскольку в этой модели, развитой Куном для отдельных молекул, не принимается во внимание трансляционная симметрия кристалла, оказывается неучтенной та часть гиротропии, которая обусловлена взаимодействием молекул, расположенных в различных элементарных ячейках кристалла.

### § 5. Тензор $\gamma_{lmn}^\perp(\omega; \mathbf{s})$ в кристаллах, состоящих из гиротропных молекул

В молекулярных кристаллах, состоящих из гиротропных молекул, правило сумм (4,1) нарушается, так что результаты, полученные в § 5 при обсуждении выражения для тензора  $\gamma_{lmn}^\perp(\omega; \mathbf{s})$ , должны быть пересмотрены. Полагая

$$g_{lmn}^{\text{II}\mu(f)}(\mathbf{s}) = \tilde{g}_{lmn}^{\text{II}\mu(f)}(\mathbf{s}) + \tilde{g}_{lmn}^{\text{I}\mu(f)}(\mathbf{s}), \quad (5.1)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{lmn}^{\text{II}\mu(f)}(\mathbf{s}) = \\ = -i \frac{e}{m} \sum_{\alpha\beta} u_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{s}) u_{\beta\mu}^*(\mathbf{s}) [p_{\alpha l}^{0f} Q_{\beta nm}^{f0} + Q_{\alpha nl}^{0f} p_{\beta m}^{f0}] (1 - \delta_{\alpha\beta}), \end{aligned} \quad (5.2)$$

$$\tilde{g}_{lmn}^{\text{I}\mu(f)}(\mathbf{s}) = -i \frac{e}{m} \sum_{\alpha} |u_{\alpha\mu(f)}(\mathbf{s})|^2 [p_{\alpha l}^{0f} Q_{\alpha nm}^{f0} + Q_{\alpha nl}^{0f} p_{\alpha m}^{f0}], \quad (5.3)$$

легко убедиться в том, что для тензора  $\tilde{g}_{lmn}^{\text{II}\mu(f)}(\mathbf{s})$  по-прежнему

$$\sum_{\mu} \tilde{g}_{lmn}^{\text{II}\mu(f)}(\mathbf{s}) = 0, \quad (5.4)$$

тогда как

$$\sum_{\mu} \tilde{g}_{lmn}^{\text{I}\mu(f)}(\mathbf{s}) = -i \frac{e}{m} \sum_{\alpha} (p_{\alpha l}^{0f} Q_{\alpha nm}^{f0} + Q_{\alpha nl}^{0f} p_{\alpha m}^{f0}) \neq 0. \quad (5.5)$$

Операторы  $\hat{p}_{\alpha l}$  и  $\hat{Q}_{\alpha nm}$  являются эрмитовыми. Поэтому среднее значение их произведения в основном состоянии  $f=0$  является вещественным. В то же время это среднее значение

$$(\hat{p}_{\alpha l} \hat{Q}_{\alpha nm})^{00} = \sum_f p_{\alpha l}^{0f} Q_{\alpha nm}^{f0}. \quad (5.6)$$

Так как волновые функции молекулярных состояний нами были выбраны вещественными, правая часть (5,6) является чисто мнимой величиной. Следовательно, (5,6) может иметь место лишь в том случае, если

$$\sum_f p_{\alpha l}^{0f} Q_{\alpha nm}^{f0} = 0.$$

Аналогично

$$\sum_f Q_{\alpha nl}^{0f} p_{\alpha m}^{f0} = 0.$$

Таким образом, тензор  $\tilde{g}_{lmn}^{\text{II}\mu(f)}(\mathbf{s})$  также удовлетворяет правилу сумм

$$\sum_{f\mu(f)} \tilde{g}_{lmn}^{\text{II}\mu(f)}(\mathbf{s}) = 0, \quad (5.7)$$

однако при этом суммирование должно быть проведено не только по  $\mu(f)$  при данном  $f$ , но также по всем состояниям  $f$ .

Подставляя теперь (5,1) в (2,15) и принимая во внимание, что для всех  $\alpha$

$$|u_{\alpha\mu}^f(\mathbf{s})|^2 = \frac{1}{\sigma},$$

нетрудно убедиться в том, что в молекулярных кристаллах, состоящих из гиротропных молекул, тензор  $\gamma_{lmn}^{\perp}(\omega; \mathbf{s})$  наряду с выражением, полученным в § 4 для молекулярных кристаллов, образованных негиротропными молекулами, содержит дополнительный тензор (см. также [8])

$$\tilde{\gamma}_{lmn}^{\perp}(\omega; \mathbf{s}) = -\frac{8\pi N}{\hbar\omega^2 V} \sum_{f, \mu(f)} \frac{E_{\mu}^2(f)(\mathbf{s}) \tilde{g}_{lmn}^{11\mu}(f)(\mathbf{s})}{\hbar^2\omega^2 - E_{\mu}^2(f)(\mathbf{s})},$$

который в силу соотношений (4,5а) и (5,7) можно представить также в виде

$$\tilde{\gamma}_{lmn}^{\perp}(\omega; \mathbf{s}) = \frac{8\pi N\hbar}{V} \sum_{f, \mu(f)} \frac{\tilde{g}_{lmn}^{11\mu}(f)(\mathbf{s})}{\hbar^2\omega^2 - E_{\mu}^2(f)(\mathbf{s})}, \quad (5,8)$$

где

$$\tilde{g}_{lmn}^{11\mu}(f)(\mathbf{s}) \equiv \tilde{g}_{lmn}^{11f} = -l \frac{e}{m\sigma} \sum_{\alpha} [p_{\alpha l}^{0f} Q_{\alpha n m}^{f0} - p_{\alpha m}^{0f} Q_{\alpha n l}^{f0}]. \quad (5,9)$$

Вне области давидовского расщепления в (5,8) можно положить  $E_{\mu}(f)(\mathbf{s}) \cong E_f$ . В этом случае

$$\tilde{\gamma}_{lmn}^{\perp}(\omega; \mathbf{s}) = \frac{8\pi\hbar N e}{mV} \sum_f \frac{e_{lmn, l} \text{Im} \sum_{\alpha} [p_{\alpha}^{0f} Q_{\alpha n}^{f0}]_{\alpha}}{\hbar^2\omega^2 - E_f^2}, \quad (5,10)$$

т. е. этот тензор имеет вид тензора гирации для молекулярного кристалла, если в нем не принимать во внимание взаимодействие между молекулами, однако учитывать различную ориентацию молекул в элементарной ячейке (модель ориентированного газа).

В отличие от используемых обычно выражений для тензора гирации молекул (см., например, [5]), в (5,10), как и везде выше, принято во внимание не только намагничивание, но также и квадрупольная поляризация. Этой поляризации отвечает симметричная часть тензора  $\hat{Q}_{\alpha n l}$  [см. (2,46)], тогда как намагничиванию отвечает его антисимметричная часть.

Если ограничиться учетом лишь несимметричной части тензора  $\hat{Q}_{anl}$  \*), т. е. положить

$$\frac{e}{mc} \hat{Q}_{anl} = \frac{e}{2mc} \sum_{v(\alpha)} (r_n^v J_l^v - r_l^v J_n^v) = e_{nl n} \mathfrak{M}_{an}, \quad (5,11)$$

где

$$\mathfrak{M}_\alpha = \frac{e}{2mc} \sum_{v(\alpha)} [r^v J^v] \quad (5,12)$$

— оператор магнитного момента молекулы  $\alpha$ , то числитель в (5,10) можно несколько преобразовать, поскольку в этом приближении

$$[p_a^{of} Q_{an}^{f0}]_{n_1} = p_{an}^{of} \mathfrak{M}_{an_1}^{f0} - \delta_{nn_1} (p_a^{of} \mathfrak{M}_a^{f0}). \quad (5,13)$$

## § 6. Дисперсия оптической активности молекулярных кристаллов и круговой дихроизм

В феноменологической теории оптической активности вместо тензора  $\gamma_{lmn}^\perp(\omega; \mathbf{s})$  удобней рассматривать дуальный ему псевдотензор второго ранга  $g_{lm}^\perp(\omega; \mathbf{s})$ , связанный с тензором  $\gamma_{lmn}^\perp(\omega; \mathbf{s})$  соотношением

$$\gamma_{lmn}^\perp(\omega; \mathbf{s}) = e_{lmn} g_{n_1 n}^\perp(\omega; \mathbf{s}). \quad (6,1)$$

Если теперь ввести вектор гирации  $g^\perp(\omega; \mathbf{s})$ , определяемый соотношением

$$g_m^\perp(\omega; \mathbf{s}) = \frac{1}{n(\omega, \mathbf{s})} g_{mn}^\perp(\omega; \mathbf{s}) k_n, \quad (6,2)$$

где  $n(\omega, \mathbf{s}) = \frac{c}{\omega} |\mathbf{k}|$  — коэффициент преломления, то, принимая во внимание (1,2), получаем

$$\mathcal{D}_l = \varepsilon_{\perp, lm}(\omega; \mathbf{s}) E_m^\perp + in(\omega, \mathbf{s}) [\mathbf{E}^\perp, \mathbf{g}^\perp(\omega; \mathbf{s})]_l, \quad (6,3)$$

где  $\mathcal{D}$  и  $\mathbf{E}^\perp$  — вектор индукции и поперечная часть напряженности электрического поля в нормальной электромагнитной волне с частотой  $\omega$  и волновым вектором  $\mathbf{k}$ .

Так как вектор  $\mathcal{D}$  в рассматриваемом случае поперечен, то, умножая соотношение (6,3) слева на тензор  $\eta_{ij} = \delta_{ij} - s_i s_j$ , перепишем это соотношение в следующем виде:

$$\mathcal{D}_m = \eta_{mi} \varepsilon_{\perp, lm} \eta_{m_1 m_2} E_{m_2}^\perp + in(\omega, \mathbf{s}) \eta_{ml} [\mathbf{E}^\perp, \mathbf{g}^\perp(\omega; \mathbf{s})]_l. \quad (6,4)$$

\* Это возможно, если волновая функция, отвечающая состоянию  $f$ , преобразуется как компонента аксиального вектора.

Поскольку в поперечную часть векторного произведения вносит вклад только проекция вектора  $\mathbf{g}^\perp$  на направление  $\mathbf{s}$ , получаем

$$\mathcal{D}_m = \eta_{mi} \varepsilon_{\perp, lm} \eta_{mj} E_j^\perp + \ln(\omega, \mathbf{s})(\mathbf{g}^\perp \mathbf{s}) [\mathbf{E}^\perp \mathbf{s}]_m.$$

Направим теперь ось  $z$  вдоль направления  $\mathbf{s}$ , а направления осей  $x$  и  $y$  выберем вдоль главных осей двумерного тензора  $\eta_{il} \varepsilon_{\perp, lm} \eta_{mj}$ . Обозначая соответствующие этому тензору главные значения через  $n_{01}^2$  и  $n_{02}^2$ , принимая во внимание (6,3) и соотношение

$$\mathcal{D} = n^2 \mathbf{E}^\perp, \quad (6,5)$$

получаем систему двух уравнений:

$$\begin{aligned} (n^2 - n_{01}^2) E_x^\perp - \operatorname{in} g_z^\perp E_y^\perp &= 0, \\ \operatorname{in} g_z^\perp E_x^\perp + (n^2 - n_{02}^2) E_y^\perp &= 0. \end{aligned} \quad (6,6)$$

Условие равенства нулю определителя этой системы дает для  $n^2$  квадратное уравнение:

$$(n^2 - n_{01}^2)(n^2 - n_{02}^2) = (\mathbf{g}^\perp \mathbf{s})^2 n^2,$$

откуда

$$n_{1,2}^2 = \frac{n_{01}^2 + n_{02}^2}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(n_{01}^2 - n_{02}^2)^2 + 4n^2 (\mathbf{g}^\perp \mathbf{s})^2}. \quad (6,7)$$

Поскольку здесь не рассматривается окрестность резонанса, а также в силу малости гиротропии, величину  $n^2$ , стоящую под знаком корня, следует положить  $n^2 = n_{01}^2$ , если берется перед корнем знак плюс, и  $n^2 = n_{02}^2$ , если берется знак минус.

Если вектор  $\mathbf{s}$  направлен вдоль оптической оси, то  $n_{01}^2 = n_{02}^2 = n_0^2$

и

$$n_{1,2}^2 = n_0^2 \pm (\mathbf{g}^\perp \mathbf{s}) n_0, \quad (6,8)$$

или

$$n_{1,2} = n_0 \pm \frac{1}{2} (\mathbf{g}^\perp \mathbf{s}). \quad (6,9)$$

Поскольку в рассматриваемом случае величина вращения плоскости поляризации на единицу длины определяется соотношением

$$\rho = \frac{\pi}{\lambda} (n_1 - n_2), \quad (6,10)$$

находим, что

$$\rho = \frac{1}{2} \frac{\omega}{c} (\mathbf{g}^\perp \mathbf{s}). \quad (6,11)$$

Если вектор  $\mathbf{s}$  не направлен вдоль оптической оси, то разность фаз, которая возникает у нормальных волн при прохождении единицы

пути, определяется соотношением

$$\Delta \equiv \frac{\omega}{c} (n_1 - n_2) = \sqrt{\delta^2 + (2\rho)^2}, \quad (6,12)$$

где

$$\delta = \frac{\omega}{c} (n_{01} - n_{02})$$

— разность фаз при неучете гирации \*).

Независимо от направления  $\mathbf{s}$ , величина  $\rho$  определяется только симметричной частью псевдотензора  $g_{mn}^{\perp}(\omega; \mathbf{s})$ , поскольку, как это следует из (6,11) и (6,2),

$$\rho(\omega, \mathbf{s}) = \frac{1}{2} \frac{\omega^2}{c^2} g_{mn}^{\perp}(\omega; \mathbf{s}) s_m s_n. \quad (6,13)$$

Рассмотрим частотную зависимость этой величины, используя результаты, полученные в §§ 4 и 5. Из соотношений (4,6), (4,15) и (5,8) следует, что в области больших длин волн ( $\hbar\omega \ll E_f$ ) тензор  $\gamma_{lmn}^{\perp}(\omega; \mathbf{s})$ , а следовательно, и псевдотензор  $g_{mn}^{\perp}(\omega; \mathbf{s})$  [см. (6,1)] стремятся к постоянной величине. Поэтому величина  $\rho(\omega, \mathbf{s})$  в этой области длин волн обратно пропорциональна квадрату длины волны света (закон Био).

Перейдем теперь к рассмотрению зависимости  $\rho(\omega, \mathbf{s})$  от  $\omega$  в такой области частот, где основной вклад в  $\rho(\omega, \mathbf{s})$  вносит лишь одно из молекулярных состояний  $f$ . При этом будем сначала интересоваться частотами, где разность  $|E_f - \hbar\omega|$  велика по сравнению с  $|E_f - E_{\mu(f)}(\mathbf{s})|$ .

Если вектор  $\mathbf{s}$  не направлен вдоль оптической оси кристалла, то, используя (4,5) — (4,9), (5,10), (6,1) и (6,13), находим, что в кристаллах, состоящих из негиротропных молекул,

$$\rho(\omega, \mathbf{s}) = \frac{\mathcal{H}_1^f \omega^2 (\omega^2 + \Omega_f^2)}{(\omega^2 - \Omega_f^2)^2} + \frac{\mathcal{H}_2^f \omega^2 \Omega_f^2}{(\omega^2 - \Omega_f^2)^2}, \quad (6,14)$$

где

$$\mathcal{H}_1^f = \frac{4\pi}{\hbar^2 c^2 v} \sum_{\mu(f)} [\mathbf{A}^{\mu(f)} \mathbf{C}_n^{\mu(f)}]_m s_n s_m (E_{\mu(f)}(\mathbf{s}) - E_f), \quad (6,15)$$

$$\mathcal{H}_2^f = \frac{8\pi \Omega_f^{-1}}{\hbar c^2 v} \sum_{\mu(f)} [\mathbf{A}^{\mu(f)} \mathbf{Q}_n^{\mu(f)}]_m s_n s_m (E_{\mu(f)}(\mathbf{s}) - E_f), \quad (6,16)$$

$v = V/N$  — объем элементарной ячейки,  $\Omega_f = E_f/\hbar$ .

\* ) Соотношение (6,12) справедливо, если

$$|n_{01} - n_{02}| / (n_{01} + n_{02}) \ll 1.$$

Если же вектор  $\mathbf{s}$  направлен вдоль оптической оси, то, используя (4,15), находим

$$\rho(\omega, \mathbf{s}) = \frac{\mathcal{K}_3^f \omega^2 (\omega^2 + \Omega_f^2)}{(\omega^2 - \Omega_f^2)^2}, \quad (6,17)$$

где

$$\mathcal{K}_3^f = \frac{8\pi}{\hbar^2 c^2 v} \left( \frac{dE_{1(f)}(ks)}{dk} \right)_{k=0} ([\mathbf{b}^f \mathbf{a}^f] \mathbf{s}).$$

Если  $|\omega^2 - \Omega_f^2| \ll \Omega_f^2$ , то выражения (6,14) и (6,17) приближенно можно представить в следующем виде:

$$\rho(\omega, \mathbf{s}) = \frac{2\mathcal{K}_1^f + \mathcal{K}_2^f}{(\omega^2 - \Omega_f^2)^2} \omega^2 \Omega_f^2 \quad (6,14a)$$

и

$$\rho(\omega, \mathbf{s}) = \frac{(2\mathcal{K}_3^f \omega^2 \Omega_f^2)}{(\omega^2 - \Omega_f^2)^2}. \quad (6,17a)$$

Характерной особенностью формул (6,14) и (6,17), а также (6,14a) и (6,17a), справедливых лишь для частот, лежащих вне области давидовского расщепления, является то, что они по обе стороны частоты  $\Omega_f = E_f/\hbar$  дают один и тот же знак величины оптической активности.

Появление членов вида (6,17) или (6,17a) для света, распространяющегося вдоль оптической оси, не является специфической особенностью молекулярного кристалла. Такого вида слагаемые в формуле для величины вращения были получены уже давно в теории ионных кристаллов [10, 11], где они, так же как и в молекулярных кристаллах, связаны с вырождением при  $\mathbf{k} = 0$  частот поперечных оптических колебаний, распространяющихся вдоль оптической оси кристалла. В то же время зависимость вида (6,14) и (6,14a) для света, распространяющегося под углом к оптической оси, обусловлены специфической для молекулярного кристалла особенностью его экситонного спектра, состоящего из групп близко расположенных термов давидовского расщепления, а также правилами сумм (4,1) и (4,2), которые уже обсуждались в § 4.

В кристаллах, образованных из гиротропных молекул, для света, распространяющегося вдоль оптической оси кристалла, наряду с членом (6,17), в выражении для  $\rho(\omega, \mathbf{s})$  появляется также слагаемое

$$\Delta\rho(\omega, \mathbf{s}) = \frac{\mathcal{K}_4^f \omega^2}{\omega^2 - \Omega_f^2}, \quad (6,18)$$

где

$$\mathcal{K}_4^f = \frac{4\pi e}{\hbar c^2 m v} \sum_{\alpha} ([\mathbf{p}_{\alpha}^{f0} \mathbf{q}_{\alpha}^{f0}] \mathbf{s}), \quad \mathbf{q}_{\alpha}^{f0} = \mathbf{Q}_{\alpha n}^{f0} \mathbf{s}_n.$$



В том случае, когда направление  $s$  не совпадает с направлением оптической оси, величина  $\rho(\omega, s)$  определяется суммой выражений (6,14) и (6,18), если только под величиной  $\mathcal{H}_2^f$  понимать выражение

$$\mathcal{H}_2^f = \frac{8\pi\Omega_f^{-1}}{\hbar c^2 v} \sum_{\mu} E_{\mu}(f)(s) s_n s_m \left\{ [A^{\mu}(f) Q_n^{\mu}(f)]_m + i \frac{e}{m\sigma} \sum_a [P_a^{0f} Q_{an}^{f0}]_m \right\}. \quad (6,19)$$

Это выражение непосредственно следует из соотношения (5,2), а также (4,8), если в соотношении (4,8) произвести замену

$$g_{lmn}^{\text{II}\mu}(f) \rightarrow \tilde{g}_{lmn}^{\text{II}\mu}(f).$$

Подведя итог изложенному, можно сказать, что в молекулярных кристаллах вклад в величину  $\rho(\omega, s)$ , определяемый молекулярным состоянием  $f$ , вне области давидовского расщепления можно представить в следующем виде:

$$\rho(\omega, s) = \frac{A(s)\omega^2}{\omega^2 - \Omega_f^2} + \frac{B(s)\omega^2}{(\omega^2 - \Omega_f^2)^2}, \quad (6,20)$$

причем в кристаллах, состоящих из негиротропных молекул, связь между коэффициентами  $A$  и  $B$  такова, что величина  $\rho(\omega, s)$  содержит лишь слагаемые, которые по обе стороны от частоты  $\omega = \Omega_f$  имеют одинаковый знак [см. формулы (6,14) и (6,17)].

При  $A(s) = 0$  величина  $\rho(\omega, s)$  выражается формулой Ломмеля [12], который еще в 1883 г., задолго до появления первых работ по теории оптической активности, показал, что его формула хорошо описывает экспериментальные данные по дисперсии оптической активности кварца и некоторых оптически активных жидкостей. Первое слагаемое в (6,20) обычно называют слагаемым типа Друде. Ради определенности второе слагаемое будем именовать слагаемым типа Ломмеля.

Рассмотрев оптическую активность ионных кристаллов, Борн и Гепперт-Майер [10] для окрестности отдельного резонанса также получили формулу вида (6,20). Можно, однако, показать [7], что если вектор  $\mathbf{k}$  не направлен вдоль оптической оси, так что вырождение частот при  $\mathbf{k} = 0$  отсутствует\*), в формуле Борна и Гепперт-Майер коэффициент  $B(s)$  обращается в нуль, так что величина  $\rho(\omega, s)$  в этом случае содержит лишь слагаемое типа Друде. В отличие от случая ионных или гомополярных кристаллов, в молекулярных кристаллах формула для  $\rho(\omega, s)$  содержит слагаемое типа Ломмеля при любых направлениях  $s$  и, в частности, при направлениях  $s$ , перпендикулярных оптической оси. В этом состоит основное отличие закона дисперсии оптической активности молекулярных кристаллов, обусловленное, как

\*) Рассмотрение, содержащееся в [7], фактически отвечает именно этому допущению.

это показано в этом и предыдущем параграфе, структурой его спектра и соответствующими правилами сумм.

Отметим, что везде в этой главе для описания электронов кристалла использовалось приближение Гайтлера — Лондона. Только в этом приближении в кристаллах, состоящих из негиротропных молекул, величина  $\Delta\rho(\omega, \mathbf{s})$ , определяемая соотношением (6,18), обращается в нуль. Если же принять во внимание смешивание молекулярных конфигураций, которое возникает под влиянием межмолекулярного взаимодействия (см. § 4 гл. II), и учесть, что в кристаллах без центра инверсии это взаимодействие может приводить к смешиванию молекулярных состояний любой четности, становится ясным, что и в кристаллах, состоящих из негиротропных молекул, величина  $\Delta\rho(\omega, \mathbf{s})$ , имеющая разные знаки по обе стороны от частоты  $\Omega_j$ , вообще говоря, может быть отличной от нуля. Не останавливаясь здесь на подробностях соответствующих вычислений коэффициента  $\mathcal{K}_4$  в формуле для  $\Delta\rho$  (более подробно см. работу [13]), заметим, что в рассматриваемом случае из-за межмолекулярного, а также экситон-фононного взаимодействия может возникнуть изменение симметрии молекулы. Под влиянием поля кристалла молекула может потерять некоторые элементы симметрии и стать гиротропной.

Выше рассматривалась дисперсия оптической активности в области частот, достаточно удаленных от линий давидовского мультиплета, т. е. в такой области  $\omega$ , где

$$|\hbar\omega - E_{\mu}(f)| \gg |E_{\mu}(f) - E_{\mu'}(f)|.$$

В непосредственной окрестности отдельной линии экситонного поглощения, т. е. при  $\omega \simeq E_{\mu}(f)(0)/\hbar$ , закон дисперсии оптической активности существенно зависит не только от направления распространения света, но также и от величины его затухания.

Рассмотрим ниже этот вопрос несколько подробнее. Допустим сначала, что вектор  $\mathbf{s} = \mathbf{k}/k$  направлен таким образом, что среди экситонных состояний с энергией  $E_{\mu}(f)(\mathbf{s})$  вырождение отсутствует. В этом случае тензор  $\gamma_{lmn}^{III}(\omega; \mathbf{s}) = 0$ , так что при  $\hbar\omega \simeq E_{\mu_0}(f)(\mathbf{s})$ , в соответствии с (2,14) и (2,15),

$$\gamma_{lmn}^{\perp}(\omega; \mathbf{s}) = \gamma_{lmn}^{\perp,0}(\mathbf{s}) + \frac{G_{lmn}^{\mu_0}(f)(\mathbf{s})}{\hbar^2\omega^2 - E_{\mu_0}^2(f)(\mathbf{s})}, \quad (6,21)$$

где тензор  $\gamma_{lmn}^{\perp,0}(\mathbf{s})$  определяется вкладом экситонных состояний  $\mu(f) \neq \mu_0(f)$  и в рассматриваемой области частот (т. е. в области частот, где  $|\hbar\omega - E_{\mu_0}(f)| \ll |E_{\mu_0}(f) - E_{\mu}(f)|$ ,  $\mu \neq \mu_0$ ) может считаться не зависящим от  $\omega$ ; в (6,21) тензор  $G$  очевидным образом связан с тензорами  $g^I$  и  $g^{II}$ . Так как связь эта нам не понадобится, мы ее здесь выписывать не будем.

Если, используя (6,21) и (6,1), найти псевдотензор  $g_{lmn}^\perp$ , а затем и величину  $\rho(\omega, \mathbf{s})$ , определяемую формулой (6,13), то легко убедиться в том, что в окрестности отдельной экситонной линии дисперсия вращения, так же как и для отдельных молекул, следует формуле типа Друде и имеет свойственную этой формуле асимметрию. Учет затухания в (6,21), т. е. замена  $\hbar\omega$  на  $\hbar\omega + i\hbar\gamma(\omega, \mathbf{k})$  (см. в этой связи § 3 гл. IV), делает тензор  $\gamma_{lmn}^\perp$  комплексным. При этом, как известно (см., например, [1, 2, 5]), возникает, наряду с поворотом плоскости поляризации, также эллиптическая поляризация, обусловленная разным затуханием право- и левополяризованной световой волны т. е. круговым дихроизмом). В качестве меры этого эффекта можно использовать величину

$$\Gamma = \left| \frac{\kappa_- - \kappa_+}{\kappa_+ + \kappa_-} \right|,$$

где  $\kappa_+$  и  $\kappa_-$  — коэффициенты затухания право- и левополяризованного света. В окрестности изолированной невырожденной экситонной зоны этот эффект невелик. Действительно, в этом случае, как это следует из соотношений (3,12) и (3,13) гл. IV, величина  $\gamma(\omega, \mathbf{k})$  не зависит от поляризации света. Поэтому, так как величина  $\kappa_- - \kappa_+$  определяется мнимой частью тензора \*)  $\gamma_{lmn}^\perp(\omega; \mathbf{s})k_n$ , в резонансе, т. е. при  $\omega = E_{\mu^{(f)}}$ ,

$$\Gamma \sim \frac{|G_{lmn}^{\mu_0^{(f)}}k_n|}{F_{\mu_0}} \sim \frac{a}{\lambda},$$

где  $a$  — постоянная решетки,  $\lambda$  — длина волны света, а  $F_{\mu_0}$  — сила осциллятора, отвечающая экситонной зоне  $\mu_0$ . Таким образом, в этом случае, так же как и для отдельной молекулы,  $\Gamma \simeq 10^{-3}$ .

Можно, однако, указать две ситуации, в которых величина  $\Gamma$  может стать порядка единицы. Первая из них (см. также [23]), в принципе, может быть реализована в такой области экситонного спектра, где при  $k=0$  смыкаются две кулоновские зоны дипольных экситонов с правой и левой поляризациями дипольного момента  $P(\mathbf{k}, \mu^+)$  и  $P(\mathbf{k}, \mu^-)$  (напомним, что такое смыкание зон возможно в кубических кристаллах, а также в одноосных, если вектор  $\mathbf{k}$  направлен вдоль оптической оси кристалла; см. в этой связи § 3).

В рассматриваемом случае правополяризованный свет «смешивается» только с состояниями зоны  $\mu^+$ , а левополяризованный — только с состояниями зоны  $\mu^-$ . Поэтому, так как при малых  $k$  эти зоны имеют разную структуру (см. § 3), для них величины затухания  $\gamma_\pm(\omega, \mathbf{k})$  при определенных  $\omega$ , вообще говоря, могут существенно отличаться друг от

\*) Этот вывод следует, например, из (6,7) при комплексном  $g^\perp$ . В этом случае величина  $n_{1,2}$  также комплексна:  $\tilde{n}_{1,2} = n_{1,2} + i\kappa_{1,2}$ .

друга и приводить в свою очередь к сильному отличию величин  $\kappa_+$  и  $\kappa_-$ . Ясно, что эти эффекты, обусловленные тонкими деталями структуры экситонных зон, возможны лишь при достаточно низких температурах кристалла, пока уширение экситонных линий из-за экситон-фононного взаимодействия достаточно мало.

Расчеты величин  $\gamma_{\pm}(\omega, \mathbf{k})$  в гиротропных кристаллах еще не проводились. Нет сомнений в том, что на их основе и при наличии экспериментальных данных по круговому дихроизму в кристаллах можно будет в дальнейшем получить информацию о структуре экситонных зон в гиротропных кристаллах.

Вторая возможность аномально больших значений  $\Gamma$  связана с примесным поглощением. Пусть в кристалле имеется примесная молекула, уровень возбуждения которой лежит чуть ниже минимума энергии экситонной зоны  $E_{\mu^+}(\mathbf{k})$ . Кристалл, ради простоты, предполагаем принадлежащим к кубической сингонии; кроме того, для определенности будем считать, что, хотя  $E_{\mu^+}(0) = E_{\mu^-}(0)$ , при  $\mathbf{k} \neq 0$  будет  $E_{\mu^-}(\mathbf{k}) > E_{\mu^+}(\mathbf{k})$ . Если точке минимума энергии экситонной зоны отвечает вектор  $\mathbf{k}_0$ , а  $E$  — энергия возбуждения примеси, то при

$$|E - E_{\mu^+}(\mathbf{k}_0)| \ll |E_{\mu^+}(\mathbf{k}_0) - E_{\mu^-}(\mathbf{k}_0)| \quad (6,22)$$

возникнут примесные состояния типа тех, которые для негиротропных кристаллов были рассмотрены в §§ 3, 4 гл. VI. Если  $|\mathbf{k}_0| \ll a^{-1}$ , где  $a$  — постоянная решетки, то радиус  $R$  примесного состояния будет много бóльшим постоянной решетки и может стать порядка  $\lambda$ , так что  $\Gamma \sim R/\lambda$  в этих условиях может стать порядка единицы. В силу неравенства (6,22) основной вклад в волновую функцию примесного состояния внесет волновая функция кристалла, отвечающая экситонам  $(\mu^+, \mathbf{k})$ ,  $k \simeq k_0$ . Поэтому на частоте примесного поглощения в основном будут поглощаться фотоны с правой круговой поляризацией, так что будет  $\kappa_+ \gg \kappa_-$ .

Наоборот, если бы нижней экситонной зоной была не зона  $(\mu^+, \mathbf{k})$ , а зона  $(\mu^-, \mathbf{k})$ , то при выполнении неравенства

$$|E - E_{\mu^-}(\mathbf{k}_0)| \ll |E_{\mu^+}(\mathbf{k}_0) - E_{\mu^-}(\mathbf{k}_0)| \quad (6,23)$$

было бы  $\kappa_- \gg \kappa_+$ .

В обоих случаях величина  $\Gamma \simeq R/\lambda$  могла бы быть близкой к единице, т. е. наблюдался бы аномально большой круговой дихроизм.

Следует, однако, иметь в виду, что сказанное выше о поляризации примесного поглощения справедливо, если только ширина линии примесного поглощения мала по сравнению с разностью  $|E_{\mu^+}(\mathbf{k}_0) - E_{\mu^-}(\mathbf{k}_0)|$ . В противном случае круговой дихроизм на частоте примесного поглощения становится, как и для изолированных молекул, малым, так что  $\Gamma \simeq a/\lambda \simeq 10^{-3}$ .

## § 7. Экспериментальные исследования дисперсии оптической активности кристаллов

Несмотря на то, что явление оптической активности известно уже давно, экспериментальные исследования оптических свойств гиротропных кристаллов в окрестности экситонных линий поглощения весьма немногочисленны. В частности, весьма скудны данные о частотной зависимости угла поворота плоскости поляризации в кристаллах вблизи отдельных полос поглощения. Существующие же в настоящее время экспериментальные данные относятся главным образом к кристаллам с ионной или гомополярной связью.

В результате исследований, проведенных Чандрасекаром [14—17], были собраны, дополнены и обработаны данные по дисперсии оптической активности в кристаллах, относящихся к кристаллическому классу  $D_3$  и имеющих симметрию кварца ( $\alpha$ -кварц [14], киноварь  $\text{HgS}$  [15], бензил  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_5$  [16]), а также в кубическом кристалле хлората натрия  $\text{NaClO}_3$  [17], относящегося к кристаллическому классу  $T$ . В развитие этих исследований Кизель с сотрудниками [18, 19] более подробно изучил дисперсию оптической активности бензила, а также кристаллов этилендиаминосульфата  $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$ ; кристаллический класс  $D_4$ ), бромноватокислого натрия ( $\text{NaBrO}_3$ ; кристаллический класс  $T$ ),  $\beta$ -кварца (кристаллический класс  $D_6$ ) и натрий-уранилацетата ( $\text{NaUO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{Cl}_3\text{O}_2$ ; кристаллический класс  $T$ ).

Для перечисленных кристаллов характерно то, что они теряют оптическую активность при растворении. Что же касается кристаллов, состоящих из гиротропных молекул, то для них более или менее полные экспериментальные данные по дисперсии оптической активности ограничиваются, по-видимому, кристаллом  $\alpha$ -винной кислоты  $\text{C}_2\text{O}_6\text{H}_6$ , который относится к кристаллическому классу  $C_2$  [20], и кристаллом бензила, о котором уже упоминалось ранее \*).

Перейдем к обсуждению имеющихся экспериментальных данных с точки зрения изложенной выше теории дисперсии оптической активности молекулярных кристаллов. При этом следует иметь в виду, что теория эта применима не только к молекулярным кристаллам, какими среди упомянутых являются бензил и винная кислота, но также и к кристаллам с иным видом связи, если только внутри элементарной ячейки этих кристаллов содержатся какие-либо слабо взаимодействующие с окружением одинаковые группы электронов. Последнее связано с тем, что если слабость взаимодействия электронов с окружением сохраняется также при их некотором возбуждении, то для описания соот-

\*) При растворении бензил теряет оптическую активность, по-видимому, из-за почти свободного вращения двух половин молекулы вокруг центральной  $\text{C}-\text{C}$ -связи, которое оказывается возможным в растворе. Это обстоятельство при растворении делает раствор бензила рацемической смесью. В кристалле образованию рацемата препятствует поле кристалла.

ветствующих электронных возбуждений в кристалле оказывается применимым аппарат теории френкелевских экситонов. Более того, обнаружение характерной для молекулярных кристаллов дисперсионной зависимости оптической активности (т. е. слагаемого типа Ломмеля при направлении распространения света, не совпадающем с направлением оптической оси) может служить подтверждением наличия в кристалле этих слабо взаимодействующих групп электронов.

К сожалению, исследование дисперсии оптической активности в большинстве случаев проводилось лишь для света, распространяющегося вдоль оптической оси (сюда же относим измерения оптической активности кубических кристаллов). Известным нам исключением является случай  $\alpha$ -кварца, для которого в работах [21] была измерена также дисперсия оптической активности света, распространяющегося перпендикулярно оптической оси. В результате этих измерений оказалось, что отношение величин  $\rho(\omega, \mathbf{s})$  для векторов  $\mathbf{s}$ , направленных вдоль и поперек оптической оси, в широком интервале не зависит от частоты света и равно 0,54. Обработка этих экспериментальных данных позволила Чандрасекару [14] сделать вывод о том, что в обоих случаях дисперсия оптической активности следует формуле Ломмеля. Тот факт, что формула Ломмеля описывает дисперсию оптической активности для света, распространяющегося перпендикулярно оптической оси  $\alpha$ -кварца, позволяет, в свете ранее сказанного, сделать вывод о том, что в элементарной ячейке кварца имеются одинаковые группы слабо взаимодействующих электронов и что с их возбуждением связаны оптические свойства кристалла в соответствующей области спектра.

Отметим, что для света, распространяющегося под углом к оптической оси, а также в двухосных кристаллах, величине  $\rho(\omega, \mathbf{s})$  отвечает формула (6,14), которая наряду со слагаемым типа Ломмеля содержит также слагаемое, которое по обе стороны от частоты имеет одинаковый знак, однако является суммой слагаемых типа Друде и типа Ломмеля:

$$\frac{\mathcal{K}_1 \omega^2 (\omega^2 + \Omega_f^2)}{(\omega^2 - \Omega_f^2)^2} = \frac{\mathcal{K}_1 \omega^2}{\omega^2 - \Omega_f^2} + \frac{2\mathcal{K}_1 \omega^2 \Omega_f^2}{(\omega^2 - \Omega_f^2)^2}. \quad (7,1)$$

Тот факт, что при обработке обсуждаемых экспериментов слагаемое с  $\mathcal{K}_1$  не проявилось, говорит о том, что либо коэффициент  $\mathcal{K}_1$ , квадратичный относительно энергии межмолекулярного взаимодействия (см. § 4), в рассматриваемом случае оказался малым, либо же «гибкость» формулы Ломмеля, содержащей два априори неизвестных параметра  $\mathcal{K}_2$  и  $\Omega_f$ , оказалась достаточно высокой. Так или иначе, можно сказать, что обсуждаемые экспериментальные данные для света, распространяющегося перпендикулярно оптической оси, согласуются с теоретической формулой (6,14).

Несколько иная ситуация имеет место для света, распространяющегося вдоль оптической оси. Соответствующие экспериментальные данные как Чандрасекар, так и Кизель с сотрудниками в широком интервале частот обрабатывали с использованием формулы Ломмеля, а не формулы (6,17), близкой формуле Ломмеля, хотя и не совпадающей с ней. Поэтому найденные в [14—19] параметры аппроксимации являются лишь весьма приближенными. Их уточнение может быть достигнуто, если вклад от  $f$ -го молекулярного термина учитывать в соответствии с формулой (6,17) и в какой-то форме принимать во внимание также вклад остальных состояний. В частности, вклад инфракрасной области спектра, в соответствии с (6,17), следует аппроксимировать константой, тогда как вклад молекулярных состояний с  $E_j > E_f$  можно учесть слагаемым вида  $A\omega^2$ . Если же рассматривается область спектра, где основной вклад вносят несколько дипольно-разрешенных молекулярных термов, то следует вместо (6,17) использовать формулу, содержащую несколько слагаемых вида (6,17).

Сделаем теперь некоторые замечания об исследовании кругового дихроизма в кристаллах. Прежде всего следует отметить, что хотя первая работа, посвященная этому интересному вопросу, была выполнена еще в 1948 г. (Самойлов [24]), исследования кругового дихроизма в кристаллах весьма малочисленны. В работе Самойлова [24] было обнаружено для некоторых слабых линий в спектре кристалла натрий-уранилацетата аномально большое значение  $\Gamma \simeq 1$ , причем те же линии, наблюдавшиеся в люминесценции, имели почти круговую поляризацию. Работа была продолжена опытами Бродина и Довгого [25], а также Кизеля с сотрудниками [18, 19]. Хотя качественно возможность появления аномально больших значений  $\Gamma$  представляется реальной (см. выше, § 6), количественная интерпретация фактов, наблюдавшихся в натрий-уранилацетате, требующая расчета величин  $\gamma_{\pm}(\omega, \mathbf{k})$ , в настоящее время отсутствует. В каких-либо других кристаллах аномально большой круговой дихроизм еще не наблюдался. Последнее, однако, скорее всего связано с тем, что экситонное поглощение света в гиротропных кристаллах вообще изучено еще недостаточно полно.

---

## ГЛАВА VIII

### ТЕОРИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭКСИТОНОВ

#### § 1. Введение

Поверхностными экситонами называются такие возбужденные состояния кристалла, которые, как и «объемные» экситоны, подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна, однако само существование которых обусловлено наличием границ. В этом смысле поверхностные экситоны вполне аналогичны поверхностным релеевским волнам в теории упругости и таммовским поверхностным уровням электронов в ограниченном кристалле.

Полубесконечный кристалл, ограниченный плоскостью, совпадающей с одной из его кристаллографических плоскостей, сохраняет инвариантность относительно лишь тех трансляций, векторы которых параллельны поверхности кристалла. Эти трансляции, очевидно, составляют группу, так что состояния поверхностных экситонов можно классифицировать по неприводимым представлениям этой группы. Поскольку неприводимые представления группы трансляций одномерны и определяются заданием волнового вектора, среди квантовых чисел, отвечающих поверхностному экситону, всегда имеется квазинепрерывное квантовое число — волновой вектор, который, в отличие от случая «объемных» экситонов, может быть направлен лишь вдоль поверхности кристалла.

Нахождение волновых функций и энергий поверхностных экситонов для различных моделей кристалла является мало исследованной проблемой и, вообще говоря, требует использования микротeorии. Исключением в этом смысле является тот случай, когда толщина приповерхностного слоя, где локализован поверхностный экситон, значительно превышает постоянную решетки кристалла. Такие поверхностные состояния могут быть изучены в рамках феноменологической электродинамики. По-видимому, впервые одно из возможных состояний поверхностных экситонов, возникающих на плоской границе раздела вакуум — изотропная поляризуемая среда, было обнаружено Риччи [1] при теоретическом исследовании энергетических потерь заряда, проходящего через плоскопараллельную пластинку [этому по-



верхностному экситону без учета запаздывания отвечает уравнение  $\epsilon(\omega) = -1$ , где  $\epsilon(\omega)$  — диэлектрическая проницаемость среды]. В дальнейшем некоторые свойства этого типа поверхностных экситонов применительно к металлам исследовались в работах Феррелла [2], а также применительно к диэлектрикам в [3]. Поверхностные электромагнитные волны, возникающие на границе вакуум — изотропная среда, рассмотрены также Ландау и Лифшицем в [4], § 68, причем их рассмотрение содержит учет запаздывания.

Как это будет показано ниже (§§ 2, 3, 5), в рамках феноменологической электродинамики даже для случая изотропной среды могут быть найдены такие состояния поверхностных экситонов, которые не были учтены в работах [1, 2, 4] и которые по своим свойствам существенно отличаются от ранее изученных. Поскольку, кроме того, учет анизотропии кристалла вносит целый ряд интересных особенностей, ниже будут рассмотрены также экситонные поверхностные состояния, возникающие в одноосных кристаллах тетрагональной, тригональной и гексагональной сингоний (см. также [6]).

В §§ 4, 5 будет изложена микротория поверхностных экситонов в молекулярных кристаллах и проведено сопоставление результатов этой теории с результатами феноменологического рассмотрения.

## § 2. Феноменологическая теория поверхностных экситонов без учета запаздывания

Если толщина приповерхностного слоя, где локализован поверхностный экситон, значительно превышает постоянную решетки кристалла, можно считать, что векторы напряженностей электрического и магнитного поля, т. е. векторы  $\mathbf{E}$  и  $\mathcal{H}$ , в поверхностной волне, имеющей частоту  $\omega$ , в обеих средах (в вакууме и кристалле; кристалл предполагается немагнитным, в связи с чем вектор магнитной индукции  $\mathbf{B} = \mathcal{H}$ ) удовлетворяют уравнениям Максвелла

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathbf{E} &= \frac{i\omega}{c} \mathcal{H}, & \operatorname{div} \mathcal{D} &= 0, \\ \operatorname{rot} \mathcal{H} &= -\frac{i\omega}{c} \mathcal{D}, & \operatorname{div} \mathcal{H} &= 0, \end{aligned} \quad (2.1)$$

где  $\mathcal{D}$  — вектор электрической индукции, фурье-компоненты которого связаны с фурье-компонентами вектора  $\mathbf{E}$  так же, как и в неограниченном кристалле, т. е.

$$\mathcal{D}_i = \epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) E_j. \quad (2.2)$$

Будем считать, что поверхность кристалла совпадает с плоскостью  $z = 0$ , причем полупространство  $z > 0$  отвечает вакууму ( $\epsilon_{ij} = \delta_{ij}$ ). В связи с тем, что нас здесь интересуют решения уравнений Максвелла, убывающие при  $|z| \rightarrow \infty$ , будем искать их

в следующем виде:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^{(1)} &= \mathbf{E}_0^{(1)} e^{i(k_1 x + k_2 y + i\kappa_1 z)} & (\operatorname{Re} \kappa_1 > 0, \quad z > 0); \\ \mathbf{E}^{(2)} &= \mathbf{E}_0^{(2)} e^{i(k_1 x + k_2 y - i\kappa_2 z)} & (\operatorname{Re} \kappa_2 > 0, \quad z < 0) \end{aligned} \quad (2,3)$$

и аналогично для  $\mathfrak{H}^{(1)}$  и  $\mathfrak{H}^{(2)}$ .

В дальнейшем мы будем использовать соотношения (2,2) для полей вида (2,3). Такое использование возможно, поскольку величина  $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  при малых  $\mathbf{k}$  является аналитической функцией  $\mathbf{k}$  и поэтому может быть аналитически продолжена в комплексную область  $\mathbf{k}$  при достаточно малых  $\kappa_2$ . В то же время требования малости  $\kappa_2$ , а также малости  $k_1$  и  $k_2$  следуют из условия применимости феноменологической электродинамики, в рамках которой можно рассматривать лишь поля, достаточно плавно изменяющиеся в пространстве. Отметим также, что фактически использование аналитического продолжения величины  $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  в комплексную область  $\mathbf{k}$  лежит в основе теории распространения электромагнитных волн в слабо поглощающих средах.

Рассмотрим сначала поверхностные волны при неучете запаздывания, т. е. рассмотрим поверхностные волны, отвечающие поверхностным кулоновским экситонам. В этом случае в уравнениях Максвелла следует пренебречь слагаемыми, пропорциональными  $1/c$ , где  $c$  — скорость света в пустоте, так что уравнения (2,1) принимают вид

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = 0, \quad \operatorname{div} \mathcal{D} = 0, \quad \operatorname{rot} \mathfrak{H} = 0, \quad \operatorname{div} \mathfrak{H} = 0. \quad (2,4)$$

Выражения (2,3) удовлетворяют уравнениям (2,4) в обеих средах, если  $\mathfrak{H} = 0$  и, кроме того,

$$\begin{aligned} [\mathbf{K}^{(1)} \mathbf{E}_0^{(1)}] &= 0, & [\mathbf{K}^{(2)} \mathbf{E}_0^{(2)}] &= 0, \\ (\mathbf{K}^{(1)} \mathcal{D}_0^{(1)}) &= 0, & (\mathbf{K}^{(2)} \mathcal{D}_0^{(2)}) &= 0, \end{aligned} \quad (2,5)$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{K}^{(1)} &= k_1 \mathbf{e}_1 + k_2 \mathbf{e}_2 + i\kappa_1 \mathbf{e}_3, \\ \mathbf{K}^{(2)} &= k_1 \mathbf{e}_1 + k_2 \mathbf{e}_2 - i\kappa_2 \mathbf{e}_3. \end{aligned} \quad (2,6)$$

В соотношениях (2,6)  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$  — вещественные орты, направленные вдоль осей координат  $x, y, z$ .

Из первых двух уравнений (2,5) следует, что вектор  $\mathbf{E}_0^{(1)}$  коллинеарен вектору  $\mathbf{K}^{(1)}$ , а вектор  $\mathbf{E}_0^{(2)}$  — вектору  $\mathbf{K}^{(2)}$ , т. е. \*)

$$\mathbf{E}_0^{(1)} = C_1 \mathbf{K}^{(1)}, \quad \mathbf{E}_0^{(2)} = C_2 \mathbf{K}^{(2)}, \quad (2,7)$$

\*) Поскольку векторы  $\mathbf{K}^{(1)}$  и  $\mathbf{K}^{(2)}$  комплексны, эти электрические поля можно назвать квазипродольными.

где  $C_1$  и  $C_2$  — некоторые скаляры. Подставляя эти соотношения в оставшиеся уравнения системы (2,5) и используя (2,2), получаем следующие соотношения:

$$C_1 K_i^{(1)} K_i^{(1)} = 0, \quad C_2 \varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{K}^{(2)}) K_i^{(2)} K_j^{(2)} = 0. \quad (2,8)$$

Векторы электрического поля на поверхности раздела должны удовлетворять граничным условиям

$$\mathbf{E}_t^{(1)} = \mathbf{E}_t^{(2)}, \quad E_n^{(1)} = \mathcal{D}_n^{(2)}, \quad (2,9)$$

где индексы  $t$  и  $n$  означают тангенциальную и нормальную составляющую вектора. Поэтому, в силу соотношений (2,6), (2,7) и граничного условия для тангенциальных составляющих, находим

$$C_1 = C_2, \quad (2,10)$$

так что если в поверхностной волне вектор напряженности электрического поля отличен от нуля, то последнее имеет место одновременно в обеих средах.

Поверхностные волны с  $\mathbf{E} \neq 0$ . Для поверхностных волн, у которых вектор напряженности электрического поля отличен от нуля, уравнения (2,8) приводят к соотношениям

$$K_i^{(1)} K_i^{(1)} = 0, \quad (2,11a)$$

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{K}^{(2)}) K_i^{(2)} K_j^{(2)} = 0. \quad (2,11b)$$

В соответствии с (2,6) уравнение (2,11a) (для вакуума) дает

$$\kappa_1 = \sqrt{k_1^2 + k_2^2}. \quad (2,12)$$

Что же касается уравнения (2,11b), то оно связывает частоту поверхностного экситона с величинами  $k_1$ ,  $k_2$  и  $\kappa_2$ . Соотношение (2,9) для нормальных компонент поля, если учесть (2,10), а также (2,2), имеет следующий вид:

$$i\kappa_1 = \varepsilon_{3j}(\omega, \mathbf{K}^{(2)}) K_j^{(2)}. \quad (2,13)$$

Это уравнение вместе с (2,11b) и (2,12) позволяет представить частоту поверхностных экситонов рассматриваемого типа (с  $\mathbf{E} \neq 0$ ) как функцию  $k_1$  и  $k_2$ , т. е. как функцию компонент «поверхностного» волнового вектора.

Рассмотрим сначала случай изотропной среды и пренебрежем незначительной для волн рассматриваемого типа пространственной дисперсией. В этом случае уравнение (2,11b) принимает вид

$$\varepsilon(\omega) K_i^{(2)} K_i^{(2)} = 0,$$

откуда (при  $\varepsilon(\omega) \neq 0$ )

$$\kappa_2 = \sqrt{k_1^2 + k_2^2} \equiv \kappa_1. \quad (2,14)$$

Используя теперь (2,13) и (2,14), находим, что частота поверхностного экситона определяется соотношением

$$\varepsilon(\omega) = -1. \quad (2,15)$$

То обстоятельство, что частота этого поверхностного экситона лежит вне области резонанса (где  $\varepsilon(\omega) = \infty$ ), оправдывает сделанное выше пренебрежение пространственной дисперсией.

В плазме с

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2},$$

где  $\omega_0$  — плазменная частота, уравнение (2,15) дает для частоты поверхностного экситона (плазмона) значение

$$\omega_{\text{пов}} = \frac{\omega_0}{\sqrt{2}}.$$

Поверхностные экситоны рассматриваемого типа были обнаружены экспериментально при исследовании характеристических потерь быстрых электронов, проходящих через тонкие пленки различных металлов (см., например, [7]).

В изотропной кристаллической среде в окрестности дипольного резонанса с  $\omega = \omega_{\perp}$ , где

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 - \frac{A}{\omega^2 - \omega_{\perp}^2}, \quad (2,16)$$

для частоты поверхностного экситона, удовлетворяющего уравнению (2,15), получаем

$$\omega_{\text{пов}}^2 = \omega_{\perp}^2 + \frac{A}{1 + \varepsilon_0}. \quad (2,17)$$

Поскольку условию существования продольного экситона в неограниченной среде отвечает уравнение  $\varepsilon(\omega) = 0$ , так что  $\omega_{\parallel}^2 = \omega_{\perp}^2 + \frac{A}{\varepsilon_0}$ , ясно, что частота рассматриваемого поверхностного кулоновского экситона расположена между частотами поперечных  $\omega_{\perp}$  и продольных  $\omega_{\parallel}$  объемных кулоновских экситонов, т. е. в области, где, если не принимать во внимание поглощение и пространственную дисперсию, имеет место полное отражение света от кристалла.

Как уже указывалось во Введении, результаты рассмотрения поверхностных экситонов в анизотропных кристаллах содержат ряд новых моментов. Именно, в анизотропных кристаллах поверхностные экситоны могут существовать не при любых ориентациях поверхности кристалла относительно его кристаллографических осей. Для иллюстрации этого положения рассмотрим случай одноосных кристаллов и предположим, что поверхность кристалла расположена либо вдоль,

либо перпендикулярно оптической оси. В этом случае

$$\varepsilon_{ij}(\omega) = \varepsilon_i(\omega) \delta_{ij}, \quad (2,18)$$

так что уравнения (2,116) и (2,13) приводятся к следующему виду:

$$\kappa_2 = \varepsilon_3^{-1/2} (\varepsilon_1 k_1^2 + \varepsilon_2 k_2^2)^{1/2}, \quad (2,19)$$

$$\kappa_1 = -\kappa_2 \varepsilon_3(\omega). \quad (2,20)$$

Из соотношений (2,19), (2,20) и (2,12) следует, что при вещественных  $\varepsilon_i(\omega)$  (поглощение не принимаем во внимание) величина  $\kappa_2$  положительна, если для частоты поверхностного экситона одновременно выполняются неравенства

$$\varepsilon_3 < 0, \quad (2,21a)$$

$$\varepsilon_1 k_1^2 + \varepsilon_2 k_2^2 < 0. \quad (2,21b)$$

Величины  $\varepsilon_i(\omega)$  могут, вообще говоря, принимать отрицательные значения лишь в окрестности резонансов. Поэтому частоты поверхностных кулоновских экситонов также могут быть расположены только в этой области частот. Итак, в анизотропных кристаллах лишь при определенных условиях под влиянием поверхности кристалла из зоны объемных экситонов отщепляются состояния поверхностных экситонов. При неучете пространственной дисперсии резонансы тензора  $\varepsilon_{ij}(\omega)$  отвечают частотам дипольно-разрешенных переходов. В одноосных кристаллах дипольно-разрешенные переходы поляризованы либо вдоль, либо перпендикулярно оптической оси. Поэтому, если поверхность кристалла (т. е. плоскость  $xу$ ) перпендикулярна оптической оси, то в окрестности резонанса  $\omega \equiv \omega_l$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_0 - \frac{A}{\omega^2 - \omega_l^2}, \quad \varepsilon_3 = \varepsilon_0, \quad (2,22)$$

если переход поляризован перпендикулярно оптической оси, и

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_0, \quad \varepsilon_3 = \varepsilon_0 - \frac{A}{\omega^2 - \omega_l^2}, \quad (2,23)$$

если переход поляризован вдоль оптической оси. В (2,22) и (2,23)  $\varepsilon_0$  — положительная величина, слабо зависящая от частоты в рассматриваемой области частот. Легко убедиться в том, что в случае (2,22) и (2,23) не могут быть одновременно выполнены условия (2,21a) и (2,21b). Следовательно, в том случае, когда поверхность одноосного кристалла перпендикулярна оптической оси, состояния поверхностных экситонов рассматриваемого типа (т. е. с  $\mathbf{E} \neq 0$ ) не реализуются.

Если поверхность кристалла параллельна оптической оси (направление которой выберем вдоль оси  $x$ ), то

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0, \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon_0 - \frac{A}{\omega^2 - \omega_l^2}, \quad (2,24)$$

если переход поляризован перпендикулярно оптической оси, и

$$\epsilon_1 = \epsilon_0 - \frac{A}{\omega^2 - \omega_l^2}, \quad \epsilon_2 = \epsilon_3 = \epsilon_0, \quad (2,25)$$

если переход поляризован вдоль оптической оси.

Условия (2,21а) и (2,21б) могут быть выполнены лишь в случае (2,24). Следовательно, состояния поверхностных экситонов с  $\mathbf{E} \neq 0$  в одноосных кристаллах возникают лишь в том случае, когда поверхность кристалла параллельна оптической оси, и расположены они в окрестности частоты объемного дипольного экситона, поляризованного перпендикулярно оптической оси.

Используя теперь уравнения (2,12), (2,19), (2,20) и (2,24), находим дисперсионное соотношение, которое выражает частоту поверхностного экситона через компоненты двумерного волнового вектора  $(k_1, k_2)$ . Легко показать, что это соотношение имеет следующий вид:

$$\frac{1}{\epsilon_3(\omega)} = \frac{\epsilon_0 k_1^2}{2(k_1^2 + k_2^2)} - \frac{1}{2(k_1^2 + k_2^2)} \sqrt{\epsilon_0^2 k_1^4 + 4k_2^2(k_1^2 + k_2^2)}, \quad (2,26)$$

при этом

$$\kappa_2 = -\frac{\kappa_1}{\epsilon_3} = -\frac{\epsilon_0 k_1^2}{2\kappa_1} + \frac{\sqrt{\epsilon_0^2 k_1^4 + 4k_2^2 \kappa_1^2}}{2\kappa_1}. \quad (2,27)$$

Если не учитывать влияние удаленных резонансов и положить  $\epsilon_0 = 1$ , то вместо (2,26) и (2,27) получаем

$$\frac{1}{\epsilon_3(\omega)} = -\frac{k_2^2}{k_1^2 + k_2^2}, \quad \kappa_2 = \frac{k_2^2}{\kappa_1}, \quad \kappa_1 = \sqrt{k_1^2 + k_2^2}. \quad (2,28)$$

Из соотношений (2,26) и (2,28) видно, что частота поверхностного экситона зависит от отношения  $(k_1/k_2)^2$ , т. е. является неаналитической функцией двумерного волнового вектора при  $k_1, k_2 \rightarrow 0$ . В этом пределе значение частоты поверхностного экситона зависит от пути перехода к пределу. Область частот поверхностных экситонов лежит в интервале между частотами  $\omega_l$  и  $\omega_{\max}$ , причем  $\epsilon_3(\omega_l) = \infty$ ,  $\epsilon_3(\omega_{\max}) = -1$ . Этот вывод непосредственно следует из (2,28).

Поверхностные волны поляризации ( $\mathbf{E} = 0$ ). Рассмотрим теперь состояния поверхностных экситонов, у которых вектор напряженности электрического поля  $\mathbf{E}$  (при неучете запаздывания) равен нулю, однако  $\mathcal{D} \neq 0$ . В этом случае все уравнения (2,5), за исключением последнего, удовлетворяются автоматически.

Перепишем соотношение (2,2) в виде

$$E_i = \epsilon_{ij}^{-1}(\omega, \mathbf{k}) \mathcal{D}_{0j}, \quad (2,29)$$

где  $\varepsilon_{ij}^{-1}(\omega, \mathbf{k})$  — тензор, обратный тензору  $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ . Поскольку в рассматриваемых состояниях  $\mathbf{E} = 0$ , компоненты  $\mathcal{D}_i$  удовлетворяют однородной системе уравнений

$$\varepsilon_{ij}^{-1}(\omega, \mathbf{K}^{(2)}) \mathcal{D}_{0j} = 0. \quad (2,30)$$

Условие существования нетривиального решения этой системы уравнений, т. е. уравнение

$$|\varepsilon_{ij}^{-1}(\omega, \mathbf{K}^{(2)})| = 0, \quad (2,31)$$

связывает частоты поверхностного экситона с величинами  $\kappa_2$ ,  $k_1$  и  $k_2$ . Отметим, что не все корни уравнения (2,31) имеют физический смысл, а лишь те из них, которым отвечает вектор  $\mathcal{D}$ , удовлетворяющий условию поперечности

$$\mathcal{D}\mathbf{K}^{(2)} = 0. \quad (2,31a)$$

Решения рассматриваемого типа ( $\mathbf{E} = 0$ ,  $\mathcal{D} = 4\pi\mathbf{P} \neq 0$ ) являются фактически волнами поляризации и вполне аналогичны объемным волнам поляризации, которые возникают при определенных  $\mathbf{k}$  в неограниченных поляризующихся средах (см. [3], § 2). Отличие поверхностных волн поляризации от объемных состоит в том, что поверхностные волны удовлетворяют условию (2,31a) не при вещественном, а при комплексном  $\mathbf{K}^{(2)}$ , т. е. эти волны лишь квазиперпендикулярны.

В изотропной негиротропной среде тензор  $\varepsilon_{ij}^{-1}(\omega, \mathbf{k})$  при малых  $|\mathbf{k}|$  имеет следующий вид:

$$\varepsilon_{ij}^{-1}(\omega, \mathbf{k}) = \left[ \frac{1}{\varepsilon(\omega)} + \beta_1 k^2 \right] \delta_{ij} + (\beta_2 - \beta_1) k_i k_j, \quad (2,32)$$

где  $\beta_1$  и  $\beta_2$  — некоторые постоянные коэффициенты. Следовательно,

$$|\varepsilon_{ij}^{-1}(\omega, \mathbf{k})| = \left[ \frac{1}{\varepsilon(\omega)} + \beta_1 k^2 \right]^2 \left[ \frac{1}{\varepsilon(\omega)} + \beta_2 k^2 \right],$$

так что уравнение (2,31) принимает вид

$$\left[ \frac{1}{\varepsilon(\omega)} + \beta_1 (\mathbf{K}^{(2)})^2 \right]^2 \left[ \frac{1}{\varepsilon(\omega)} + \beta_2 (\mathbf{K}^{(2)})^2 \right] = 0. \quad (2,33)$$

Уравнение (2,30), если учесть (2,31a), можно записать следующим образом:

$$\left[ \frac{1}{\varepsilon(\omega)} + \beta_1 (\mathbf{K}^{(2)})^2 \right] \mathcal{D} = 0, \quad (2,34)$$

откуда следует, что лишь один из корней уравнения (2,33) имеет физический смысл. Этот корень определяется из уравнения

$$\frac{1}{\varepsilon(\omega)} + \beta_1 (\mathbf{K}^{(2)})^2 = 0. \quad (2,34a)$$

Используя соотношения (2,16), находим, что частота поверхностного экситона  $\omega_{\text{пов}}$  определяется из соотношения

$$\omega_{\text{пов}}^2 \simeq \omega_{\perp}^2 + A\beta_1(k_1^2 + k_2^2 - \kappa_2^2), \quad (2,35)$$

так что ее предельное значение, т. е. значение при  $k_1 = k_2 = 0$ , равно

$$\omega_{\text{пов}}(k_1 = k_2 = 0) = \sqrt{\omega_{\perp}^2 - A\beta_1\kappa_2^2}. \quad (2,36)$$

Величину  $\kappa_2$  можно определить лишь при использовании дополнительного граничного условия. Общее линейное дополнительное граничное условие, связывающее векторы поля  $\mathbf{E}$  и  $\mathcal{D}$  на плоской поверхности изотропной среды ( $z = 0$ ), имеет вид [3]

$$\mathcal{D}^{(2)}(0) + \gamma_1 \frac{\partial \mathcal{D}^{(2)}(0)}{\partial z} = \gamma_2 \mathbf{E}^{(2)}(0) + \gamma_3 \frac{\partial \mathbf{E}^{(2)}(0)}{\partial z}. \quad (2,37)$$

Для волн рассматриваемого типа ( $\mathbf{E}^{(2)} = 0$ ,  $\mathcal{D}^{(2)} \mathcal{D} = {}_0^{(2)} e^{i\mathbf{K}^{(2)} \cdot \mathbf{r}} \neq 0$ ) это означает, что

$$\kappa_2 = -\frac{1}{\gamma_1}, \quad (2,38)$$

откуда следует, что рассматриваемые поверхностные состояния могут существовать лишь при  $\gamma_1 < 0$ .

Отметим, что используемый здесь макроскопический подход является оправданным лишь при  $a\kappa_2 \ll 1$ , где  $a$  — постоянная решетки.

Коэффициенты  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$ , фигурирующие в (2,37), можно определить лишь на основе микротехории. Поэтому соотношение (2,38) фактически не позволяет без использования микротехории определить величину  $\kappa_2$ . В то же время из этого соотношения следует важный вывод о том, что величина  $\kappa_2$  в рассматриваемом приближении не зависит от величин  $k_1$  и  $k_2$ . Поскольку величины  $\beta_1 k_1^2$ ,  $\beta_1 k_2^2$ ,  $\beta_1 \kappa_2^2$  малы по сравнению с единицей (слабая пространственная дисперсия), а величина  $A \ll \omega_{\perp}^2$ , из соотношений (2,35) и (2,36) следует, что частоты поверхностных экситонов рассматриваемого типа близки к частоте поперечного объемного экситона. Предельное значение частоты поверхностного экситона в зависимости от знака  $\beta_1$ , совпадающего со знаком эффективной массы поперечного объемного экситона, может быть как больше, так и меньше значения  $\omega_{\perp}$ .

Граничные условия (2,9) оказываются выполненными, если

$$\mathcal{D}_{03}^{(2)} = 0. \quad (2,39)$$

Что же касается величин  $\mathcal{D}_1^{(2)}$  и  $\mathcal{D}_2^{(2)}$ , то в силу (2,32) и (2,39)

$$\mathcal{D}_{01}^{(2)} k_1 + \mathcal{D}_{02}^{(2)} k_2 = 0. \quad (2,40)$$



Таким образом, в рассматриваемых экситонах вектор  $\mathcal{D}^{(2)} = 4\pi\mathbf{P}$  параллелен поверхности кристалла и перпендикулярен поверхностному волновому вектору, причем этот вывод справедлив и в общем случае произвольной анизотропной среды.

Если на кристалл падает фотон, имеющий волновой вектор  $\mathbf{Q}$  ( $Q_1, Q_2, Q_3$ ) и, следовательно, энергию  $\hbar c \sqrt{Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2}$ , то он может возбудить лишь такой поверхностный экситон, у которого

$$k_1 = Q_1, \quad k_2 = Q_2. \quad (2,41)$$

Условия (2,41) являются следствием инвариантности кристалла относительно целочисленных трансляций вдоль поверхности кристалла. Они должны быть дополнены законом сохранения энергии

$$\hbar\omega_{\text{пов}}(Q_1, Q_2) = \hbar c \sqrt{Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2}, \quad (2,41a)$$

откуда можно определить значение  $Q_3$ :

$$Q_3 = \pm \sqrt{\frac{\omega_{\text{пов}}^2}{c^2} - Q_1^2 - Q_2^2}. \quad (2,42)$$

Из этого соотношения следует, что возбуждаться светом могут лишь такие поверхностные экситоны, волновой вектор которых удовлетворяет условию

$$c \sqrt{k_1^2 + k_2^2} < \omega_{\text{пов}}(k_1, k_2). \quad (2,43)$$

Вероятность поглощения фотона с рождением поверхностного экситона в рассматриваемом случае существенно зависит от поляризации фотона. Так, если орт напряженности электрического поля фотона  $\mathbf{l}$  лежит в плоскости его падения, то  $\mathbf{IP}^{(2)} = 0$  и фотон поглощаться не будет. Наоборот, поглощение фотона с образованием поверхностных экситонов максимально, если вектор  $\mathbf{l}$  перпендикулярен плоскости падения и, следовательно, параллелен вектору  $\mathbf{P}^{(2)}$ .

Случай анизотропной среды отличается от рассмотренного выше тем, что вместо (2,32) следует воспользоваться соотношением

$$\varepsilon_{ij}^{-1}(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon_{ij}^{-1}(\omega) + \beta_{ijkl} k_l k_m. \quad (2,44)$$

В качестве примера снова рассмотрим случай одноосного кристалла. Если пренебречь зависимостью эффективной массы объемных экситонов от направления  $\mathbf{k}$ , то в таких кристаллах

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \delta_{ij} \varepsilon_i(\omega, \mathbf{k}), \quad (2,44a)$$

где

$$\frac{1}{\varepsilon_i(\omega, \mathbf{k})} = \frac{1}{\varepsilon_i(\omega)} + \beta_i k^2. \quad (2,45)$$

Следовательно, уравнения (2,30), если, кроме того, учесть (2,39), принимают следующий вид:

$$\epsilon_1^{-1}(\omega, \mathbf{K}^{(2)}) \mathcal{D}_{01}^{(2)} = 0, \quad \epsilon_2^{-1}(\omega, \mathbf{K}^{(2)}) \mathcal{D}_{02}^{(2)} = 0. \quad (2,46)$$

Если поверхность кристалла перпендикулярна оптической оси, то  $\epsilon_1(\omega, \mathbf{K}^{(2)}) = \epsilon_2(\omega, \mathbf{K}^{(2)})$ , и нетривиальное решение уравнений (2,46) существует лишь для частот  $\omega$ , удовлетворяющих условию

$$\epsilon_1^{-1}(\omega, \mathbf{K}^{(2)}) = \epsilon_2^{-1}(\omega, \mathbf{K}^{(2)}) = \frac{1}{\epsilon_1(\omega)} + \beta_1 (\mathbf{K}^{(2)})^2 = 0. \quad (2,47)$$

Уравнение (2,47) не может быть удовлетворено, если  $\omega$  лежит в окрестности частоты дипольного перехода, поляризованного вдоль оптической оси кристалла. Действительно, в этом случае величина  $\epsilon_1(\omega)$ , в соответствии с (2,23), равна  $\epsilon_0$ , причем

$$\frac{1}{\epsilon_0} \gg |\beta_1 k_1^2|, \quad |\beta_1 k_2^2|, \quad |\beta_1 \kappa_2^2|.$$

Таким образом, в окрестности этого резонанса поверхностные волны поляризации не возникают.

Если же переход поляризован перпендикулярно оптической оси, т. е. имеют место соотношения (2,22), уравнение (2,47) может быть удовлетворено, причем для частоты поверхностного экситона получаем

$$\omega_{\text{пов}}^2 = \omega_l^2 - A\beta_1 \kappa_2^2 + A\beta_1 (k_1^2 + k_2^2) \quad (2,48)$$

в полной аналогии со случаем изотропной среды [см. (2,35)], где частота поверхностного экситона также не зависит от направления поверхностного волнового вектора.

Аналогично можно рассмотреть вопрос о возможности существования поверхностных экситонов и в том случае, когда оптическая ось параллельна поверхности кристалла и направлена, например, вдоль оси  $x$ . В этом случае  $\epsilon_1^{-1}(\omega, \mathbf{k}) \neq \epsilon_2^{-1}(\omega, \mathbf{k})$  и нетривиальное решение уравнений (2,46) существует, если

$$\epsilon_1^{-1}(\omega, \mathbf{K}^{(2)}) = 0 \quad (2,49)$$

(при этом  $\mathcal{D}_{01}^{(2)} \neq 0$ ,  $\mathcal{D}_{02}^{(2)} = \mathcal{D}_{03}^{(2)} = 0$ ), либо если

$$\epsilon_2^{-1}(\omega, \mathbf{K}^{(2)}) = 0 \quad (2,50)$$

(при этом  $\mathcal{D}_{02}^{(2)} \neq 0$ ,  $\mathcal{D}_{01}^{(2)} = \mathcal{D}_{03}^{(2)} = 0$ ).

Уравнение (2,49) может быть удовлетворено, если рассматривается окрестность дипольного перехода, поляризованного вдоль оптической оси. При этом из условия поперечности (2,40) и того факта,

что  $\mathcal{D}_{02}^{(2)} = 0$ , следует  $k_1 = 0$ . Таким образом, в окрестности дипольного перехода, поляризованного вдоль оптической оси, поверхностный экситон (волна поляризации) возможен только для векторов  $(k_1, k_2)$ , перпендикулярных оптической оси. Из закона сохранения волнового вектора (2,41) поэтому следует, что этот экситон может возбуждаться только светом, распространяющимся также перпендикулярно оптической оси кристалла.

Второй случай [выполнение уравнения (2,50)] возможен в окрестности дипольного перехода, поляризованного перпендикулярно оптической оси. При этом условие (2,40) удовлетворяется лишь при  $k_2 = 0$ , т. е. рассматриваемый экситон может существовать лишь для волновых векторов, направленных вдоль оптической оси. Следовательно, возбуждать этого типа экситоны может лишь свет, у которого  $Q_2 = 0$  [см. (2,41)]. Частоты рассмотренных поверхностных экситонов можно выразить соотношениями вида (2,48). Существенно, что они лежат в окрестности соответствующих частот объемных экситонов.

Особый интерес представляют поверхностные экситоны с  $k_1 = k_2 = 0$ . Для них условие (2,40) выполняется автоматически, и возбуждаться эти экситоны могут светом, падающим на поверхность кристалла перпендикулярно. При этом поверхностные экситоны, которые отвечают уравнениям (2,49) и (2,50), приводят к различным зависимостям коэффициента поглощения света от его поляризации. Так, максимум этого коэффициента для поверхностных экситонов, расположенных в окрестности перехода, поляризованного вдоль оптической оси, должен иметь место, когда орт напряженности электрического поля  $\mathbf{I}$  направлен вдоль оптической оси. Если же реализуется вторая ситуация [уравнение (2,50)], этот максимум должен иметь место в том случае, когда орт  $\mathbf{I}$  направлен перпендикулярно оптической оси.

### § 3. Феноменологическая теория поверхностных экситонов при учете запаздывания

Для того чтобы при рассмотрении поверхностных экситонов учесть запаздывание, необходимо вернуться к уравнениям (2,1). Подставляя в эти уравнения решения в виде (2,3), легко убедиться в том, что уравнения (2,1) удовлетворяются, если частота  $\omega$  и комплексный волновой вектор  $\mathbf{K}$  связаны соотношением

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{K}) (\mathbf{K})^2 K_i K_j - \\ - \frac{\omega^2}{c^2} [\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{K}) K_i K_j \varepsilon_{il}(\omega, \mathbf{K}) - K_i K_j \varepsilon_{il}(\omega, \mathbf{K}) \varepsilon_{lj}(\omega, \mathbf{K})] + \\ + \frac{\omega^4}{c^4} \text{Det} \varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{K}) = 0. \quad (3,1) \end{aligned}$$

Это соотношение позволяет выразить величину  $\kappa = \text{Re } K_3$  через  $\omega$  и  $k_1, k_2$ . Уравнение (3,1) является обобщением уравнения Френеля на случай поверхностных волн.

В вакууме  $\varepsilon_{ij} = \delta_{ij}$ , так что вместо (3,1) получаем

$$(K^{(1)})^2 = \frac{\omega^2}{c^2}, \quad (3,2)$$

откуда [ср. с (2,12)]

$$\kappa_1 = \sqrt{k_1^2 + k_2^2 - \frac{\omega^2}{c^2}}. \quad (3,3)$$

Если среда, граничащая с вакуумом, является изотропной, то при неучете пространственной дисперсии  $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{K}) = \varepsilon(\omega) \delta_{ij}$ , и из уравнения (3,1) находим

$$\kappa_2 = \sqrt{k_1^2 + k_2^2 - \varepsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2}}. \quad (3,4)$$

Для того чтобы определить закон дисперсии поверхностных волн, необходимо воспользоваться граничными условиями при  $z = 0$ . При учете запаздывания, вообще говоря, вектор  $\mathcal{H} \neq 0$ , и к граничным условиям (2,9) следует добавить граничное условие для  $\mathcal{H}$  (напомним, что здесь рассматривается немагнитная среда и  $\mathcal{H} = \mathbf{B}$ ):

$$\mathcal{H}_0^{(1)} = \mathcal{H}_0^{(2)}. \quad (3,5)$$

Легко убедиться в том, что при выполнении этого условия граничное условие (2,9) для нормальных компонент соблюдается автоматически. Остальные два граничных условия можно записать в следующем виде:

$$[\mathbf{e}_3 [K^{(1)} \mathcal{H}_0^{(1)}]] = [\mathbf{e}_3 C], \quad C_i = \varepsilon_{ij}^{-1} [K^{(2)} \mathcal{H}_0^{(1)}]_j. \quad (3,6)$$

Поскольку вектор  $\mathcal{H}_0$  в обеих средах удовлетворяет условию

$$\mathcal{H}_0 \mathbf{K} = 0,$$

то благодаря условию (3,5) будем иметь

$$\mathcal{H}_{03}^{(1)} = \mathcal{H}_{03}^{(2)} = 0. \quad (3,7)$$

Следовательно, в изотропной среде соотношение (3,6) имеет вид

$$K_3^{(1)} \mathcal{H}_0^{(1)} = \frac{1}{\varepsilon(\omega)} K_3^{(2)} \mathcal{H}_0^{(1)},$$

откуда

$$\kappa_1 = -\frac{\kappa_2}{\varepsilon(\omega)}. \quad (3,8)$$

Таким образом, величины  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$  положительны, если только  $\varepsilon(\omega) < 0$ . Используя теперь (3,3) и (3,4), окончательно находим

следующий закон дисперсии для поверхностных волн (см. также [4]),

$$k_1^2 + k_2^2 = \frac{\frac{\omega^2}{c^2} |\varepsilon(\omega)|}{|\varepsilon(\omega)| - 1}. \quad (3,9)$$

При  $c \rightarrow \infty$  и фиксированных  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $\omega$  уравнение (3,9) переходит в полученное ранее уравнение (2,15), которое определяет частоту поверхностной волны при неучете запаздывания. Зависимость  $\omega(k)$ , где  $k = \sqrt{k_1^2 + k_2^2}$ , которая следует из (3,9), представлена на рис. 18.

На этом рисунке  $\omega_1$  — корень уравнения  $\varepsilon(\omega) = -1$ , а  $\omega_1$  — полюс величины  $\varepsilon(\omega)$ , т. е.  $\varepsilon(\omega_1) = \infty$ .

Волны рассмотренного типа не могут возбуждаться светом. Последнее следует уже из того факта, что найденное решение затухает при  $z \rightarrow \pm \infty$ . Кроме того, этот вывод можно сделать также на основе соотношения (3,3), которое в силу  $\kappa_1 > 0$  не может быть согласовано с законами сохранения

(2,41) и (2,41a). В то же время следует отметить, что рассматриваемые волны могут возбуждаться заряженными частицами, а также светом при участии фононов или при наличии в кристалле дефектов, когда законы сохранения принимают иной вид.

Поскольку рассмотренное выше поверхностное решение с законом дисперсии (3,9) при  $c \rightarrow \infty$  переходит только в одно из поверхностных решений кулоновской задачи (т. е. в решение с  $\mathbf{E} \neq 0$  и с частотой, удовлетворяющей условию  $\varepsilon(\omega) = -1$ ), возникает вопрос о том, каким образом трансформируются при учете запаздывания поверхностные решения кулоновской задачи с  $\mathbf{E} = 0$ .

Для того чтобы ответить на этот вопрос, учтем пространственную дисперсию и положим

$$\varepsilon_{ij}^{-1}(\omega, \mathbf{k}) = \left( \frac{1}{\varepsilon(\omega)} + \beta_1 k^2 \right) \delta_{ij}. \quad (3,10)$$

Используя (3,10), находим, что уравнение (3,1) принимает вид

$$\frac{\omega^2}{K^2 c^2} = \frac{1}{\varepsilon(\omega)} + \beta_1 K^2 \quad (3,11)$$

и при  $c \rightarrow \infty$  переходит в уравнение (2,34a).

Разрешая уравнение (3,11) относительно  $K^2$ , получаем для каждого  $\omega$  два возможных значения  $K^2$ .

Появление двух решений дисперсионного уравнения (3,11) является следствием учета пространственной дисперсии ( $\beta \neq 0$ ), причем в зависимости от знака  $\beta$  характер связи  $K^2 = f(\omega)$  оказывается различным (рис. 19). Дисперсионные кривые, представленные на рис. 19,

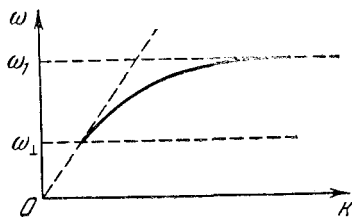


Рис. 18.

были впервые получены Пекаром [9] и Гинзбургом [15] и использовались ими для анализа вопроса об «объемных» нормальных волнах в среде при учете пространственной дисперсии. Эти кривые содержат также информацию относительно поверхностных экситонов.

Для поверхностных экситонов  $K^2 = k_1^2 + k_2^2 - \kappa_2^2$ , так что при заданных  $k_1$ ,  $k_2$  и  $\omega$  зависимости, представленные на рис. 19, позволяют определить величину  $\kappa_2$ . Если оказывается, что найденное значение  $\kappa_2$  не является чисто мнимой величиной, то соответствующее решение с  $\text{Re } \kappa_2 > 0$  отвечает затухающей в глубь кристалла волне.

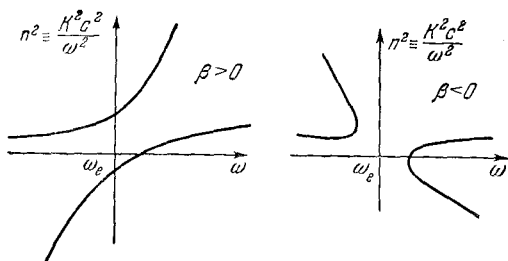


Рис. 19.

Существенным при этом является то обстоятельство, что вне кристалла этому затухающему в кристалле решению отвечает суперпозиция волн падающей и отраженной. Поэтому в том случае, когда значения  $\kappa_2$  для обоих решений уравнения (3,11) не являются чисто мнимыми, при отсутствии или неучете поглощения соответствующая область частот является областью полного внутреннего отражения (см. [3], § 10).

Учет затухания поверхностных волн должен приводить на частотах этих волн к уменьшению коэффициента отражения света. Приблизительно положение минимумов отражения должно соответствовать частотам поверхностных экситонов, найденных при неучете запаздывания (см. § 2). Важный вывод, который можно сделать из изложенного, состоит в том, что поверхностные экситоны кулоновской задачи, у которых напряженность электрического поля  $E = 0$ , могут возбуждаться светом. Ясно, что для этих экситонов возможен также и обратный процесс, т. е. что такого рода поверхностные экситоны, вообще говоря, обладают отличной от нуля радиационной шириной\*).

\*) Это означает, что поверхностный кулоновский экситон с  $E = 0$  является элементарным возбуждением, которому соответствует конечное время жизни  $\tau = \hbar/\Gamma$ , где  $\Gamma$  — радиационная ширина, даже в том случае, если иные процессы, приводящие к гибели рассматриваемого экситона, отсутствуют. В среднем через время  $\tau$  этот экситон превращается в фотон; энергия и волновой вектор которого удовлетворяют законам сохранения (2,41).

В последующих параграфах этой главы будет изложена микротехория поверхностных экситонов в молекулярных кристаллах. Эта теория позволяет рассмотреть также и такие поверхностные состояния, для которых не выполняется критерий применимости макроскопического подхода  $|x|a \ll 1$ . Кроме того, в рамках этой теории будет вычислена радиационная ширина поверхностных экситонов и найден для них закон дисперсии при учете запаздывающего взаимодействия.

#### § 4. Микроскопическая теория поверхностных экситонов в молекулярных кристаллах без учета запаздывающего взаимодействия

Поверхностные кулоновские экситоны в молекулярных кристаллах в рамках микротехории рассматривались в работах Селиваненко [8], Пекара [9], Квенцеля [10] и Сугакова [11]. В работах [8—10] при этом было учтено лишь взаимодействие ближайших соседей. Такое приближение не пригодно для анализа дипольных поверхностных экситонов (в частности, для экситонов с  $E \neq 0$ ), энергия которых выражается через медленно сходящиеся суммы диполь-дипольных взаимодействий. В работе Сугакова [11] найдены энергия и волновая функция поверхностного экситона в кубическом кристалле в том случае, когда плоская поверхность кристалла перпендикулярна оси симметрии четвертого порядка. При этом волновой вектор экситона предполагается равным нулю ( $k_1 = k_2 = 0$ ). Полученное в [11] экситонное поверхностное состояние является состоянием с напряженностью электрического поля  $E = 0$  и, как это следует из результатов предыдущего параграфа, может возбуждаться светом. Поверхностные экситонные состояния с  $E \neq 0$  в кубическом кристалле изучены Конобеевым [12]. Им рассмотрен такой же, как и в работе [11], плоский срез кубического кристалла.

С целью проиллюстрировать результаты и методы, использованные в работах [11, 12], рассмотрим кубический кристалл, содержащий одну сферически симметричную молекулу в элементарной ячейке. Гамильтониан такого кристалла имеет вид (4,3) гл. II. Если использовать приближение Гайтлера — Лондона и волновую функцию основного состояния кристалла представить в виде (1,4) гл. I, а волновую функцию экситонного состояния — в виде суперпозиции функций  $\chi_n^f$  [см. (1,7) гл. I], т. е. в виде

$$\Psi = \sum_{fn} c_n^f \chi_n^f, \quad (4,1)$$

то для коэффициентов  $c_n^f$  обычным образом (см. гл. I) можно получить систему линейных уравнений. В том случае, когда поверхность кристалла перпендикулярна оси симметрии четвертого порядка и

рассматривается окрестность трижды вырожденного возбужденного состояния молекулы  $f = 1, 2, 3$ , эти уравнения имеют следующий вид:

$$\sum_{f', m \neq n} M_{nm}^{ff'} c_m^{f'} = \mathcal{E}_n^f c_n^f, \quad (4,2)$$

где матричный элемент  $M_{nm}^{ff'}$  и энергия  $\mathcal{E}_n^f$  определены соотношениями

$$M_{nm}^{ff'} = \int \Phi_n^{f0} \Phi_m^{f'} \hat{V}_{nm} \Phi_m^0 \Phi_n^{f'} d\tau, \quad (4,3)$$

$$\mathcal{E}_n^f = -\Delta\varepsilon - \mathcal{D}_f(n) + E. \quad (4,4)$$

Здесь  $E$  — энергия экситона, величина  $\mathcal{D}_f(n)$  определяется выражением (1,13) гл. I. Она равна изменению энергии взаимодействия молекулы  $n$  с ее окружением при переходе этой молекулы из основного в  $f$ -е возбужденное состояние. В неограниченном кристалле величина  $\mathcal{D}_f(n)$  от положения молекулы  $n$  не зависит. Если же кристалл ограничен, то зависимость величины  $\mathcal{D}_f$  от  $n$ , вообще говоря, существенна и проявляется для ближайших к поверхности молекул. Если молекулы, образующие кристалл, обладают центром инверсии, то в выражение для  $\mathcal{D}_f(n)$  диполь-дипольное взаимодействие никакого вклада не вносит. Взаимодействия более высокой мультипольности убывают с расстоянием достаточно быстро, так что при вычислении величины  $\mathcal{D}_f(n)$  [см. (1,13) гл. I] можно ограничиться учетом взаимодействия молекулы  $n$  с несколькими ее ближайшими соседями. Это обстоятельство приводит к тому, что величина  $\mathcal{D}_f(n)$  уже на расстоянии нескольких постоянных решетки от поверхности может быть принята равной ее значению в неограниченном кристалле.

В глубине кристалла, где величина  $\mathcal{D}(n)$  от  $n$  не зависит, величина  $\mathcal{E}_n^f$  равна энергии экситона, отсчитанной от энергии  $\Delta\varepsilon + \mathcal{D}_f$ .

Допустим теперь, что матричный элемент дипольного момента молекулы, построенный на ее волновых функциях основного и возбужденного состояний, отличен от нуля. Выберем волновые функции возбужденного состояния молекулы таким образом, чтобы соответствующие матричные элементы оператора дипольного момента молекулы образовывали тройку взаимно перпендикулярных векторов. Если учесть, что у сферически симметричной молекулы эти векторы равны по величине, и ограничиться только диполь-дипольным взаимодействием между молекулами, матричный элемент  $M_{nm}^{ff'}$  можно представить в следующем виде:

$$M_{nm}^{ff'} = \frac{\mathbf{p}^f \mathbf{p}^{f'}}{|\mathbf{n} - \mathbf{m}|^3} \frac{3p_i^f p_j^{f'} (\mathbf{n} - \mathbf{m})_i (\mathbf{n} - \mathbf{m})_j}{|\mathbf{n} - \mathbf{m}|^5}, \quad (4,5)$$



где

$$\mathbf{p}^f = \int \Phi_n^0 \hat{\mathbf{p}}_n \Phi_n^f d\tau, \quad (4,6)$$

$\hat{\mathbf{p}}$  — оператор дипольного момента молекулы  $\mathbf{n}$ .

Следуя [12], дальнейшие вычисления выполним в континуальном приближении. Переход к этому приближению осуществляется путем замены в уравнении (4,2)  $\mathbf{m}, \mathbf{n} \rightarrow \mathbf{r}', \mathbf{r}$  и

$$\sum_{\mathbf{m}} \rightarrow \frac{1}{v} \int d\mathbf{r},$$

где  $v$  — объем элементарной ячейки. Поскольку континуальное приближение пригодно лишь при описании таких состояний, волновая функция которых слабо изменяется на длине постоянной решетки, в (4,2) можно пренебречь зависимостью  $\mathcal{D}_f(\mathbf{n})$  от  $\mathbf{n}$  и считать величину  $\mathcal{D}_f$  равной ее значению в неограниченном кристалле. В этом приближении уравнение (4,2) принимает вид

$$\frac{1}{v} \sum_{f'=1}^3 \int M^{ff'}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') c^{f'}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \mathcal{E} c^f(\mathbf{r}), \quad (4,7)$$

где

$$M^{ff'}(\mathbf{r}) = -|\mathbf{P}^f|^2 \left[ \frac{\partial^2}{\partial x_f \partial x_{f'}} \frac{1}{r} + \delta_{ff'} \frac{4\pi}{3} \delta(\mathbf{r}) \right]. \quad (4,8)$$

Это выражение следует из (4,5), если учесть, что

$$p_i^f = \delta_{if} |\mathbf{p}^f| \quad \text{и} \quad \frac{\delta_{ij}}{r^3} - \frac{3x_i x_j}{r^5} = -\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \frac{1}{r}. \quad (4,9)$$

Что же касается слагаемого с  $\delta(\mathbf{r})$ , то оно добавлено, чтобы аннулировать в (4,7) [см. также (4,2)] член, где  $f=f', \mathbf{r}=\mathbf{r}'$ . Так как

$$\sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \frac{1}{r} = -4\pi \delta(\mathbf{r}), \quad (4,10)$$

выражение (4,8) обращается в нуль при  $f=f'$  и  $\mathbf{r} \rightarrow 0$ . Использование выражения (4,8) вместо (4,5) означает, что не принимается во внимание ближкодействие, поскольку в точном выражении для  $M^{ff'}(\mathbf{r})$  наряду с (4,8) содержатся также слагаемые, более быстро, чем (4,8), убывающие с ростом  $|\mathbf{r}|$ . В континуальном приближении, имея в виду, что речь идет об изотропной среде, эти слагаемые можно считать пропорциональными  $\delta(\mathbf{r})\delta_{ff'}$ , так что эффективно они приводят лишь к некоторому изменению величины  $\mathcal{D}_f$ , фигурирующей в выражении для  $E$  [см. (4,4)].

В неограниченном кристалле

$$c^f(\mathbf{r}) = c^f(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (4,11)$$

Подставляя (4,11) в (4,7), находим, что коэффициенты  $c^f(\mathbf{k})$  удовлетворяют системе уравнений

$$\sum_{f'} \left( \frac{3k_f k_{f'}}{k^2} - \delta_{ff'} \right) c^{f'}(\mathbf{k}) = W c^f(\mathbf{k}), \quad (4,12)$$

где

$$W = \frac{\xi}{4\pi |\mathbf{p}^f|^2 / 3v}.$$

Для продольных волн

$$c^f(\mathbf{k}) = A k_f, \quad (4,13)$$

так что

$$W = 2, \quad \xi_{\parallel} = \frac{8\pi |\mathbf{p}|^2}{3v}. \quad (4,14)$$

Аналогично для поперечных волн находим

$$c^\mu(\mathbf{k}) = A e_\mu, \quad \mu = 1, 2; \quad W = -1, \quad \xi_{\perp} = -\frac{4\pi |\mathbf{p}|^2}{3v}, \quad (4,15)$$

где  $e_\mu$  ( $\mu = 1, 2$ ) — взаимно ортогональные орты, лежащие в плоскости, перпендикулярной направлению  $\mathbf{k}$ .

Пусть теперь кристалл, ограниченный плоскостью  $xz$ , занимает полупространство  $z > 0$ . Учитывая трансляционную симметрию в направлении осей  $x$  и  $y$ , решение системы уравнений (4,7) будем искать в виде

$$c^f(\mathbf{r}) = c^f(z) e^{ik_1 x + ik_2 y}. \quad (4,16)$$

Принимая во внимание, что

$$\frac{1}{r} \equiv \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{k^2} d\mathbf{k} \equiv \frac{1}{2\pi^2} \int dk_1 dk_2 e^{ik_1 x + ik_2 y} \frac{\pi}{\kappa} e^{-\kappa |z|},$$

$$\delta(\mathbf{r}) = \frac{\delta(z)}{(2\pi)^2} \int dk_1 dk_2 e^{ik_1 x + ik_2 y},$$

$$\frac{\partial}{\partial z} e^{-\kappa |z|} = -\kappa \frac{|z|}{z} e^{-\kappa |z|},$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} e^{-\kappa |z|} = \kappa^2 e^{-\kappa |z|} - 2\kappa \delta(z),$$

где

$$\kappa = \sqrt{k_1^2 + k_2^2}. \quad (4,17)$$

и используя (4,16), систему уравнений (4,7) можно переписать в следующем виде:

$$\gamma C^{(1)}(z) = \int_0^{\infty} \left[ \frac{k_1^2}{\kappa} C^{(1)}(z') + \frac{k_2 k_1}{\kappa} C^{(2)}(z') + \right. \\ \left. + \frac{ik_1 |z - z'|}{z - z'} C^{(3)}(z') \right] e^{-\kappa |z - z'|} dz', \quad (4,18a)$$

$$\gamma C^{(2)}(z) = \int_0^{\infty} \left[ \frac{k_1 k_2}{\kappa} C^{(1)}(z') + \frac{k_2^2}{\kappa} C^{(2)}(z') + \right. \\ \left. + \frac{ik_2 |z - z'|}{z - z'} C^{(3)}(z') \right] e^{-\kappa |z - z'|} dz', \quad (4,18б)$$

$$(\gamma - 2) C^{(3)}(z) = \int_0^{\infty} \left[ ik_1 \frac{|z - z'|}{z - z'} C^{(1)}(z') + \right. \\ \left. + ik_2 \frac{|z - z'|}{z - z'} C^{(2)}(z') - \kappa C^{(3)}(z') \right] e^{-\kappa |z - z'|} dz', \quad (4,18в)$$

где

$$\gamma = \left[ \mathcal{E} + \frac{4\pi |p^f|^2}{3v} \right] : \frac{2\pi |p^f|^2}{v}.$$

Решение полученной системы уравнений удобно искать в виде

$$C^{(1)}(z) = \frac{k_1}{\kappa} \beta(z), \quad C^{(2)}(z) = \frac{k_2}{\kappa} \beta(z), \quad C^{(3)}(z) = i\beta(z), \quad (4,19)$$

где  $\beta(z)$  — новая функция  $z$ . Подставляя (4,19) в (4,18), вместо трех уравнений (4,18) получаем

$$\gamma \beta(z) = 2\kappa \int_z^{\infty} \beta(z') e^{-\kappa(z' - z)} dz', \quad (4,20)$$

$$(\gamma - 2) \beta(z) = -2\kappa \int_z^{\infty} \beta(z') e^{-\kappa(z' - z)} dz'.$$

Из этих уравнений следует, что при  $\beta(z) \neq 0$  будет  $\gamma = 1$ , т. е. что для искомого решения [см. также (4,4)]

$$\mathcal{E} = \frac{2\pi |p^f|^2}{3v}, \quad E = \Delta \varepsilon_f + \mathcal{D}_f + \frac{2\pi |p^f|^2}{3v}. \quad (4,21)$$

Этот результат находится в согласии с феноменологической теорией, в соответствии с которой частота поверхностного экситона с  $E \neq 0$  в кубическом кристалле определяется из уравнения  $\varepsilon(\omega) = -1$ .

Действительно, так как

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\omega^2 - \omega_{\parallel}^2}{\omega^2 - \omega_{\perp}^2} \simeq \frac{\omega - \omega_{\parallel}}{\omega - \omega_{\perp}},$$

где  $\hbar\omega_{\parallel}$  и  $\hbar\omega_{\perp}$  — энергии продольного и поперечного объемного экситона [см. (4,14) и (4,15)] в неограниченном кристалле, из уравнения  $\varepsilon(\omega) = -1$  находим

$$\omega_{\text{пов}} = \frac{1}{2}(\omega_{\parallel} + \omega_{\perp}), \quad \mathcal{E}_{\text{пов}} = \frac{1}{2}(\mathcal{E}_{\perp} + \mathcal{E}_{\parallel}) = \frac{2\pi |p|^2}{3v},$$

что согласуется с (4,21).

Дифференцируя по  $z$  любое из уравнений (4,20), находим, что функция  $\beta(z)$  удовлетворяет уравнению

$$\frac{d\beta}{dz} = -\kappa\beta.$$

Следовательно,

$$\beta(z) = Ae^{-\kappa z}, \quad (4,22)$$

где постоянная  $A$  может быть определена из условия нормировки функции  $\Psi$  [см. (4,1)]. В соответствии с этим условием

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_{nf} |c_n^f|^2 = 1. \quad (4,23)$$

Поэтому, используя (4,16), (4,19) и (4,22), находим, что при  $\kappa a \ll 1$

$$A = \sqrt{\frac{\kappa a}{N_1 N_2}}, \quad (4,24)$$

где  $a$  — постоянная решетки,  $N_1 N_2$  — число элементарных ячеек в плоскости  $xu$  кристалла. Отметим, что при  $k_1, k_2 \rightarrow 0$  коэффициенты  $c^f(z) \rightarrow 0$  [см. (4,18), (4,19) и (4,24)]. Это означает, что при сделанных допущениях не возникают поверхностные состояния с  $k_1 = k_2 = 0$  [при этом также и  $\kappa \rightarrow 0$ ; см. (4,17)]. Ниже будет показано, что при  $k_1 = k_2 = 0$  возникновение состояний поверхностных экситонов существенно зависит от изменения величин  $\mathcal{E}_n$  в приповерхностном слое, которое выше не принималось во внимание.

Следуя Сугакову [11], рассмотрим этот вопрос более подробно. При  $k_1 = k_2 = 0$  величина  $c_n^f$  зависит только от  $n_3$ , т. е.

$$c_n^f \equiv c^f(n_3). \quad (4,25)$$

Поэтому система уравнений (4,2) упрощается и принимает вид

$$\sum_{f' m_3 \neq f n_3} \Gamma^{f' f'}(n_3 - m_3) c^{f'}(m_3) = \mathcal{E}_{n_3} c^f(n_3), \quad (4,26)$$

где

$$\Gamma^{f' f'}(n_3 - m_3) = \sum_{m_1 m_2} M_{nm}^{f' f'}. \quad (4,27)$$

Если в матричном элементе  $M_{nm}^{ff'}$  ограничиться только диполь-дипольным взаимодействием [см. (4,5)], то выражение (4,27) оказывается равным энергии взаимодействия сетки диполей  $\mathbf{p}^f$  с диполем  $\mathbf{p}^{f'}$ , расположенным на расстоянии  $(n_3 - m_3)a$  от сетки. В континуальном приближении при  $n_3 \neq m_3$  эта энергия равна нулю. Более точный расчет, выполненный в [13], показывает, что величина  $\Gamma^{ff'}(n_3 - m_3)$  быстро убывает с ростом  $|n_3 - m_3|$ . Это обстоятельство позволяет при исследовании системы уравнений (4,26) ограничиться учетом лишь таких матричных элементов  $\Gamma^{ff'}(n)$ , в которых величина  $n$  принимает значения  $n = 0, \pm 1$ . Дальнейшее упрощение системы уравнений (4,26) может быть достигнуто, если при вычислении величины  $\mathcal{D}(\mathbf{n})$  также ограничиться приближением ближайших соседей [обоснованность такого приближения для молекул с центром инверсии следует из приведенного выше обсуждения формулы (4,4)].

В этом приближении

$$\mathcal{E}_{n_3} = -\Delta\varepsilon - \mathcal{D}_f(1) + E \quad \text{при } n_3 = 1$$

(для атомов поверхностного слоя) и

$$\mathcal{E}_{n_3} = -\Delta\varepsilon - \mathcal{D}_f(\infty) + E \quad \text{при } n_3 > 1$$

Поскольку, кроме того,

$$\Gamma^{ff'}(n) = \delta_{ff'} \Gamma^{ff}(n)$$

(напомним, что здесь речь идет о кубическом кристалле, образованном изотропными молекулами, причем  $f = 1, 2, 3$  отвечает трижды вырожденному возбужденному состоянию  $p$ -типа), уравнения (4,26) для  $c^f(n_3)$  с разными значениями  $n_3$  разделяются и принимают следующий вид:

$$\Gamma^{ff}(1) c^f(2) + [\Gamma^{ff}(0) + \Delta\varepsilon + \mathcal{D}_f(1)] c^f(1) = E c^f(1) \quad \text{при } n_3 = 1, \quad (4,28a)$$

$$\Gamma^{ff}(1) [c^f(n_3 + 1) + c^f(n_3 - 1)] + [\Gamma^{ff}(0) + \Delta\varepsilon + \mathcal{D}_f(\infty)] c^f(n_3) = E c^f(n_3) \quad \text{при } n_3 > 1. \quad (4,28b)$$

Решения уравнений (4,28) для поверхностного экситона можно искать в виде

$$c^f(n_3) = A e^{-\kappa n_3 a}. \quad (4,29)$$

Подставляя это соотношение в уравнения (4,28) при  $n_3 > 1$ , находим, что энергия поверхностного экситона типа  $f$

$$E_f = \Delta\varepsilon + \mathcal{D}_f + \Gamma^{ff}(0) + 2\Gamma^{ff}(1) \operatorname{ch} \kappa a. \quad (4,30)$$

Для определения  $\kappa$  следует воспользоваться уравнением (4,28а). Подставляя в него соотношения (4,29) и (4,30), находим

$$e^{-\kappa a} = \frac{\Gamma f f(1)}{\mathcal{D}_f(1) - \mathcal{D}(\infty)}. \quad (4,31)$$

Постоянную  $A$ , фигурирующую в (4,29), можно определить из условия нормировки (4,27). Используя это условие, находим

$$A = (N_1 N_2)^{-1/2} (e^{2\kappa a} - 1)^{1/2}. \quad (4,31a)$$

При  $\kappa a \ll 1$

$$A = \left( \frac{2a\kappa}{N_1 N_2} \right)^{1/2}. \quad (4,31b)$$

Из соотношения (4,31) следует, что решение вида (4,29) существует лишь в том случае, если правая часть равенства (4,31) положительна и меньше единицы.

Если при изучении поверхностных экситонов ограничиться учетом диполь-дипольного взаимодействия между молекулами и если молекулы кристалла обладают центром инверсии, величины  $\mathcal{D}_f(1)$  и  $\mathcal{D}_f(\infty)$  обращаются в нуль. В этом приближении поверхностные состояния рассматриваемого типа (при  $k_1 = k_2 = 0$ ) не возникают.

Отметим, что в том случае, когда экситонное состояние в молекулярном кристалле соответствует дипольно-запрещенному молекулярному терму  $f$ , матричные элементы оператора дипольного момента  $\mathbf{p}^f$  обращаются в нуль. При этом медленно сходящиеся суммы диполь-дипольных взаимодействий (4,5) не возникают, и при определении энергий и волновых функций поверхностных экситонов можно ограничиться учетом взаимодействия ближайших молекул для произвольных значений  $k_1$  и  $k_2$ . Соответствующие результаты этого приближения изложены в работах [8—10]. Используемый в них метод рассмотрения вполне аналогичен изложенному выше при нахождении поверхностного экситона с  $k_1 = k_2 = 0$ .

Выше предполагалось, что плоская поверхность кристалла идеальна. В реальных же кристаллах так называемая «плоская» поверхность фактически состоит из уступов и террас. Это обстоятельство не является существенным ограничением изложенной теории, если глубина кристалла, на которой локализован поверхностный экситон, значительно превышает постоянную решетки кристалла, т. е. если

$$\kappa a \ll 1.$$

В феноменологической теории поверхностных экситонов это неравенство предполагается выполненным. Что же касается микротeorии поверхностных экситонов, то выход за рамки этого неравенства требует фактически учета реальной структуры поверхности кристалла.

### § 5. Микроскопическая теория поверхностных экситонов в молекулярных кристаллах при учете запаздывающего взаимодействия

Если известны волновые функции и энергии поверхностных экситонов кулоновской задачи, то учет запаздывания может быть осуществлен с помощью метода, использованного ранее, в § 5 гл. III (см. также [16]), при исследовании влияния запаздывающего взаимодействия на спектр экситонов в двумерных молекулярных кристаллах. Возможность применения этого метода основана на том, что как поверхностные экситоны, так и экситоны в двумерных периодических системах характеризуются двумерным волновым вектором ( $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{\parallel}$ ). Это обстоятельство приводит к тому, что гамильтониан взаимодействия поверхностных экситонов с поперечными фотонами имеет вид (5,3) гл. III, а закон дисперсии этих экситонов при учете запаздывания\*) по-прежнему определяется уравнением (5,11) гл. III. Единственное формальное различие связано с видом матричного элемента  $T(j, \mathbf{q}, \rho)$ , который в случае поверхностных экситонов можно записать следующим образом:

$$T(j, \mathbf{q}, \rho) = iA \left( \frac{2\pi N_1^2 N_2^2}{V \hbar q c} \right)^{1/2} \frac{E_{\rho}(\mathbf{k}_{\parallel})}{e^{i q_3 a + \kappa a} - 1} \mathbf{P}(\mathbf{k}_{\parallel}, \rho) \mathbf{l}_{qj}, \quad (5,1)$$

где величина  $A$  определена соотношением (4,24). В (5,1)  $\mathbf{k}_{\parallel}$  — компонента волнового вектора фотона  $\mathbf{q}$ , лежащая в плоскости  $xu$  (поверхность кристалла),  $\rho$  — номер ветви кулоновского поверхностного экситона. Смысл величин  $A$  и  $\kappa$  ясен из сказанного в предыдущем параграфе. Что же касается вектора  $\mathbf{P}(\mathbf{k}_{\parallel}, \rho)$ , то в рассматриваемом случае он равен матричному элементу оператора дипольного момента поверхностной ячейки кристалла, построенному на волновых функциях основного и экситонного ( $\mathbf{k}_{\parallel}, \rho$ ) состояний кристалла.

Если  $\kappa a \ll 1$ , то

$$|T(j, \mathbf{q}, \rho)|^2 = A^2 \left( \frac{2\pi N_1^2 N_2^2}{V \hbar q c} \right) \frac{E_{\rho}^2(\mathbf{k}_{\parallel})}{a^2 (\kappa^2 + q_3^2)} |\mathbf{P}(\mathbf{k}_{\parallel}, \rho) \mathbf{l}_{qj}|^2,$$

и уравнение дисперсии (5,11) гл. III принимает вид

$$E_{\rho}^2(\mathbf{k}) - \xi^2 = \frac{8\pi \kappa N_1 N_2 E_{\rho}^3(\mathbf{k})}{aV} \sum_{q_3 j} \frac{|\mathbf{P}(\mathbf{k}, \rho) \mathbf{l}_{qj}|^2}{(\kappa^2 + q_3^2) [-\xi^2 + \hbar^2 c^2 (\kappa^2 + q_3^2)]}. \quad (5,2)$$

\*) Ниже, как и в § 5 гл. III, в операторе взаимодействия экситонов с поперечными фотонами не будем, ради простоты, принимать во внимание слагаемые, квадратичные относительно векторного потенциала поля фотонов. Поэтому полученные ниже результаты для закона дисперсии справедливы в окрестности экситонных уровней  $E_{\rho}$  и непригодны в области малых энергий  $\xi \ll E_{\rho}(\mathbf{k})$ .

В (5,2)  $\mathcal{E}(\mathbf{k})$  — искомая энергия экситона при учете запаздывания,  $\mathbf{k}$  — волновой вектор поверхностного экситона:  $\mathbf{k} \equiv k_1 \mathbf{e}_1 + k_2 \mathbf{e}_2$ .

Применим уравнение (5,2) сначала к случаю поверхностных кулоновских экситонов, частота которых в кубических кристаллах определяется из уравнения  $\epsilon(\omega) = -1$ . В этом случае, в соответствии с (4,1), (4,16) и (4,19),

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}, \rho) = \frac{|\mathbf{p}^{of}|}{\kappa} \mathbf{K}, \quad (5,3)$$

где

$$\mathbf{K} = \mathbf{e}_1 k_1 + \mathbf{e}_2 k_2 + i\kappa \mathbf{e}_3, \quad \kappa = \sqrt{k_1^2 + k_2^2}.$$

Так как  $\mathbf{q} = k_1 \mathbf{e}_1 + k_2 \mathbf{e}_2 + q_3 \mathbf{e}_3$ , то, в соответствии с (5,3) \*),

$$\sum_{j=1,2} |\mathbf{P}(\mathbf{k}, \rho) \mathbf{l}_{qj}|^2 = \mathbf{P}(\mathbf{k}, \rho) \mathbf{P}^*(\mathbf{k}, \rho) - \frac{(\mathbf{P}(\mathbf{k}, \rho) \mathbf{q})(\mathbf{P}^*(\mathbf{k}, \rho) \mathbf{q})}{q^2} = |\mathbf{p}^{of}|^2.$$

Используя это соотношение, а также соотношение (4,24), переходя в (5,2) от суммы по  $q_3$  к интегралу, получаем вместо (5,2) следующее уравнение:

$$E_\rho^2(\mathbf{k}) - \mathcal{E}^2 = \frac{8E_\rho^3(\mathbf{k}) \kappa |\mathbf{p}^{of}|^2}{a^3 \hbar^2 c^2} \int_0^{q_0} \frac{dq_3}{(q_3^2 + \kappa^2)(q_3^2 + b)}, \quad (5,4)$$

где

$$b = k^2 - \frac{\xi^2}{\hbar^2 c^2} \equiv k^2 - \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (5,5)$$

Смысл величины  $q_0$  пояснен в § 5 гл. III. Здесь же существенно лишь то обстоятельство, что величина  $q_0 \simeq \pi/a$  в рассматриваемой области спектра может считаться много большей величин  $k$ ,  $\omega/c$  и  $\sqrt{|b|}$ .

Рассмотрим сначала такие состояния экситонов, энергия которых  $\mathcal{E}(\mathbf{k}) < \hbar k c$ . В этом случае  $b > 0$ , так что уравнение (5,4) можно после интегрирования записать в виде

$$E_\rho^2(\mathbf{k}) - \mathcal{E}^2 = \frac{4\pi E_\rho^3(\mathbf{k}) \kappa |\mathbf{p}^{of}|^2}{a^3 \xi^2} \left\{ \frac{1}{\sqrt{k^2 - \frac{\xi^2}{\hbar^2 c^2}}} - \frac{1}{k} \right\}. \quad (5,6)$$

Здесь использовано то обстоятельство, что с большой точностью

$$\operatorname{arctg} \frac{q_0}{\sqrt{b}} \simeq \frac{\pi}{2}, \quad \operatorname{arctg} \frac{q_0}{k} \simeq \frac{\pi}{2}$$

\*) Напомним, что в случае комплексных векторов  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  их скалярное произведение равно  $\mathbf{a}^* \mathbf{b}$ .



(напомним, кроме того, что  $\kappa = \sqrt{k_1^2 + k_2^2} \equiv k$ ). Если  $k^2 \gg \mathcal{E}^2/\hbar^2 c^2$ , то, разлагая правую часть уравнения (5,6) в ряд по степеням  $\mathcal{E}^2/\hbar^2 k^2 c^2$  и ограничиваясь первым неисчезающим слагаемым, находим, что решение уравнения (5,6) в области  $k \gg \omega/c$  определяется следующим образом:

$$\mathcal{E}^2(\mathbf{k}) = E_\rho^2(\mathbf{k}) \left[ 1 - \frac{2\pi |\mathbf{p}^{0f}|^2 E_\rho(\mathbf{k})}{a^3 \hbar^2 c^2 k^2} \right]. \quad (5,7)$$

Этот же результат следует из уравнения (3,9) феноменологической теории, если в (3,9) использовать явное выражение для диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(\omega)$ .

В силу вещественности  $\mathcal{E}(\mathbf{k})$  радиационная ширина рассмотренной ветви поверхностных экситонов (с  $\mathcal{E} < \hbar k c$ ) равна нулю.

Рассмотрим теперь вопрос о таких решениях уравнения (5,4), для которых неравенство  $\mathcal{E} < \hbar k c$  не выполняется. Уже на основе изложенного в § 5 гл. III ясно, что если такие решения уравнения существуют, то они должны обладать радиационной шириной. Полагая  $\mathcal{E} = \mathcal{E}' + i\mathcal{E}''$  и используя соотношение

$$\frac{1}{q_3^2 + b} = \mathcal{P} \frac{1}{q_3^2 + b} - i\pi \delta(q_3^2 + b), \quad (5,8)$$

находим, что в первом приближении энергия  $\mathcal{E}'$  определяется из уравнения

$$E_\rho^2(\mathbf{k}) - (\mathcal{E}')^2 = \frac{8E_\rho^3(\mathbf{k}) \kappa |\mathbf{p}^{0f}|^2}{a^3 \hbar^2 c^2} \int_0^{q_0} \frac{dq_3}{(q_3^2 + \kappa^2) \left( q_3^2 + k^2 - \frac{(\mathcal{E}')^2}{\hbar^2 c^2} \right)}, \quad (5,9)$$

тогда как

$$\mathcal{E}'' = \frac{4\pi E_\rho^3(\mathbf{k}) k |\mathbf{p}^{0f}|^2}{a^3 \hbar^2 c^2 \mathcal{E}'} \int_0^{q_0} \frac{dq_3}{q_3^2 + \kappa^2} \delta \left( q_3^2 + k^2 - \frac{(\mathcal{E}')^2}{\hbar^2 c^2} \right). \quad (5,10)$$

Полагая, что  $b' = k^2 - (\mathcal{E}')^2/\hbar^2 c^2$ , и проводя в (5,9) интегрирование в смысле главного значения, получаем

$$E_\rho^2(\mathbf{k}) - (\mathcal{E}')^2 = -\frac{A}{(\mathcal{E}')^2}, \quad \text{где } A = \frac{4\pi |\mathbf{p}^{0f}|^2 E_\rho^3(\mathbf{k})}{a^3},$$

откуда

$$\mathcal{E}'(\mathbf{k}) \simeq E_\rho(\mathbf{k}) + \frac{2\pi |\mathbf{p}^{0f}|^2}{a^3}. \quad (5,11)$$

Используя теперь (5,10), находим

$$\mathcal{E}''(\mathbf{k}) = \frac{2\pi |\mathbf{p}^{0f}|^2 k}{a^3 \sqrt{(\mathcal{E}')^2/\hbar^2 c^2 - k^2}}. \quad (5,12)$$

Соотношения (5,11) и (5,12) отвечают элементарным возбуждениям лишь при выполнении условия  $\mathcal{E}'' \ll \mathcal{E}'$ . Это неравенство определяет границу спектра (крестик на рис. 20).

В той области спектра, где  $k \sim \sqrt{(\mathcal{E}')^2/\hbar^2 c^2 - k^2}$ , время жизни поверхностного экситона  $\tau = 2\pi\hbar/\mathcal{E}''$  определяется соотношением

$$\tau \simeq \frac{\hbar a^3}{|\mathbf{p}^{of}|^2}. \quad (5,13)$$

Полагая  $a \simeq 5 \cdot 10^{-8}$  см = 5 Å, находим, что при  $|\mathbf{p}^{of}| = 0,5e \text{ Å}$ , где  $e$  — заряд электрона, время жизни  $\tau \simeq 2 \cdot 10^{-14}$  сек; если же  $|\mathbf{p}^{of}| = 0,1e \text{ Å}$ , то  $\tau = 5 \cdot 10^{-13}$  сек, и т. д.

Полученные результаты вполне соответствуют феноменологической теории, в соответствии с которой в окрестности частоты, удовлетворяющей условию  $\varepsilon(\omega) = -1$ , появляется ветвь экситонов, для которых процесс превращения в фотон запрещен (нижняя ветвь на рис. 20, см. также рис. 19; для этих экситонов  $\mathcal{E}'' = 0$ ). Однако, как было показано выше, в этой же области спектра появляется новая ветвь экситонов, для которой величина  $\mathcal{E}'' \neq 0$  (верхняя ветвь на рис. 20). Эти экситоны обладают сравнительно малым временем жизни относительно процесса превращения в фотоны.

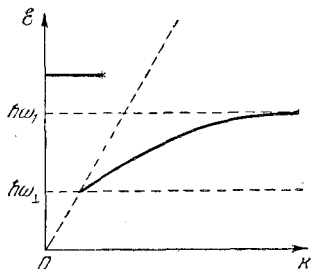


Рис. 20.

Аналогично можно рассмотреть роль запаздывания и для экситонов, у которых при неучете запаздывания напряженность электрического поля равна нулю. И в этом случае при учете запаздывания

зона поверхностных экситонов расщепляется на две зоны, состояния которых являются смесью кулоновских экситонов и фотонов. При этом только верхняя ветвь (где  $\mathcal{E}' > \hbar kc$ ) обладает радиационной шириной. В связи со сказанным отметим, что спектрально поверхностные экситоны\*) могут быть идентифицированы лишь в таких кристаллах и в таких областях спектра, где поглощение света, обусловленное «объемными» экситонами, достаточно слабо. Такая ситуация возможна, если расстояние между частотами объемных и поверхностных экситонов превосходит сумму ширин отвечающих им полос поглощения. Однако это условие не является единственным. Существенно также, чтобы время жизни поверхностного экситона не сводилось только к радиационной ширине, а определялось также и иными про-

\*) Попытка экспериментального обнаружения поверхностных экситонов на основе изучения спектров поглощения была предпринята в работе Катуды и Цалана [17].

цессами (например, взаимодействием с фононами \*)). В противном случае энергия света, перешедшая сначала в энергию поверхностных экситонов, в дальнейшем превратится в отраженный свет, так что «истинного» поглощения света в кристалле не произойдет.

Если же время рассеяния поверхностного экситона на фононах порядка времени превращения поверхностного экситона в фотон, то в отраженном свете будут присутствовать также такие фотоны, частота которых отличается от частоты первичного излучения, падающего на кристалл. Изучение этого процесса неупругого отражения света от кристалла, как экспериментальное, так и теоретическое, еще, по-видимому, не проводилось. С его помощью можно было бы получить информацию как о взаимодействии поверхностных экситонов с фононами, так и о самих поверхностных фононах.

Выше поверхностные экситоны рассматривались в рамках теории, в которой экситон-экситонное взаимодействие не принималось во внимание. Это взаимодействие должно приводить к нелинейным оптическим процессам с участием поверхностных экситонов, и их рассмотрение может быть проведено аналогично тому, как это было сделано в гл. V для объемных экситонов.

В настоящее время экспериментальное изучение поверхностных экситонов в кристаллах находится лишь в зачаточном состоянии. В то же время выяснение их роли при переносе энергии электронного возбуждения по поверхности кристалла, а также изучение коллективных свойств поверхностных экситонов (см. в этой связи гл. X), несомненно, было бы важным для физики экситонов. Поэтому развитие экспериментальных методов исследования поверхностных экситонов является в настоящее время весьма актуальной проблемой.

---

\*) В частности, под влиянием фононов возможны переходы из состояний верхней ветви (см. рис. 20) в состояния нижней и наоборот.

## ГЛАВА IX

# МИГРАЦИЯ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ

### § 1. Механизмы переноса

Одним из основных экспериментальных методов изучения межмолекулярной миграции энергии в конденсированных средах является изучение сенсibilизированной люминесценции.

Методы этих исследований, возникнув при изучении переноса энергии в жидких растворах, в дальнейшем все шире стали применяться также и при изучении переноса энергии в кристаллах. В частности, Боуэн [1] впервые предпринял широкое изучение влияния малых количеств примеси на люминесценцию молекулярных кристаллов. Он показал, что люминесценция кристаллов наиболее подвержена влиянию примесей, которые сильно поглощают свет в области спектра люминесценции чистого кристалла. Наличие подобных примесей понижает интенсивность люминесценции основного вещества, причем это понижение интенсивности сопровождается уменьшением длительности спада свечения кристалла.

Некоторые из примесей, получив энергию от основного вещества, сами способны люминесцировать (эта люминесценция как раз и называется сенсibilизированной; при этом в качестве возбуждающего люминесценцию излучения используется свет, который поглощается главным образом только в основном веществе). Одновременное изучение люминесценции основного вещества и примеси в этих условиях позволяет оценить эффективность переноса энергии к примесным молекулам, а также разобраться в механизме этого явления\*). Знание механизма переноса энергии электронов интересно не только с чисто теоретической точки зрения, но также и для многочисленных приложений, ибо в настоящее время можно считать установленным, что перенос энергии электронного возбуждения в кристаллах на значи-

---

\*) О наличии переноса энергии в кристалле свидетельствует также полное отсутствие зависимости поляризации люминесценции кристаллов от поляризации возбуждающего света [78—80].

тельные расстояния играет важную роль в разнообразных физических, физико-химических и биофизических процессах, происходящих в природе.

В частности, перенос энергии электронного возбуждения в кристаллах широко используется при разработке различного рода сцинтилляционных счетчиков [2]. Кроме того, одной из причин, стимулирующих широкие исследования по миграции энергии электронного возбуждения в органических кристаллах, является наличие сенсibilизированной люминесценции и миграции энергии в биологических системах. Посредством этих исследований делается попытка ответить на кардинальный для современной биоэнергетики вопрос о том, «каким образом энергия управляет жизнедеятельностью? как она приводит в движение живую машину?» (Сент-Дьерди [3]).

Следует при этом иметь в виду, что перенос энергии электронного возбуждения в кристаллах может осуществляться посредством различных механизмов. Однако в этой книге, ограничиваясь обсуждением характерных черт экситонного механизма переноса, мы тем самым не будем касаться случаев, когда перенос энергии сопровождается переносом электронов или атомов. Далее, поскольку в области полос экситонного поглощения и люминесценции нормальные электромагнитные волны в кристалле (поляритоны), как это уже подчеркивалось в гл. III, вообще говоря, являются «смесью» состояний кулоновских экситонов и поперечных фотонов, то, говоря об экситонном переносе энергии, мы должны принимать во внимание также и возможность переноса энергии фотонами. Рассмотрим этот вопрос несколько более подробно (см. также [4, 5]), для чего воспользуемся рисунком 21, где схематически представлена зависимость энергии поляритона от волнового вектора.

Состояния поляритона в области  $A$  по своей структуре близки к состояниям кулоновских экситонов, поскольку для этой области сравнительно больших значений волнового вектора запаздывающее взаимодействие несущественно. Поэтому энергия поляритона в  $A$  в основном является энергией движения электронов. Что же касается доли в ней энергии поперечных фотонов, то она в этом случае мала. Поскольку кулоновские экситоны сравнительно сильно взаимодействуют с фотонами, длина свободного пробега поляритона в  $A$  оказывается во много раз меньше, чем в  $B$ . В области волновых векторов  $B$  поляритон имеет в основном лучистую, а не механическую природу. Групповая скорость поляритонов близка здесь к скорости света, так что длина его свободного пробега  $l = vt$ , где  $v$  — групповая скорость, а  $t$  — время свободного пробега, оказывается порядка десятков

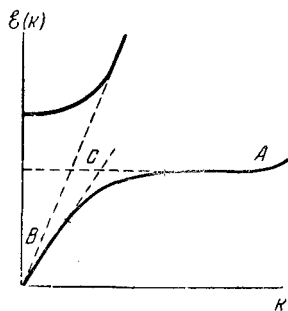


Рис. 21.

или сотен микрон. В то же время для поляритонов в области  $A$  длина свободного пробега оказывается на много порядков меньшей. Действительно, даже для длинноволновых поляритонов с волновым вектором  $k \sim 10^6 - 10^7 \text{ см}^{-1}$  длина свободного пробега при квадратичном законе дисперсии оказывается равной  $l = \frac{\hbar k}{m_3} \tau \simeq 10^{-6} - 10^{-5} \text{ см}$ , если эффективную массу экситона  $m_3$  принять равной массе электрона, а  $\tau \simeq 10^{-12} \text{ сек}$  (см. § 3), и еще меньшей, если эффективная масса экситона больше массы электрона.

В области волновых векторов  $C$ , которая является переходной от  $A$  к  $B$ , «смешивание» состояний экситонов и поперечных фотонов оказывается иногда очень существенным. В этой области закон дисперсии поляритонов сильно отличается как от закона дисперсии поперечных фотонов в пустоте, так и от закона дисперсии кулоновских экситонов. В то же время именно эта область спектра поляритонов отвечает области частот основного поглощения света в кристалле.

Если из вакуума на кристалл падает монохроматическая волна с частотой  $\omega$ , то в кристалле, как это следует, например, из феноменологических уравнений Максвелла, эта волна возбуждает нормальную волну (т. е. поляритон) с той же частотой. Если эта частота лежит в области  $B$ , то волна в кристалле будет затухать слабо из-за больших длин свободного пробега поляритона. Если же частота  $\omega$  лежит в области  $A$ , где коэффициент преломления  $n \equiv ck/\omega \gg 1$ , интенсивность возникшей в кристалле поляритонной волны будет очень малой, ибо в этой области спектра коэффициент отражения

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \simeq 1$$

(здесь  $\kappa$  — коэффициент затухания поляритона). Что же касается области  $C$ , то в ней коэффициент затухания волн меньше, чем в области  $A$ , коэффициент преломления  $n \gtrsim 1$ , так что  $R < 1$ .

Таким образом, если интересоваться судьбой излучения, падающего на кристалл, то именно в области  $C$ , а не в области  $A$  происходит эффективно наиболее значительное ее превращение в энергию других степеней свободы кристалла (отвечающих, например, колебаниям решетки), тогда как в области  $A$  излучение практически не проникает в кристалл.

Процессы рассеяния поляритонов (например, на фононах) способны переводить их из области  $C$  в область  $B$  или  $A$ . Если толщина кристалла порядка  $0,1 \text{ мм}$ , то в первом случае (т. е. при переходе в  $B$ ) поляритон с большой вероятностью выйдет из кристалла. Во втором же случае (т. е. при переходе в  $A$ ) процессы рассеяния приведут к резкому уменьшению длины свободного пробега поляритона, в результате чего движение поляритона примет диффузионный характер. Последнее является следствием того, что время жизни поляритона

в области  $A$  относительно перехода в область  $C$  или  $B$  составляет величину порядка  $10^{-9}$  сек [5]. За это время, находясь в области  $A$ , поляритон совершит около тысячи столкновений с фононами, так что при не очень низких температурах поляритоны в области  $A$  можно считать находящимися в состоянии статистического равновесия с фононами. В дальнейшем при рассмотрении диффузии поляритонов в области  $A$  будем их считать термализованными. Для таких поляритонов распределение вероятностей, определяющих их превращение в различные поляритоны областей  $B$  и  $C$ , не зависит от истории возникновения поляритона в области  $A$ , что существенно упрощает рассмотрение кинетики поляритонов (см. § 3 этой главы).

Длина пробега поляритона в области  $C$  для ряда кристаллов составляет, как это следует из экспериментов, величину порядка микрона \*). Следовательно, если толщина такого кристалла меньше микрона, то поляритоны в области  $B$  и  $C$  после образования выйдут из кристалла, не испытав рассеяния (отражение от поверхности кристалла, которое здесь, ради простоты, не принимается во внимание, можно рассмотреть особо). В этом случае распределение по частотам в спектре вышедшего излучения, который фактически является спектром экситонной люминесценции, передает распределение вероятностей образования поляритонов в областях  $B$  и  $C$  из поляритонов области  $A$ , находящихся в условиях статистического равновесия \*\*).

При толщинах кристалла, больших длины свободного пробега поляритонов в области  $C$ , становится возможным многократное повторение внутризонных переходов из области  $C$  в область  $A$  и обратно. Используя обычную терминологию, можно сказать, что в этих условиях при достаточно больших толщинах кристалла становится возможной реабсорбция света в кристалле. При этом время жизни электронного возбуждения в кристалле увеличивается и, грубо говоря, становится равным среднему числу переходов  $A \rightarrow C$  и обратно, умноженному на время жизни поляритона в области  $A$ . Более подробно этот вопрос рассматривается в § 3.

Область волновых векторов, которая соответствует области  $C$ , охватывает лишь весьма небольшой объем зоны Бриллюэна, поскольку в этой области волновой вектор поляритона  $k \leq 10^5 - 10^6$  см $^{-1}$ , что на два-три порядка меньше размера зоны Бриллюэна.

При неучете запаздывающего взаимодействия кинетическая энергия, отвечающая экситонам при положительной эффективной массе и волно-

\*) Эта длина определяется значением величины  $\kappa$ , а именно  $l = c/2\omega_0$ ,  $\tilde{n} = n + i\kappa$ .

\*\*) Напомним, что ширина области  $C$  существенно зависит от интенсивности взаимодействия экситонов и поперечных фотонов и убывает с уменьшением силы осциллятора экситонного перехода. При очень малых силах осциллятора экситонного перехода достаточно учета областей  $A$  и  $B$  (см. также § 3 гл. III). Область  $C$  в этом случае очень узка.

вом векторе  $k \simeq 10^5 - 10^6 \text{ см}^{-1}$ , составляет величину  $\hbar^2 k^2 / 2m \simeq 10^{-5} - 10^{-3} \text{ эв}$ . Поэтому при рассмотрении экситонов в области  $A$  эффекты запаздывающего взаимодействия можно не учитывать, даже если эффективная масса экситона положительна, при таких температурах кристалла  $T$ , когда средняя кинетическая энергия экситона  $\frac{3}{2} kT$  велика по сравнению с кинетической энергией экситона в области волновых векторов, которой соответствует область  $C$ . В этом случае диффузия поляритонов в области  $A$  практически ничем не отличается от диффузии кулоновских экситонов, что и будем в дальнейшем использовать. Аналогично, в этих условиях эффектом запаздывания можно также пренебречь при рассмотрении процесса захвата экситона из области  $A$  примесью.

В этой связи отметим, что при наличии примеси наряду с упомянутым возможен также процесс переноса энергии электронного возбуждения между примесными молекулами. Эти процессы в кристаллах с примесями также играют существенную роль, и их исследованию в настоящее время уже посвящено большое количество экспериментальных работ. Теоретическому анализу этого вопроса посвящены §§ 4, 5.

## § 2. Длина свободного пробега и коэффициент диффузии локализованных экситонов в молекулярных кристаллах

При исследовании диффузии экситонов необходимо иметь возможность рассматривать такие возбужденные состояния кристалла, в которых вероятность того, что одна из молекул кристалла находится в возбужденном состоянии, отличается от соответствующей вероятности для другой молекулы. Из-за трансляционной симметрии кристалла эти состояния, очевидно, не являются стационарными, а переход из одного из таких состояний в другое как раз и отвечает переносу энергии по кристаллу.

Если в кристалле осуществляется случай сильной экситон-фононной связи, в качестве упомянутых выше состояний могут быть использованы состояния кристалла, в которых возбуждение локализовано на одной из молекул, а кристаллическая решетка в окрестности этой молекулы соответствующим образом деформирована (локализованные экситоны; см. § 7 гл. II). Используя обозначения § 7 гл. II, а также то обстоятельство, что состояния  $\Psi_{nN}(r, R)$  были найдены без учета резонансного взаимодействия между молекулами, приходим к выводу, что вероятность переноса возбуждения из узла  $n$  в узел  $n'$  за единицу времени определяется соотношением [6]

$$W(n, n') = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\dots N'_x \dots} |H_{n'N', nN}|^2 \delta(E_{nN} - E_{n'N'}), \quad (2.1)$$



где  $H_{nN, n'N'}$  — матричный элемент полного оператора энергии кристалла, построенный на функциях  $\Psi_{nN}$  и  $\Psi_{n'N'}$ ; черта над суммой в (2,1) означает усреднение по начальному распределению фононов в состоянии  $\Psi_{nN}$ . Поскольку в случае локализованных экситонов время жизни возбуждения на одном узле намного больше периода колебаний атомов кристаллической решетки, усреднение в (2,1) можно провести, заменив в результате, который получается после суммирования по  $\dots N'_x \dots$ , величины  $N_x$  на их средние значения при данной температуре  $T$ :

$$\bar{N}_x = \left\{ \exp \frac{\hbar\omega_x}{kT} - 1 \right\}^{-1}. \quad (2,2)$$

В силу трансляционной симметрии значения энергии  $E_{nN}$  и  $E_{n'N'}$  отличаются только энергией колебаний решетки [(см. (7,76) гл. II)], так что

$$E_{nN} - E_{n'N'} = \sum_x \hbar\omega_x (N_x - N'_x). \quad (2,3)$$

Что же касается матричного элемента  $H_{n'N', nN}$ , то его величина, если ограничиться в  $\Psi_{nN}$  электронными волновыми функциями нулевого приближения (так называемое кондоновское приближение), определяется соотношением\*)

$$H_{nN, n'N'} = V_{nn'} \prod_x \int \Phi_{N_x}(q_x - q_{x_n}) \Phi_{N'_x}(q_x - q_{x_{n'}}) dq_x, \quad (2,4)$$

где  $\Phi_{N_x}(q_x)$  — волновые функции, отвечающие гармоническому осциллятору нормальной координаты  $q_x$ ; величины  $q_{x_n}$  и  $q_{x_{n'}}$  — равновесные положения этой координаты в состояниях  $\Psi_{nN}$  и  $\Psi_{n'N'}$ ;  $V_{nn'}$  — матричный элемент резонансного взаимодействия между молекулами  $n$  и  $n'$ .

Подставляя (2,4) и (2,3) в (2,1), находим

$$W(n, n') = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{nn'}|^2 \sum_{\dots N'_x \dots} \delta \left[ \sum_x \hbar\omega_x (N_x - N'_x) \right] \times \\ \times \prod_x \left| \int \Phi_{N_x}(q_x - q_{x_n}) \Phi_{N'_x}(q_x - q_{x_{n'}}) dq_x \right|^2. \quad (2,5)$$

Вычисление сумм вида (2,5) было впервые проведено Лэмбом [7]. Метод Лэмба был затем использован также в теории оптических свойств молекул, находящихся в твердом растворе (Давыдов [8]).

\*) В соотношении (2,4), ради простоты, опущены слагаемые, обусловленные оператором неадиабатичности. При точном описании величина  $V_{nn'}$  заменяется более сложным выражением [6]. Уточнение, однако, слабо влияет на температурную зависимость коэффициента диффузии.

Полный обзор работ, где суммы вида (2,5) вычислялись посредством иных методов, см. в статье Перлина [9].

Если бы имело место равенство  $q_{x_n} = q_{x_n'}$ , то в сумме по наборам ...  $N'_x$  ... из-за ортогональности собственных функций  $\Phi_{N_x}(q_x)$  было бы отлично от нуля только одно слагаемое, отвечающее  $N'_x = N_x$  для всех  $x$ . Поскольку, по предположению,  $q_{x_n} \neq q_{x_n'}$ , вклад в сумму (2,5) вносят также слагаемые с  $N'_x \neq N_x$ . Если не учитывать локальных колебаний, то можно воспользоваться тем обстоятельством, что  $|q_{x_n} - q_{x_n'}| \sim 1/L^{3/2}$ , где  $L$  — размер кристалла. Имея в виду предельный переход  $L \rightarrow \infty$  в окончательном результате, достаточно сохранить в (2,5) наряду с членами, где  $N_x = N'_x$ , также лишь члены, где  $N'_x = N_x \pm 1$ . Последнее связано с тем, что

$$\int \Phi_N(q - q_1) \Phi_{N'}(q - q_2) dq \sim \frac{1}{L^{3/2}}, \quad (2,6)$$

тогда как матричные элементы, где  $N$  и  $N'$  отличаются более чем на единицу, являются величинами более высокого порядка малости.

Используя для  $\delta$ -функции интегральное представление

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\rho x} d\rho$$

и меняя порядок суммирования по  $\{... N'_x ... \}$  и интегрирования по  $\rho$ , можно показать, что сумма в (2,5) может быть представлена в виде

$$\bar{\Sigma} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{g(\rho)} d\rho, \quad (2,7)$$

где

$$g(\rho) = \frac{1}{2} \sum_x (q_{x_n} - q_{x_n'})^2 [\bar{N}_x e^{i\rho \hbar \omega_x} + (\bar{N}_x + 1) e^{-i\rho \hbar \omega_x} - (2\bar{N}_x + 1)]. \quad (2,8)$$

Если в разложении функции  $g(\rho)$  в ряд по  $\rho$

$$g(\rho) = -i\rho A_1 - \rho^2 B + \dots \quad (2,9)$$

величина  $B$  подчиняется соотношению \*)

$$B \equiv \frac{1}{2} \sum_x \hbar^2 \omega_x^2 (q_{x_n} - q_{x_n'})^2 \left( \bar{N}_x + \frac{1}{2} \right) \gg \hbar^2 \omega_0^2 \quad (2,10)$$

\*) Неравенство (2,10) всегда выполняется, если только имеет место сильная экситон-фононная связь или же температура кристалла не очень низка. Только при выполнении этих условий можно не принимать во внимание трансляционное вырождение состояний  $\Psi_{nN}$  (см. (2,3) при  $N_x = N'_x$ ). Анализ этого вопроса, а также более корректный расчет величины  $W(n, n')$  см. в работе Холстейна [10] (в [10] речь идет о подвижности полярона; см. также ссылки [16, 17] к гл. II).

где  $\omega_0$  — дебаевская частота, то в интеграле (2,7) главную роль играет область малых  $\rho$  (область  $\rho \ll \frac{1}{\hbar\omega_0}$ ). В разложении (2,9)

$$A_1 = \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \hbar\omega_{\kappa} (q_{\kappa n} - q_{\kappa n'})^2. \quad (2,11)$$

Ограничиваясь в соотношении (2,9) двумя первыми членами разложения, в (2,7) можно провести интегрирование. Возвращаясь затем к выражению (2,5), находим, что вероятность переноса возбуждения из узла  $\mathbf{n}$  в узел  $\mathbf{n}'$  за 1 сек определяется соотношением

$$W(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = \frac{1}{\hbar} |V_{\mathbf{nn}'}|^2 \left(\frac{\pi}{B}\right)^{1/2} e^{-A_1^2/4B}. \quad (2,12)$$

В соответствии с этим соотношением вероятность  $W(\mathbf{n}, \mathbf{n}')$  с ростом  $|\mathbf{n} - \mathbf{n}'|$  убывает как  $1/|\mathbf{n} - \mathbf{n}'|^6$  или быстрее. Поэтому в первом приближении можно не принимать во внимание перескоки локализованного экситона на расстояния, большие одной постоянной решетки, т. е. можно считать длину свободного пробега экситона равной одной постоянной решетки.

Если концентрация экситонов в кристалле мало изменяется на длинах порядка постоянной решетки кристалла (практически это условие выполняется всегда), то кинетическое уравнение для экситонов упрощается и может быть сведено к уравнению диффузии. Соответствующий коэффициент диффузии в этом случае выражается через время  $\tau$  и длину  $l$  свободного пробега так же, как в теории газов:

$$\mathcal{D} = \frac{1}{3} \frac{l^2}{\tau}. \quad (2,13)$$

Пренебрегая анизотропией и принимая во внимание то обстоятельство, что  $\tau = 1/W$ ,  $l = a$ , где  $a$  — постоянная решетки, находим, что для локализованных экситонов [6]

$$\mathcal{D} = \frac{a^2}{3\hbar} |V_a|^2 \left(\frac{\pi}{B}\right)^{1/2} e^{-A_1^2/4B}. \quad (2,14)$$

Из соотношений (2,10), (2,11) и (2,14) следует, что коэффициент диффузии локализованных экситонов с ростом температуры растет от некоторого конечного значения при  $T = 0$  до величины, которая при температурах, больших дебаевской, следует экспоненциальной зависимости от  $T$ , т. е.

$$\mathcal{D} \sim e^{-Q/kT}, \quad Q > 0.$$

### § 3. Длина свободного пробега и коэффициент диффузии свободных экситонов в молекулярных кристаллах

Если в кристалле реализуется случай слабой экситон-фононной связи, экситон-фононное взаимодействие можно учесть методами теории возмущений (см. гл. IV). Во-первых, это взаимодействие приводит к незначительному изменению формы и положения экситонной зоны. Этот эффект здесь несуществен и приниматься во внимание не будет. Кроме того, экситон-фононное взаимодействие делает состояния экситона нестационарными, поскольку в результате рассеяния экситона на фононах изменяются волновой вектор и энергия экситона.

Если  $\delta E(\mathbf{k})$  — ширина уровня энергии экситона с волновым вектором  $\mathbf{k}$ , обусловленная экситон-фононным взаимодействием, то соответствующая неопределенность волнового вектора  $\delta \mathbf{k}$  связана с  $\delta E(\mathbf{k})$  соотношением

$$\delta E(\mathbf{k}) = \hbar \mathbf{v}(\mathbf{k}) \delta \mathbf{k}, \quad (3,1)$$

где  $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{d\mathbf{k}}$  — групповая скорость экситона.

Наличие неопределенности волнового вектора у экситона свидетельствует о том, что из-за экситон-фононного взаимодействия состояние экситона в кристалле фактически реализуется не в виде плоской волны, а в виде волнового пакета, размеры которого можно оценить из соотношений неопределенности  $\delta x \delta k_x \sim 1^*$ ). Перемещение волнового пакета экситона означает перенос энергии, так что для вычисления соответствующего коэффициента диффузии\*\*) необходимо оценить время и длину свободного пробега для волнового пакета. Таким образом, для свободных экситонов ситуация оказывается вполне аналогичной той, которая имеет место при рассмотрении фононной теплопроводности [11]\*\*\*).

В отличие от случая локализованных экситонов, когда коэффициент диффузии определяется частотой перескока возбуждения из одного узла в другой, в случае свободных экситонов, как и в теории подвижности электронов или дырок в кристаллах (см., например, [12]),

\*) Отметим, что в случае локализованных экситонов (см. предыдущий параграф) размер пакета  $\delta x$  — порядка постоянной решетки, а неопределенность волнового вектора — порядка размеров зоны Бриллюэна. В этом случае «хорошим» квантовым числом является не волновой вектор, а координата возбужденной молекулы.

\*\*) Длина свободного пробега экситонов Ванье—Мотта была вычислена в работах Ансельма и Фирсова [13].

\*\*\*) В связи со сказанным отметим работу Меррифилла [86], в которой была исследована нестационарная картина распространения волнового пакета в кристалле. Экситон-фононное взаимодействие во внимание не принималось. Поэтому полученные в этой работе результаты фактически можно использовать лишь при малых временах, меньших времени свободного пробега экситона, обусловленного экситон-фононным взаимодействием.

для определения коэффициента диффузии необходимо знать время релаксации  $\tau$ , определяемое, согласно Фрелиху [14], соотношением

$$\frac{1}{\tau} = - \sum_{\mathbf{q}s} \frac{\Delta k_z(\mathbf{q})}{k_z} [W_{\mathbf{n}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{q}s) + W_{\mathbf{n}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{q}s)], \quad (3,2)$$

где  $\mathbf{k}$  — волновой вектор экситона до столкновения,  $\Delta \mathbf{k}(\mathbf{q})$  — изменение волнового вектора экситона при столкновении с фононом  $\mathbf{q}s$ ,  $W_{\mathbf{n}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{q}s)$  — вероятность поглощения фонона  $\mathbf{q}s$ , а  $W_{\mathbf{n}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{q}s)$  — вероятность испускания фонона  $\mathbf{q}s$  (отнесенные к единице времени). Новые значения волнового вектора экситона, с точностью до целочисленного вектора обратной решетки, равны  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} \pm \mathbf{q}$  для случая поглощения и испускания фонона соответственно. Индекс  $s$  определяет номер ветви фонона.

В соответствии с (3,2) время релаксации  $\tau$  можно представить соотношением

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau^{\text{ак}}} + \frac{1}{\tau^{\text{оп}}}, \quad (3,2a)$$

где  $1/\tau^{\text{ак}}$  и  $1/\tau^{\text{оп}}$  — число столкновений экситона с акустическими и оптическими фононами за 1 сек. Подобно тому как это имеет место для электронов в полупроводниках [12],  $\tau$  есть время, равное примерно времени свободного пробега экситона относительно столкновений с фононами, причем достаточно нескольких столкновений для того, чтобы экситоны в зоне пришли в состояние термодинамического равновесия с фононами. Таким образом, если время жизни экситона значительно превышает время  $\tau$ , экситоны перед гибелью, обусловленной либо превращением в свет, либо, например, захватом примесной молекулой, можно считать, как уже указывалось, находящимися в состоянии термодинамического равновесия с решеткой.

Коэффициент диффузии экситона выражается через время релаксации  $\tau$  следующим образом:

$$D = \frac{1}{3} \tau \bar{v}^2, \quad (3,3)$$

где  $\bar{v}^2$  — средний квадрат групповой скорости экситона.

Величины  $W$ , фигурирующие в (3,2), строго говоря, следует вычислять, явно используя выражения для волновых пакетов. Поскольку, однако, возникающие при этом функции, зависящие от волнового вектора экситона, мало изменяются на интервале порядка неопределенности волнового вектора экситона в волновом пакете, соответствующие расчеты вероятностей переходов, как и во всех аналогичных случаях кинетики (электроны, дырки, фононы и т. д.), будем вести, используя для экситонов как до, так и после рассеяния волновые функции в виде плоских волн. Ниже при вычислении  $W$  будем пренебрегать эффектом смешивания состояний экситонов и поперечных фононов, а в качестве оператора экситон-фононного взаимодействия

используем оператор  $\hat{H}_{eL}$ , определяемый выражением (7,3) гл. II. Такое приближение оправдано, если сила осциллятора, отвечающая экситонному переходу, мала (например, если речь идет о дипольно-запрещенных синглетных либо любых триплетных экситонах) или если, как уже говорилось в § 1, большинству экситонов в зоне отвечают значения волнового вектора, значительно превышающие волновой вектор световой волны в рассматриваемой области спектра.

В этом случае

$$W_{II}^k(qs) = \frac{2\pi}{N\hbar} |F(\mathbf{k} + \mathbf{q}; \mathbf{k}; qs)|^2 \bar{N}_{qs} \delta[E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \hbar\omega_s(\mathbf{q})], \quad (3,4a)$$

$$W_{II}^k(qs) = \frac{2\pi}{N\hbar} |F(\mathbf{k} + \mathbf{q}; \mathbf{k}; qs)|^2 (\bar{N}_{qs} + 1) \delta[E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \hbar\omega_s(\mathbf{q})]. \quad (3,4b)$$

При достаточно низких температурах, когда энергия теплового движения \*)  $k_0 T$  много меньше ширины экситонной зоны, в состоянии термодинамического равновесия большинство экситонов будет сосредоточено в пространстве волновых векторов в окрестности минимума экситонной зоны. Если точку минимума обозначить через  $\mathbf{k}_0$ , а отклонение волнового вектора  $\mathbf{k}$  от  $\mathbf{k}_0$  — через  $\boldsymbol{\kappa}$ , т. е.

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \boldsymbol{\kappa},$$

то в приближении изотропной эффективной массы закон сохранения энергии при поглощении и испускании фонона экситоном имеет вид

$$\frac{\hbar^2 \boldsymbol{\kappa}^2}{2m^*} \pm \hbar\omega_s(\mathbf{q}) = \frac{\hbar^2 (\boldsymbol{\kappa} \pm \mathbf{q})^2}{2m^*}, \quad (3,5)$$

где  $m^*$  — эффективная масса экситона. Для акустических фононов  $\omega_s(\mathbf{q}) = v_0 q$ , где  $v_0$  — скорость звука (зависимость величины  $v_0$  от  $s$  и от направления  $\mathbf{q}$  ниже, ради простоты, пренебрегаем). В этом случае, используя (3,5), получаем

$$q = \mp 2\boldsymbol{\kappa} \cos \theta \pm \frac{2m^* v_0}{\hbar}, \quad (3,6)$$

где  $\theta$  — угол между векторами  $\boldsymbol{\kappa}$  и  $\mathbf{q}$ ;

$$\frac{m^* v_0}{\hbar} \sim 10^5 \left( \frac{m^*}{m} \right) \text{ см}^{-1},$$

где  $m$  — масса электрона в пустоте. В то же время среднее значение  $\boldsymbol{\kappa}$  при данной температуре  $T$  можно оценить, воспользовавшись соотношением Больцмановской статистики:

$$\frac{\hbar^2 \bar{\boldsymbol{\kappa}}^2}{2m} = \frac{3}{2} k_0 T,$$

\*) Ниже  $k_0$  — постоянная Больцмана.

откуда

$$(\bar{\kappa}^2)^{1/2} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{3m^*k_6T}. \quad (3,7)$$

Следовательно, вторым слагаемым в (3,6) можно пренебречь, если только

$$k_6T \gg \frac{m^*v_0^2}{3}. \quad (3,8)$$

Так как  $v_0 \simeq 2 \cdot 10^5$  см/сек, неравенство (3,8) выполняется, если

$$T \gg 0,1 \text{ }^\circ\text{K} \left( \frac{m^*}{m} \right). \quad (3,9)$$

В дальнейшем неравенство (3,9) будем считать выполненным, в связи с чем опустим соответствующий член \*) под знаком  $\delta$ -функции в (3,4), а также второе слагаемое в (3,6). Из этого соотношения следует тогда, что в рассматриваемом приближении при заданном значении  $\kappa$  волновой вектор фононов, с которыми в первом приближении может взаимодействовать экситон, лежит в пределах  $q_{\min} = 0$  и  $q_{\max} = 2\kappa$ .

Поскольку, как это предполагается, величина  $k_6T$  значительно меньше ширины экситонной зоны, для подавляющего большинства экситонов выполняется соотношение

$$\kappa a \ll 1, \quad (3,10)$$

где  $a$  — постоянная решетки. Используя это обстоятельство, а также то, что для фононов, на которых рассеивается экситон,  $q < 2\kappa$ , представим величину  $F(\mathbf{k} + \mathbf{q}; \mathbf{k}; \mathbf{qs})$  в виде разложения в ряд по степеням  $\mathbf{q}$  и  $\kappa$  и ограничимся учетом лишь первых членов этого разложения. В этом приближении величина  $|F(\mathbf{k} + \mathbf{q}; \mathbf{k}; \mathbf{qs})|^2$  (см. также [15]) оказывается линейной функцией  $q$  для акустических фононов и константой для оптических фононов. Если, кроме того, пренебречь несущественной здесь зависимостью этой величины от направления векторов  $\mathbf{q}$  и  $\kappa$ , а также не принимать во внимание зависимость частоты фонона от направления  $\mathbf{q}$  и поляризации, то приближенно

$$|F^{\text{ак}}(\mathbf{k} + \mathbf{q}; \mathbf{k}; \mathbf{qs})|^2 = |F_0^{\text{ак}}|^2 a q, \quad (3,11a)$$

$$|F^{\text{оп}}(\mathbf{k} + \mathbf{q}; \mathbf{k}; \mathbf{qs})|^2 = |F_0^{\text{оп}}|^2, \quad (3,11b)$$

---

\*) Возможность пренебречь в (3,6) последним слагаемым означает, что процесс рассеяния экситона является почти упругим. Только в этом случае оправдывается использование выражения (3,2) для вычисления времени релаксации (более подробно см. [12], гл. VII).

где  $F_0$  — постоянные величины. Используя эти соотношения, переходя в (3,2) от суммы по  $q$  к интегралу, принимая во внимание, что

$$\int_0^{2\pi} \frac{\Delta k_z(q)}{k_z} d\varphi = -2\pi \frac{q^2}{2(k\kappa)},$$

получаем, что время релаксации, обусловленное рассеянием экситона на акустических фононах, определяется соотношением

$$\frac{1}{\tau_{\text{ак}}} = \frac{3 |F_0^{\text{ак}}|^2 a^4 m^*}{4\pi \hbar^3 (k\kappa) \kappa} \left( \frac{k_0 T}{\hbar v_0} \right)^5 \int_0^{\xi} x^4 \frac{(e^{-x} - e^x)}{(e^x - 1)(e^{-x} - 1)} dx, \quad (3,12)$$

где

$$\xi = \frac{2\kappa \hbar v_0}{k_0 T}. \quad (3,13)$$

Если  $\xi < 1$ , т. е. если [см. (3,7)]

$$T > 12 m^* v_0^2 \simeq 3,6^\circ \text{K} \left( \frac{m^*}{m} \right), \quad (3,14)$$

подинтегральную функцию в (3,12) можно заменить ее значением при малых  $x$ . Интегрирование в этом случае для величины  $\tau_{\text{ак}}(\bar{\kappa})$  приводит к соотношению

$$\frac{1}{\tau_{\text{ак}}(\bar{\kappa})} = \frac{a^4 m^* |F_0^{\text{ак}}|^2}{\pi \hbar^3 (k\kappa) \kappa} \left( \frac{k_0 T}{\hbar v_0} \right) \bar{\kappa}^4. \quad (3,15)$$

Если минимум экситонной зоны расположен в центре зоны Бриллюэна, т. е. если  $\mathbf{k} = \kappa$ , то, используя (3,7), (3,15) и (3,3), получаем, что коэффициент диффузии  $\mathcal{D}$  в той области температур, где выполняется неравенство (3,14), обратно пропорционален корню квадратному из температуры:

$$\mathcal{D} \sim \frac{1}{\sqrt{T}}. \quad (3,16)$$

Это соотношение, полученное в [15] (см. также [18]), может иметь место и в том случае, если минимум экситонной зоны не расположен в центре зоны Бриллюэна, т. е. если  $k_0 \neq 0$ , однако  $k_0 a < 1$  и, наряду с (3,14), выполняется условие

$$k_0 T \gg E(0) - E(k_0). \quad (3,17)$$

В области очень низких температур, когда  $\xi \gg 1$ , т. е. когда выполняется неравенство, обратное неравенству (3,14), однако неравенство (3,9) все еще имеет место, в интеграл (3,12) основной вклад вносят большие значения  $x$ . Заменяя в (3,12) подинтегральную функцию ее асимптотическим значением при больших значениях  $x$  и



производя интегрирование, получаем

$$\frac{1}{\tau^{\text{ак}}(\bar{\kappa})} = \frac{24a^4 m^* |F_0^{\text{ак}}|^2}{5\pi \hbar^3 (\kappa\bar{\kappa})} \bar{\kappa}^4. \quad (3,18)$$

Если минимум экситонной зоны отвечает значению  $\mathbf{k}_0 = 0$ , то, как это следует из соотношений (3,7), (3,18) и (3,3), коэффициент диффузии, обусловленный рассеянием на акустических фононах, в области низких температур перестает зависеть от температуры. Если  $\mathbf{k}_0 \neq 0$ , то так как  $(\kappa\bar{\kappa}) = \bar{\kappa}^2$ , независимо от выполнения неравенства (3,17), для подавляющего большинства экситонов также имеет место соотношение

$$\mathcal{D} = \frac{1}{3} \tau^{\text{ак}}(\bar{\kappa}) \bar{v}^2 \sim \text{const.} \quad (3,19)$$

Таким образом, при  $\xi \gg 1$ , независимо от того, где в зоне Бриллюэна расположен минимум энергии экситонов, для коэффициента диффузии экситонов, определяемого процессами их рассеяния на акустических фононах, с понижением температуры зависимость  $\mathcal{D} \sim 1/\sqrt{T}$  сменяется независимостью коэффициента диффузии от температуры, т. е. принимает вид  $\mathcal{D} = \text{const.}$

Рассмотрим теперь вопрос о влиянии рассеяния экситона на фононах, отвечающих какой-либо ветви  $s$  оптических колебаний кристалла.

В области достаточно высоких температур, когда  $k_0 T > \hbar\omega_s$ , т. е. когда энергия большинства экситонов намного больше изменения энергии при рассеянии, рассеяние можно приближенно считать упругим и, как при рассмотрении рассеяния экситона на акустических фононах, опустить величину  $\hbar\omega_s(\mathbf{q})$  в (3,5). Пренебрегая дисперсией оптических фононов и используя (3,11б), получаем

$$\frac{1}{\tau^{\text{оп}}(\bar{\kappa})} = \frac{2a^3 m^* |F_0^{\text{оп}}|^2}{\pi \hbar^3 (\kappa\bar{\kappa}) \bar{\kappa}} \left( \frac{k_0 T}{\hbar\omega_s(0)} \right) \bar{\kappa}^4. \quad (3,20)$$

Сравнение этого соотношения с соотношением (3,15) позволяет сделать вывод о том, что время релаксации, обусловленное рассеянием экситона на оптических фононах, имеет при  $k_0 T > \hbar\omega_s(0)$  точно такую же температурную зависимость, как время релаксации, обусловленное рассеянием экситона на акустических фононах в области температур, определяемых неравенством (3,14).

Что же касается области низких температур, где  $k_0 T < \hbar\omega_s(0)$ , большинство экситонов могут лишь поглощать оптические фононы. Поскольку число оптических фононов в этой области температур экспоненциально мало,  $\bar{N}_{qs} \sim \exp\{-\hbar\omega_s(0)/k_0 T\}$ , время релаксации  $\tau^{\text{оп}}$  оказывается много большим времени релаксации  $\tau^{\text{ак}}$ , так что

согласно (3,2а),

$$\tau = \tau^{\text{ак}}.$$

Из сказанного следует, что везде, за исключением переходной области температур, где  $k_6 T \simeq \hbar \omega_s(0)$ , температурная зависимость коэффициента диффузии свободного экситона такая же, какой она была получена при учете лишь рассеяния на акустических фононах. В переходной же области происходит как бы только изменение константы экситон-фононного взаимодействия. В молекулярных кристаллах, где частоты оптических межмолекулярных колебаний могут составлять величину порядка нескольких десятков обратных сантиметров, указанные аномалии, обусловленные при понижении температуры «выключением» механизма рассеяния экситона на оптических фононах, могут иметь место при температурах порядка десятков градусов Кельвина. При этом с понижением  $T$  должно наблюдаться аномальное повышение коэффициента диффузии экситона. (О результатах экспериментальных исследований температурной зависимости коэффициента диффузии экситона см. § 8.)

В заключение приведем численную оценку времени релаксации  $\tau^{\text{ак}}$ . Нетрудно убедиться в том, что с точностью до множителя порядка единицы

$$|F_0^{\text{ак}}|^2 \simeq \frac{\hbar U_0^2}{M a v_0}, \quad (3,21)$$

где  $M$  — масса молекулы,  $U_0$  — максимальное из значений  $|\mathcal{D}_{01}|$  и  $|M_{01}|$ . Поэтому для сферически симметричной экситонной зоны

$$\tau^{\text{ак}} \simeq \left( \frac{m^*}{\hbar \kappa} \right) \left| \frac{M_{01}}{U_0} \right|^2 \frac{M v_0^2}{k_6 T} a, \quad (3,22)$$

откуда длина свободного пробега (см. также [15])

$$l = \frac{\hbar \kappa}{m^*} \tau^{\text{ак}} \simeq \left| \frac{M_{01}}{U_0} \right|^2 \frac{M v_0^2}{k_6 T} a. \quad (3,23)$$

Если  $|U_0| \sim |M_{01}|$ ,  $M \simeq 3 \cdot 10^5 m$ ,  $v_0 \sim 2 \cdot 10^5$  см/сек,  $T \simeq 100^\circ \text{K}$ , имеем  $l \simeq 10^3 a$ . При  $m^* \simeq m$  средняя скорость экситона  $\bar{v} \simeq 5 \cdot 10^6$  см/сек, так что  $\tau^{\text{ак}} \simeq 10^{-11}$  сек.

Аналогично можно оценить величину  $\tau^{\text{ак}}$  и для других значений входящих в (3,22) параметров.

#### § 4. Рассеяние свободных экситонов на примесях и дефектах кристаллической структуры

В реальных молекулярных кристаллах, наряду с дефектами кристаллической структуры, возникающими в кристалле либо при его изготовлении, либо под влиянием теплового движения, могут присутствовать также различного рода примеси. В некоторых случаях

эти примеси вводятся специально (например, в экспериментах по изучению переноса энергии от основного вещества к примеси). Иногда же определенного типа примесные молекулы содержатся в кристалле просто по той причине, что от них оказывается трудным избавиться при выращивании кристалла.

Наличие примесей и дефектов структуры кристалла приводит к дополнительному рассеянию свободных экситонов, которое, так же как и рассеяние на фонах, необходимо учитывать при изучении диффузии экситонов. Если  $\tau_n$  и  $\tau_d$  — времена релаксации, соответствующие рассеянию экситона на примесях и дефектах, то при учете этих процессов полное время релаксации  $\tau$  определяется соотношением

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{ак}} + \frac{1}{\tau_{оп}} + \frac{1}{\tau_n} + \frac{1}{\tau_d}. \quad (4,1)$$

Если  $c$  — концентрация молекул примеси, то время релаксации  $\tau_n$  определяется соотношением

$$\tau_n = \frac{1}{c\sigma_n\bar{v}}, \quad (4,2)$$

где  $\sigma_n$  — сечение рассеяния экситона на примеси, а  $\bar{v}$  — средняя скорость экситона. Для молекулярных кристаллов сечение рассеяния свободного экситона примесью было вычислено Дубовским и Конобеевым [16], которые в своей работе существенно опирались на общую теорию Лифшица [17].

Ниже, следуя работам [16, 17], мы рассмотрим лишь простейшую ситуацию, которая возникает в кубическом кристалле с одной молекулой в элементарной ячейке в том случае, когда одна из молекул кристалла ( $n=0$ ) замещена изотопической примесью.

Как уже указывалось в § 3 гл. VI, термы изотопической примеси смещены относительно термов основного вещества, однако изменение межмолекулярного взаимодействия, возникающее при наличии изотопической примеси, мало и им в первом приближении можно пренебречь. В соответствии с (3,2) гл. VI, в этом приближении оператор возмущения

$$M_{nm}^{(1)} = -\Delta\delta_{n0}\delta_{m0}, \quad (4,3)$$

где  $\Delta = -\Delta'_{f_1} + \Delta_f$  — разность между термами примесной молекулы и молекулы основного вещества в кристалле \*). Уравнение (3,1) гл. VI в этом случае принимает вид

$$\sum_m M_{nm}u(m) - \epsilon u(n) - \Delta\delta_{n0}u(n) = 0, \quad (4,4)$$

т. е. с точностью до обозначений совпадает с уравнением (34) из работы [17], где рассматривалось рассеяние упругих волн кристал-

\*) Напомним, что  $\Delta_f = \epsilon_f + \mathcal{D}_f$  (см. § 2 гл. VI).

лической решетки на изотопическом дефекте. При изучении задачи рассеяния необходимо найти то решение уравнения (4,4), которое на бесконечности содержит падающую волну  $e^{ikn}$  и волну, расходящуюся из начала координат. Общее решение уравнения (4,4), обладающее нужной асимптотикой, имеет вид \*) [17]

$$u(\mathbf{n}) = e^{ikn} + \frac{\Delta u(0)}{N} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{e^{ik'\mathbf{n}}}{E(\mathbf{k}') - E(\mathbf{k}) - i\eta}, \quad (4,5)$$

$$u(0) = \left\{ 1 - \frac{\Delta}{N} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{1}{E(\mathbf{k}') - E(\mathbf{k}) - i\eta} \right\}^{-1}, \quad (4,6)$$

где  $\eta$  — бесконечно малое положительное число, определяющее направление обхода полюса в выражениях (4,5) и (4,6).

В дальнейших расчетах используем приближение изотропной эффективной массы

$$E(\mathbf{k}) = E(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \equiv E(0) + M \left( \frac{k}{k_m} \right)^2, \quad (4,7)$$

где  $k_m = \pi/a$ ,  $M$  — ширина экситонной зоны:

$$M = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left( \frac{\pi}{a} \right)^2. \quad (4,8)$$

Переходя в (4,5), (4,6) от суммы по  $\mathbf{k}'$  к интегралу, находим, что в рассматриваемом приближении для длинноволновых экситонов с  $k \ll k_m$

$$\frac{1}{u(0)} = 1 - \xi \left( 1 - x^2 + \frac{i\pi x}{2} \right), \quad (4,9)$$

где

$$\xi = \frac{\pi\Delta}{2M}, \quad x = \frac{k}{k_m}. \quad (4,9a)$$

Если, кроме того,  $|\mathbf{n}| \gg a$ , то

$$\frac{\Delta}{N} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{e^{ik'\mathbf{n}}}{E(\mathbf{k}') - E(\mathbf{k}) - i\eta} \simeq \frac{a\xi}{2} \frac{e^{ik|\mathbf{n}|}}{|\mathbf{n}|}.$$

Используя эти соотношения, находим, что амплитуда упругого рассеяния длинноволнового экситона на изотопическом дефекте, обозначаемая ниже через  $A$ , определяется следующим образом:

$$A(\mathbf{k}, \Delta) = \frac{a}{2} \frac{\xi}{1 - \xi + \xi x^2 - i \frac{\pi x \xi}{2}}. \quad (4,10)$$

\*) Уравнение (4,5) в рассматриваемом случае изотопической примеси отличается от уравнения (3,5) гл. VI решением однородного уравнения, которое следует учесть в том случае, когда величина  $\epsilon$  попадает в экситонную зону. Уравнение для  $u(0)$ , т. е. уравнение (4,6), непосредственно следует из (4,5), если в этом уравнении положить  $\mathbf{n} = 0$ .

Следовательно, полное сечение рассеяния экситона на примеси равно

$$\sigma_{\pi} = 4\pi |A|^2 = \pi a^2 \frac{\xi^2}{(1 - \xi + \xi x^2)^2 + \pi^2 x^2 \xi^2 / 4}. \quad (4,11)$$

Если  $\xi \ll 1$ , т. е. если смещение примесного терма мало по сравнению с шириной экситонной зоны, сечение рассеяния экситона мало,

$$\sigma_{\pi} \simeq \pi a^2 \xi^2. \quad (4,12)$$

Если же осуществляется неравенство  $\xi \gg 1$ , т. е. если смещение примесного терма велико по сравнению с шириной экситонной зоны, то, как это следует из (4,11),

$$\sigma_{\pi} \simeq \pi a^2. \quad (4,13)$$

Из соотношения (4,11) следует также, что сечение  $\sigma_{\pi}$  становится аномально большим при  $\xi \rightarrow 1$ , когда оно может во много раз превышать геометрическое сечение рассеяния (4,13). Как было показано в [16], этот случай отвечает такой ситуации, когда от дна экситонной зоны отщепляется локальное состояние, энергия которого близка к дну экситонной зоны и которое поэтому обладает большим радиусом.

Если ввести отношение  $\rho = -\epsilon_l / M$ , где  $\epsilon_l$  — энергия локального состояния, отсчитанная от дна экситонной зоны, то радиус упомянутого состояния через это отношение выражается следующим образом:

$$r_l = \frac{a}{\pi \sqrt{\rho}}, \quad (4,14)$$

так что сечение рассеяния экситонов с предельно малыми волновыми векторами имеет вид

$$\sigma_{\pi}(0) = 4\pi r_l^2, \quad (4,15)$$

т. е. аналогично выражению сечения рассеяния медленных частиц на твердом шаре радиуса  $r_l$ .

С помощью формулы (4,1) можно оценить длину свободного пробега  $l = \bar{v} \tau_{\pi}$ , отвечающую рассеянию экситона на примеси. Полагая, что энергия смещения термов  $\Delta$  много больше ширины экситонной зоны, т. е.  $\xi \gg 1$ , и используя соотношение (4,13), находим

$$l_{\pi} = \frac{a}{\pi v}, \quad (4,16)$$

где  $v = N_{\pi} / N$  — отношение числа молекул примеси к полному числу молекул кристалла. Таким образом, даже при концентрациях примеси порядка сотых процента длина свободного пробега (4,16) составляет величину в десятки тысяч постоянных решетки и значительно превышает длину свободного пробега экситона, обусловленную рассеянием на фононах (см. предыдущий параграф).

В целом ряде экспериментов в качестве примесей использовались такие молекулы, которые наряду со смещением термов обладают также отличными от молекул основного вещества матричными элементами оператора межмолекулярного взаимодействия. Однако в тех случаях, когда смещение примесного терма значительно превышает изменение упомянутых матричных элементов, сечение рассеяния экситона на примеси определяется в основном эффектом смещения терма, если в окрестности примесной молекулы не возникает состояний «прилипших» экситонов (см. § 3 гл. VI). При этом сечение можно оценить с помощью приведенных выше формул для сечения рассеяния экситона на изотопической примеси.

Заметим, что указанная ситуация имеет, например, место в случае нафталина с примесью антрацена. Для этой пары молекул величина  $\Delta$  (для нижайших возбужденных состояний) порядка  $1 \text{ эв}$ , тогда как матричные элементы межмолекулярного взаимодействия порядка сотых электрон-вольта. В этом случае для оценки сечения рассеяния на примеси можно использовать формулу (4,13), если только в этих кристаллах состояния «прилипших» к примеси экситонов не образуются.

Перейдем теперь к обсуждению вопроса о рассеянии экситонов на важнейших дефектах кристаллической структуры, какими в молекулярных кристаллах являются вакансии, переориентированные молекулы и, вероятно, дислокации. Если не принимать во внимание деформацию решетки в окрестности дефекта, сечение рассеяния экситона на вакансии примерно равно сечению рассеяния экситона на изотопическом дефекте, которому отвечает величина  $\xi \gg 1$ . В этом случае для оценки сечения рассеяния экситона на вакансии можно использовать формулу (4,13).

В кристаллах с плотной упаковкой, какими являются, например, такие кристаллы, как бензол, антрацен, нафталин и т. д., внедренные молекулы энергетически крайне невыгодны. По этой причине концентрация такого рода дефектов в упомянутых молекулярных кристаллах ничтожно мала и роль их при рассмотрении диффузии экситонов можно игнорировать. Однако в некоторых кристаллах, даже обладающих плотной упаковкой, с повышением температуры может стать возможным (см. также [15, 18]) образование дефектов структуры, отвечающих изменению формы или ориентации отдельных молекул в кристаллической решетке. Каждая такая переориентация молекулы в кристалле связана с преодолением некоторого потенциального барьера. Величина этого барьера определяется, очевидно, структурой молекулы и структурой элементарной ячейки кристалла, так что, в принципе, возможны всякие ситуации: от практически полного отсутствия переориентаций вплоть до почти свободного вращения. Не останавливаясь здесь на обсуждении роли факторов (таких, например, как наличие осей симметрии, малые значения момента

инерции вращения вокруг этих осей и т. д.), которые содействуют уменьшению потенциальных барьеров, препятствующих переориентациям, заметим лишь, что концентрацию такого рода переориентированных дефектов можно оценить по формуле

$$c = Ne^{-Q/kT}, \quad (4,17)$$

где  $Q$  — энергия активации, отвечающая переориентации,  $N$  — число всех молекул в единице объема. Если  $\sigma$  — сечение рассеяния экситона на таком дефекте, то соответствующая длина рассеяния

$$l = \frac{1}{\sigma c} = \frac{1}{\sigma N} e^{Q/kT}, \quad (4,18)$$

т. е. с ростом температуры падает экспоненциально. В тех кристаллах, где при достаточно высоких температурах рассеяние на переориентированных молекулах является основным механизмом рассеяния экситона, коэффициент диффузии свободного экситона будет зависеть от температуры экспоненциально:

$$\mathcal{D} = \mathcal{D}_0 e^{Q/kT}, \quad (4,19)$$

где

$$\mathcal{D}_0 = \frac{\bar{v}}{\sigma N}$$

— величина, зависящая от температуры значительно слабее, чем экспонента.

Наличие переориентированных молекул, вероятно, можно обнаружить не только путем изучения диффузии экситона, но также при исследовании физических свойств кристалла, которые чувствительны к рассеянию тех или иных волн на дефектах кристаллической структуры. С этой точки зрения интересны исследования уширения линий комбинационного рассеяния, теплопроводности, электропроводности, внутреннего трения и других свойств кристаллов, достаточно чувствительных к дефектам структуры кристаллической решетки.

В настоящее время пока еще нет каких-либо экспериментов, которые бы позволили сделать вывод о существенном влиянии дислокаций на кинетику экситонов в молекулярных кристаллах. В то же время ясно, что, как и в теории теплопроводности, при достаточно низких температурах рассеяние экситонов на дислокациях, как, впрочем, и на границах зерен, может, вообще говоря, оказаться существенным. Нам не известны также какие-либо расчеты сечения рассеяния экситонов в молекулярных кристаллах на дислокациях. Что же касается рассеяния экситона на границах зерен, то в той области температур, где это рассеяние существенно, длина свободного пробега экситона равна примерно размеру зерна. В этом случае для

коэффициента диффузии имеет место соотношение

$$\mathcal{D} = \frac{1}{3} \bar{l} \bar{v} \simeq KL \sqrt{T}, \quad (4,20)$$

где  $K$  — некоторый коэффициент, не зависящий от температуры и размеров зерна,  $L$  — размер зерна,  $T$  — температура.

Соотношение (4,20) является аналогом закона Казимира в теории теплопроводности. Из этого соотношения следует, что если при уменьшении температуры рассеяние экситонов на границах зерен становится существенным, то возрастание коэффициента диффузии экситона, обусловленное рассеянием на фононах (например, как  $\mathcal{D} \sim 1/\sqrt{T}$ , см. § 3), должно смениться его убыванием согласно закону  $\mathcal{D} \sim \sqrt{T}$ , причем коэффициент пропорциональности должен быть прямо пропорционален размеру зерна.

### § 5. Захват экситонов в молекулярном кристалле примесными молекулами

Как указывалось в § 1 этой главы, во многих молекулярных кристаллах имеет место перенос энергии электронного возбуждения от основного вещества к примеси. Если речь идет об экситонном механизме переноса энергии, то процесс этот, очевидно, можно условно разделить на две основные стадии. Первая из них отвечает диффузии экситона к примеси\*), тогда как вторая — захвату экситона примесью. Роль различных механизмов рассеяния экситона при его диффузии уже обсуждалась в предыдущих трех параграфах. Поэтому здесь будут изложены результаты расчетов вероятности захвата экситона примесью.

#### *Захват локализованного экситона примесью*

Расчет вероятности захвата локализованного экситона весьма подобен расчету его подвижности, изложенному в § 2. Действительно, если, например, примесная молекула расположена в узле  $\mathbf{n}$ , а локализованный экситон, отвечающий  $f$ -му молекулярному терму, в узле  $\mathbf{n}'$ , то захват этого экситона примесью означает процесс, в результате которого исчезает в узле  $\mathbf{n}'$  экситон, а примесная молекула переходит в свое возбужденное состояние  $f'$ . Вероятность этого процесса можно определить по формуле (2,1), если только под оператором  $\hat{H}$  понимать оператор взаимодействия примеси с молекулами кристалла\*\*).

\*) Первая стадия отсутствует при больших концентрациях примеси. О соответствующих количественных критериях см. § 6.

\*\*) Если, как и в § 2, не принимать во внимание вклад в вероятность захвата, возникающий за счет оператора неадиабатичности.



Кроме того, изменяется соотношение (2,3), выражающее закон сохранения энергии при переходе. Действительно, в этом случае

$$E_{nN} - E_{n'N'} = \Delta_{nn'} + \sum_{\kappa} \hbar\omega_{\kappa} (N_{\kappa} - N'_{\kappa}), \quad (5,1)$$

где

$$\Delta_{nn'} = E_{n0} - E_{n'0}.$$

Если разность между энергиями электронного возбуждения в экситоне и примеси велика по сравнению с разностью энергий деформации решетки, возникающих при возбуждении экситона и примеси, энергия  $\Delta_{nn'}$  оказывается примерно равной разности молекулярных термов:

$$\Delta_{nn'} = \varepsilon_{f'} - \varepsilon_f. \quad (5,2)$$

В противном случае учет энергии деформации в некоторых случаях может существенно уменьшить величину  $\Delta_{nn'}$  по сравнению со значением (5,2). Поскольку  $\Delta_{nn'}$  — это как раз та энергия, которая при безизлучательном переходе  $n' \rightarrow n$  превращается в энергию фононов, ее уменьшение способствует увеличению вероятности захвата экситона примесью [см. также формулу (5,3)].

Используя соотношение (5,1), аналогично тому как это было сделано в § 2, находим, что вероятность захвата экситона, находящегося в узле  $n'$ , примесной молекулой, находящейся в узле  $n$ , определяется соотношением [6] \*)

$$W(n', n) = \frac{1}{\hbar} |V_{nn'}|^2 \left(\frac{\pi}{B}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{(\Delta_{nn'} + A_1)^2}{4B}\right\}. \quad (5,3)$$

Таким образом, как и коэффициент диффузии (2,14), вероятность захвата локализованного экситона с ростом температуры возрастает экспоненциально, а с ростом  $|n - n'|$  убывает не медленнее, чем  $|n - n'|^{-6}$ .

Для численной оценки вероятности (5,3) заметим, что величина  $2\sqrt{B}$  равна приблизительно сумме полуширин полос поглощения в примесной молекуле (переход  $0 \rightarrow f'$ ) и в основном веществе (переход  $0 \rightarrow f$  с образованием локализованного экситона) (см. гл. IV). Поэтому, если, например,  $2\sqrt{B} \simeq 0,15$  эв,  $|\Delta_{nn'} + A_1| \simeq 0,5$  эв,  $|V_{nn'}| \simeq 0,15$  эв,  $|n - n'| = a$  (где  $a$  — постоянная решетки), то вероятность захвата  $W(n, n+a) \simeq 10^{10}$  сек $^{-1}$ ; если же  $2\sqrt{B} \simeq 0,10$  эв, то  $W(n, n+a) \simeq 10^3$  сек $^{-1}$ , и т. д. Этими численными оценками мы хотели лишь показать, что в зависимости от входящих в выражение

\*) В соотношении (5,3), как и в § 2, не принято во внимание несущественное здесь изменение частот решетки, возникающее при электронных переходах. Этот эффект можно учесть таким же способом, как это было сделано, например, в работе Давыдова [19].

(5,3) параметров вероятность захвата может изменяться в очень широких пределах.

Захват локализованного экситона примесью практически отсутствует, если выполняется неравенство

$$\tau W(\mathbf{n}, \mathbf{n} + \mathbf{a}) \ll 1, \quad (5,4)$$

где  $\tau$  — время жизни локализованного экситона. Если же выполняется обратное неравенство, то захват может происходить и на расстояниях, превышающих постоянную решетки. Так, если  $W(\mathbf{n}, \mathbf{n} + \mathbf{a}) \simeq 10^{12} \text{ сек}^{-1}$  и  $\tau \simeq 10^{-8} \text{ сек}$ , то захват, обусловленный диполь-дипольным взаимодействием, может происходить даже на расстояниях порядка  $[W(\mathbf{n}, \mathbf{n} + \mathbf{a}) \tau]^{1/6} \simeq 10$  постоянных решетки.

Для приближенного описания захвата диффундирующих локализованных экситонов можно ввести сферу радиуса  $R$  с центром, помещенным в примесной молекуле, и считать, что экситон захватывается примесью, если только его расстояние до примеси меньше радиуса  $R$ . Приближенно величину  $R$ , выраженную в длинах постоянной решетки, можно оценить, используя соотношение

$$R = [W(\mathbf{n}, \mathbf{n} + \mathbf{a}) \tau]^{1/6} a, \quad (5,5)$$

так что сечение захвата

$$\sigma = 4\pi R^2. \quad (5,6)$$

Применяя соотношение (5,3), следует иметь в виду, что оно фактически является частным случаем более общей и широко известной формулы Ферстера, определяющей вероятность переноса энергии электронного возбуждения от одной молекулы к другой [20, 21]. Эта формула наряду с множителем  $|V_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}|^2$  содержит также интеграл перекрытия спектра люминесценции молекулы  $\mathbf{n}'$  (донора) со спектром поглощения молекулы  $\mathbf{n}$  (акцептора) и, если основным является диполь-дипольное взаимодействие, имеет вид\*)

$$W(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = \frac{9c^4 \Phi^2}{8\pi |\mathbf{n} - \mathbf{n}'|^6 n^4 \tau_1} \left( \frac{|\mathbf{E}|}{n |\mathbf{E}_0|} \right)^2 \int \frac{\alpha_2(\omega) F_1(\omega)}{\omega^4} d\omega. \quad (5,7)$$

Здесь

$$\Phi(\theta_1, \theta_2, \varphi) = 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi$$

— множитель, зависящий от углов  $\theta_1$  и  $\theta_2$ , составляемых осями диполей с направлением  $\mathbf{n} - \mathbf{n}'$ , и от разности  $\varphi$  азимутальных углов диполей; среднее значение  $\overline{\Phi^2} = 2/3$ ;  $\tau_1$  — среднее время жизни возбужденного состояния молекулы  $\mathbf{n}$ ;  $F_1(\omega)$  — ее нормированный

\*) Аналог этой формулы в случае триплетных возбуждений см. в [85].

энергетический спектр излучения,

$$\int F_1(\omega) d\omega = 1;$$

$\alpha_2(\omega)$  — спектр поглощения молекулы  $\mathbf{n}'$  (молекулярный показатель поглощения, т. е. показатель поглощения, отнесенный к одной молекуле);  $\frac{|E|}{|E_0|}$  — отношение напряженностей электрического поля в вакууме и среде. В работе [21] это отношение принято равным  $n$  — коэффициенту преломления света в среде на частоте молекулярных переходов; зависимость  $n$  от  $\omega$  в (5,7) не принимается во внимание. Ниже будет показано, что в (5,7) не принято во внимание внутреннее поле. Отметим также, что в том случае, когда  $|\mathbf{n} - \mathbf{n}'|$  порядка одной-двух постоянных решетки, взаимодействие молекул  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{n}'$  не может быть описано в рамках макротeorии. В этом случае необходимо более точное рассмотрение (см. ниже, а также [90]).

Формула (5,7) явно не содержит постоянную Планка. Поэтому возможна и классическая интерпретация этой формулы [22].

Отметим, что характерной особенностью формулы (5,7) является то, что в нее входят величины, которые могут быть измерены в независимых опытах. Так, величину  $\tau_1$  можно измерить по затуханию люминесценции. Спектры поглощения и испускания также могут быть измерены особо. Поэтому формула (5,7) позволяет вычислить вероятность захвата локализованного экситона на основе использования указанных выше экспериментальных данных (см. работу Галанина и Чижиковой [23]).

Если в приближении сильного электрон-фононного взаимодействия определить спектр поглощения примесной молекулы в растворе, а для спектра люминесценции локализованного экситона использовать результаты § 4 гл. IV, то, как это можно показать, формула (5,7) при подстановке в нее этих спектров принимает вид (5,3). Соотношение (5,7), однако, имеет более общий характер, чем (5,3), в том смысле, что оно может быть также использовано для оценки вероятности миграции энергии электронов между примесными молекулами в растворах (при малых концентрациях примеси). В то же время следует иметь в виду, что оценка вероятности переноса возбуждения между молекулами основного вещества в кристалле, даже если в этом веществе реализуется случай локализованных экситонов, с помощью соотношения (5,7), не пригодного при  $|\mathbf{n} - \mathbf{n}'| \sim a$ , проведена быть не может.

В заключение сделаем, в связи с соотношением (5,7), еще одно замечание. Если в (5,7) положить  $E/E_0 = n$ , то величина  $W$  [см. (5,7)] оказывается обратно пропорциональной квадрату  $\epsilon = n^2$ , где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды на частоте молекулярного перехода. Этот результат может считаться очевидным, поскольку

он лишь означает, что в (5,7) учтено ослабление (в  $\epsilon$  раз) кулоновского взаимодействия в среде между молекулами примеси. Поскольку, однако, учет поляризации среды означает не что иное, как учет взаимодействия, обусловленного обменом всеми виртуальными дипольными возбуждениями, возможными в данном кристалле, в (5,7) оказывается, таким образом, учтенным и механизм переноса, обусловленный обменом виртуальными экситонами. Однако в (5,7) роль виртуальных экситонов оказывается учтенной не полностью. Последнее связано с тем, что при выводе (5,7) совершенно не была учтена пространственная дисперсия среды, т. е. зависимость величины  $\epsilon$  от волнового вектора  $\mathbf{k}$ , а также отличие действующего на молекулы электрического поля от макроскопического.

В среде с пространственной дисперсией напряженность электрического поля, создаваемого дипольным моментом  $\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 e^{i\omega t}$ , расположенным в начале координат  $\mathbf{r} = 0$ , определяется соотношением

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2\pi^2} \int \frac{\mathbf{k}(\mathbf{kp})}{\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) k_i k_j} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{k}, \quad (5,7a)$$

где  $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  — тензор диэлектрической проницаемости среды. Если пренебречь пространственной дисперсией, т. е. положить  $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \epsilon_{ij}(\omega, 0)$ , то в области частот, где главные значения тензора  $\epsilon_{ij}(\omega, 0)$  положительны (т. е. в области прозрачности кристалла),

$$E_i(\mathbf{r}) = p_j \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \frac{1}{\sqrt{\epsilon_{\alpha\beta}^{-1} x_\alpha x_\beta}} (\text{Det } \epsilon_{\alpha\beta}^{-1})^{1/2}, \quad (5,7б)$$

так что для изотропной среды, где  $\epsilon_{\alpha\beta}(\omega, 0) = \epsilon(\omega) \delta_{\alpha\beta}$ , получаем

$$E_i(r) = \frac{p_j}{\epsilon(\omega)} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \frac{1}{r} = -\frac{p_i - 3(\mathbf{pr}) r_i / r^2}{\epsilon(\omega) r^3},$$

т. е. как раз то выражение для напряженности электрического поля, которое было использовано при получении соотношения (5,7). Если величина  $r$  велика по сравнению с постоянной решетки (т. е.  $r \gg a$ ), то основной вклад в интеграл (5,7a) вносят малые  $\mathbf{k}$ . Поэтому пространственную дисперсию в этом случае можно учесть, положив для изотропной среды в (5,7a)  $\epsilon_{ij}(\omega, 0) k_i k_j \simeq k^2 [\epsilon(\omega) - ak^2]$ , где  $a$  — некоторая константа, зависящая только от  $\omega$ . В этом приближении вместо (5,7a) получаем:

$$E_i(\mathbf{r}) = p_m \frac{\partial^2}{\partial x_l \partial x_m} \frac{1}{i\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{(\epsilon - ak^2)} \frac{d\mathbf{k}}{kr},$$

или

$$E_i(\mathbf{r}) = p_m \frac{\partial^2}{\partial x_l \partial x_m} \frac{1}{r\epsilon(\omega)} (1 - e^{ik_0 r}), \quad (5,7в)$$

где  $k_0 = k_0' + ik_0''$  — корень уравнения  $\epsilon(\omega) - \alpha k^2 = 0$ , который лежит в верхней полуплоскости комплексных значений  $k$ . Ясно, что (5,7в) при  $r \gg a$  существенно отличается от (5,7б) лишь в том случае, если величина  $k_0''$ , зависящая от  $\omega$ , достаточно мала.

При  $\alpha < 0$  и так как, по предположению,  $\epsilon(\omega) > 0$ ,  $k_0' = 0$ , тогда как  $k_0'' = (\epsilon/\alpha)^{1/2}$ . Таким образом, величина  $k_0''$  может быть малой лишь в том случае, если частота  $\omega$  близка к частоте продольного экситона  $\omega_{\parallel}$  ( $\omega < \omega_{\parallel}$ ), для которой  $\epsilon(\omega_{\parallel}) = 0$ . Соотношение (5,7в) переходит в (5,7б) при  $r \gg \frac{1}{k_0''}$ . Следовательно, учет пространственной дисперсии среды может быть существенным только при  $r \leq \frac{1}{k_0''}$ .

Аналогичные расчеты могут быть проведены и в общем случае анизотропной среды. Для анизотропной среды роль пространственной дисперсии в указанном выше смысле также может оказаться существенной, если только частота  $\omega$  оказывается в окрестности зоны непоперечных кулоновских экситонов, для которых (см. соотношение (4,22) гл. III)  $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) k_i k_j = 0$ . Это заключение непосредственно следует из (5,7а) и вряд ли требует дополнительных пояснений.

Микроскопические расчеты переноса энергии между примесными молекулами в кристалле, обусловленного обменом виртуальными экситонами с  $\mathbf{k} \neq 0$ , что, как было выше показано, фактически означает учет пространственной дисперсии тензора  $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  в (5,7а), были выполнены Хакеном [88], а затем для одномерных структур автором [89]. Мы не будем останавливаться здесь на деталях этих расчетов, поскольку в области прозрачности роль пространственной дисперсии в большинстве случаев мала, а лишь покажем, что выражение (5,7) неточно в кристаллах даже при неучете пространственной дисперсии. Рассмотрим, ради простоты, молекулярный кристалл с одной молекулой в элементарной ячейке. Допустим, что в узлах решетки  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  расположены примесные молекулы, замещающие в этих узлах молекулы основного вещества. Примем во внимание только диполь-дипольное взаимодействие между молекулами и ради простоты будем считать, что молекулы основного вещества в области дипольных переходов изотропны. В этом случае возбужденные состояния молекул основного вещества  $f$ , которым отвечают отличные от нуля силы осциллятора, трижды вырождены ( $\alpha = 1, 2, 3$ ), а отвечающие им матричные элементы дипольного момента  $\mathbf{p}^{0, \alpha f}$  равны по величине и образуют тройку взаимно-ортogonalных векторов. Если  $M_{\mathbf{n}'\mathbf{n}''}^{f'f''}$  (см. § 4 гл. II) — матричный элемент переноса возбуждения от молекулы  $\mathbf{n}'$  к молекуле  $\mathbf{n}''$ , то при учете взаимодействия, обусловленного обменом виртуальными возбуждениями, матричный элемент эффективного взаимодействия между

примесными молекулами, определяющий перенос возбуждения от одной примесной молекулы к другой, в первом приближении может быть записан в следующем виде:

$$M_{\text{эф}} = M_{\text{nm}}^{1,2} + \sum_{a, f, s \neq n, m} \frac{2E_f M_{\text{ns}}^{1,af} M_{\text{sm}}^{af,2}}{E_1^2 - E_f^2},$$

где  $E_1$  — энергия примесной молекулы в состоянии 1,  $E_f$  — энергия молекулы основного вещества в состоянии  $f$  (\*). Поскольку

$$M_{\text{эф}} = M_{\text{nm}}^{1,2} + \sum_{\substack{a, f, s_1 \neq n \\ s_2 \neq m}} \frac{2E_f M_{\text{ns}_1}^{1,af} M_{\text{s}_2 m}^{af,2}}{E_1^2 - E_f^2} \delta_{s_1 s_2}, \quad \delta_{s_1 s_2} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2)},$$

выражение для  $M_{\text{эф}}$  можно представить также в следующем виде:

$$M_{\text{эф}} = M_{\text{nm}}^{1,2} + \frac{1}{N} \sum_{a, f, \mathbf{k}} \frac{2E_f L^{1,af}(\mathbf{k}) L^{af,2}(\mathbf{k})}{E_1^2 - E_f^2} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{n} - \mathbf{m})}, \quad (5,7\text{г})$$

где

$$L^{1,af}(\mathbf{k}) = \sum_{s \neq n} M_{\text{ns}}^{1,af} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{n})}.$$

По аналогии с соотношениями (2,16) — (2,18) главы I

$$L^{1,af}(\mathbf{k}) = -\frac{4\pi}{v} \frac{(\mathbf{k}p^{1,0})(p^{af,0}\mathbf{k})}{k^2} + Q_{ij}(\mathbf{k}) p_i^{1,0} p_j^{af,0},$$

где  $v$  — объем элементарной ячейки, а  $Q_{ij}$  — матрица внутреннего поля (см. § 2 гл. I). Если в выражении для  $L$  отбросить слагаемое, пропорциональное матрице  $Q$ , то величина  $M_{\text{эф}}$  сводится к выражению  $\frac{1}{\epsilon} M_{\text{nm}}^{1,2}$ , где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды на частоте  $E_1/\hbar$ . Действительно, в этом случае

$$M_{\text{эф}} = M_{\text{nm}}^{1,2} + \frac{1}{N} \sum_{a, f, \mathbf{k}} \left( \frac{4\pi}{v} \right)^2 \frac{2E_f e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{n} - \mathbf{m})}}{E_1^2 - E_f^2} \cdot \frac{(\mathbf{k}p^{1,0})(\mathbf{k}p^{2,0})(\mathbf{k}p^{af,0})^2}{k^4}.$$

\*) При получении этого выражения следует учесть в качестве виртуальных состояний такие, в которых возбуждена одна молекула основного вещества, а примесные находятся в основном состоянии, либо обе возбуждены. Кроме того, следует учесть, что энергия начального состояния равна энергии конечного. Поскольку при записи выражения для  $M_{\text{эф}}$  использовано лишь первое приближение, излагаемый ниже расчет оправдан, если  $\epsilon - 1 \ll 1$ , где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость. Общее рассмотрение см. в [90].

Поскольку

$$\sum_{\alpha} (\mathbf{k} p^{\alpha f, 0})^2 = k^2 |\mathbf{p}^{\alpha f, 0}|^2,$$

$$M_{nm}^{1,2} = \frac{4\pi}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{(\mathbf{k} p^{1,0})(\mathbf{k} p^{2,0})}{k^2} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{n}-\mathbf{m})},$$

находим, что

$$M_{\text{эф}} = M_{nm}^{1,2} \left( 1 + \sum_f \frac{8\pi\omega_f |p^{0f}|^2 / v\hbar}{\omega_1^2 - \omega_f^2} \right) \equiv \frac{1}{\varepsilon(\omega_1)} M_{nm}^{1,2},$$

где

$$\frac{1}{\varepsilon(\omega)} = 1 + \sum_f \frac{8\pi\omega_f |p^{0f}|^2 / v\hbar}{\omega_1^2 - \omega_f^2};$$

$\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость кристалла в области таких частот  $\omega$ , для которых значение энергии  $\hbar|\omega - \omega_f|$  при любых  $f$  велико по сравнению с энергией межмолекулярного взаимодействия (только в этом случае при вычислении  $M_{\text{эф}}$  в качестве виртуальных возбуждений кристалла можно рассматривать не экситоны, а возбуждения отдельных молекул).

Поскольку при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  величина  $Q_{ij}$  стремится к конечному пределу (например, в кубических кристаллах  $Q_{ij}(0) = \frac{4\pi}{3v} \delta_{ij}$ ), учет матрицы внутреннего поля может быть существенным даже при больших  $|\mathbf{n} - \mathbf{m}|$ , при которых в (5,7) основной вклад вносят малые  $\mathbf{k}$ . Более полный анализ возникающих здесь возможностей см. в работе [90]. Там же обсуждаются особенности переноса и в том случае, когда примесные молекулы внедрены в решетку.

Выше предполагалось, что прямое взаимодействие между примесями имеет диполь-дипольный характер. В том случае, когда перенос энергии между молекулами примеси обусловлен обменным взаимодействием, на больших расстояниях может оказаться актуальным механизм виртуальных экситонов с  $\mathbf{k} \neq 0$ , а также перенос, обусловленный обменом виртуальными фононами (и в частности акустическими). Расчеты вероятности переноса, обусловленной обменом акустическими фононами, проведены в работах [27].

### *Захват свободного экситона мелкой ловушкой*

Формула (5,7) становится совершенно неприменимой в том случае, если перенос энергии от основного вещества к примеси осуществляется не локализованными, а свободными экситонами. В этом случае в начальном состоянии энергия электронного возбуждения принадлежит не одной молекуле кристалла, а охватывает целую область кристалла, тогда как конечное состояние отвечает по-прежнему возбуждению примесной молекулы-ловушки для экситона.

Под глубиной ловушки  $\Delta$  будем понимать разность между энергией, отвечающей минимуму экситонной зоны, и энергией возбуждения электронов в примесной молекуле.

Если глубина ловушки  $\Delta$  мала по сравнению с  $k_0\Theta \equiv \hbar\omega_D$ , где  $\Theta$  — дебаевская температура, то для захвата экситона примесью достаточно участия одного акустического фонона. В этом случае рассматриваемый процесс идет с заметной вероятностью даже в приближении слабого электрон-фононного взаимодействия. Наоборот, если глубина ловушки  $\Delta$  велика по сравнению с энергией  $k_0\Theta$ , то захват экситона примесью является многофононным процессом. Вероятность этого процесса становится значительной лишь в том случае, если при захвате экситона происходит существенное смещение равновесных положений молекул.

Расчет вероятности захвата свободных экситонов в молекулярных кристаллах мелкими ловушками в приближении слабого экситон-фононного взаимодействия выполнен Дубовским и Конобеевым [24]. В этой работе в первом приближении теории возмущений вычислена вероятность захвата экситона с энергией  $E(\mathbf{k})$  на локальный уровень, обусловленный наличием примеси, причем в качестве возмущения использовался оператор экситон-фононного взаимодействия  $\hat{H}_{eL}$ . Отметим, что недостаточное знание констант экситон-фононного взаимодействия и формы экситонных зон делает количественные оценки сечения захвата затруднительными. Поэтому всякого рода качественные характеристики сечения захвата, например его температурная зависимость, в основном представляют интерес, ибо уже сейчас могут быть сравнены с экспериментом. В нижеследующем изложении основное внимание уделяется изучению именно качественных особенностей формулы для сечения захвата.

При наличии локальных возбужденных состояний электронов оператор  $\hat{H}_{eL}$  наряду с выражением (7,3) гл. II содержит также слагаемое  $\hat{H}'_{eL}$ , отвечающее превращению экситонного состояния в локальное возбужденное состояние с испусканием акустического фонона. Это слагаемое имеет вид

$$\hat{H}'_{eL} = \frac{1}{N} \sum_{s, \mathbf{q}, \mathbf{k}} F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q}, l) B_l^+ B(\mathbf{k}) (b_{\mathbf{q}s} + b_{\mathbf{q}s}^+), \quad (5,8)$$

где  $B_l^+$  — оператор рождения локального возбужденного состояния  $l$ ,  $B(\mathbf{k})$  — оператор уничтожения экситона,  $b_{\mathbf{q}s}$  и  $b_{\mathbf{q}s}^+$  — операторы уничтожения и рождения фонона  $\mathbf{q}s$ . Следовательно, вероятность захвата экситона с энергией  $E(\mathbf{k})$  на локальный уровень  $E_l$  определяется

\*) Ниже принимается во внимание только одна нижайшая экситонная зона. Поэтому индекс зоны  $\mu$  для соответствующих величин опускаем.



соотношением

$$W(\mathbf{k}, l) = \frac{2\pi}{\hbar N^2} \sum_{\mathbf{sq}} |F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q}, l)|^2 (1 + N_{sq}) \delta[E(\mathbf{k}) - E_l - \hbar\omega_s(\mathbf{q})]. \quad (5,9)$$

Поскольку ловушка предполагается мелкой, то при температурах, меньших дебаевской ( $T \ll \Theta$ ), для большинства экситонов разность энергий

$$E(\mathbf{k}) - E_l \ll k_0 \Theta. \quad (5,10)$$

При выполнении неравенства (5,10) в сумму (5,9) основной вклад вносят длинноволновые акустические фононы, для которых  $qa \ll 1$ .

В пределе бесконечно больших длин волн акустических колебаний экситон-фононное взаимодействие должно обращаться в нуль, поскольку эти колебания не изменяют расстояний между молекулами и их взаимной ориентации. Поэтому, в чем легко убедиться на примере конкретных моделей, для длинноволновых акустических фононов

$$|F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q}, l)|^2 \simeq \left| F_s^{(1)}\left(\mathbf{k}, \frac{\mathbf{q}}{q}\right) \right|^2 q. \quad (5,11)$$

Поскольку температура  $T \ll \Theta$ , для большинства экситонов величину  $\mathbf{k}$  в (5,11) можно заменить значением  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ , где  $\mathbf{k}_0$  отвечает минимуму экситонной зоны. Если, кроме того, пренебречь зависимостью величин  $F_s^{(1)}$  и  $\omega_s(\mathbf{q})$  от поляризации фонона и направления вектора  $\mathbf{q}$ , то несложный расчет по формуле (5,9) приводит к следующему результату:

$$W(\mathbf{k}, l) = \frac{3 |F^{(1)}|^2 a^3}{\pi \hbar^2 v_0 N} \left(1 - e^{-\frac{\hbar q_0 v_0}{k_0 T}}\right)^{-1} q_0^3, \quad (5,12)$$

где  $v_0$  — скорость звука, а

$$q_0 = \frac{E(\mathbf{k}) - E_l}{\hbar v_0}.$$

Используя (5,12), находим, что сечение захвата экситона равно

$$\sigma_{\text{н}} = \frac{3 |F^{(1)}|^2 a^6}{\pi \hbar^2 v_0 \bar{v}} \left(1 - e^{-\frac{\hbar q_0 v_0}{k_0 T}}\right)^{-1} q_0^3, \quad (5,13)$$

где  $\bar{v}$  — средняя групповая скорость экситона. Для большинства экситонов

$$E(\mathbf{k}) - E_l \simeq \Delta + \frac{3}{2} k_0 T. \quad (5,14)$$

Следовательно, в случае низких температур, когда наряду с (5,10)

выполняется также условие

$$\Delta > \frac{3}{2} k_6 T, \quad (5,15)$$

сечение захвата

$$\sigma_n \simeq \frac{3 |F^{(1)}|^2 a^3}{\pi \hbar^2 v_0} \left( \frac{\Delta}{\hbar v_0} \right)^3 \left( \frac{m^*}{3k_6 T} \right)^{1/2}, \quad (5,16)$$

т. е. в соответствии с законом Бете (см., например, [25], § 140) сечение захвата возрастает с понижением температуры как  $T^{-1/2}$ . Существенно также то обстоятельство, что сечение  $\sigma_n$  оказывается пропорциональным кубу глубины ловушки. Если же

$$\Delta < \frac{3}{2} k_6 T, \quad (5,17)$$

то, как это следует из (5,13),

$$\sigma_n \simeq \frac{15 |F^{(1)}|^2 a^6}{4\pi \hbar^2 v_0} \left( \frac{m^*}{3k_6 T} \right)^{1/2} \left( \frac{3}{2} \frac{k_6 T}{\hbar v_0} \right)^3, \quad (5,18)$$

т. е. в этой области температур сечение захвата с ростом  $T$  растет как  $T^{3/2}$ . Таким образом, в некоторой области температур  $T \simeq \Delta/k_6$  сечение захвата экситона на мелкой ловушке обладает минимумом.

Вероятность захвата, отличаясь от сечения множителем  $\sqrt{T}$ , является монотонной функцией температуры. При  $k_6 T < \Delta$  эта величина практически не зависит от температуры, а затем с ростом  $T$  изменяется пропорционально  $T^3$ .

#### *Захват свободного экситона ловушкой, сопровождающийся большим смещением равновесных конфигураций*

Если глубина ловушки  $\Delta \gg k_6 \Theta$ , захват экситона является, как это уже подчеркивалось, многофононным безизлучательным переходом. Вероятность этого перехода может быть сравнительно большой лишь в таких кристаллах, где при захвате экситона происходит значительное смещение равновесных положений молекул, в результате чего уже в первом приближении становятся разрешенными многофононные переходы.

Расчет захвата свободного экситона глубокой ловушкой выполнен в работе автора [26]. Так же как и при расчете захвата локализованного экситона, использовалось адиабатическое приближение, однако вклад в вероятность захвата, обусловленный оператором неадиабатичности, не учитывался. В этом приближении захват свободного экситона обусловлен оператором взаимодействия молекулы примеси с остальными молекулами кристалла, так что вероятность захвата

определяется соотношением

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int \psi_1^*(r, R_0^{(1)}) \hat{H}_{п0} \psi_2(r, R_0^{(2)}) d\tau \right|^2 \times \\ \times \sum_{\dots N'_x \dots} \prod_x \left| \int \Phi_{N_x}(q_x - q_{x1}) \Phi_{N'_x}(q_x - q_{x2}) dq_x \right|^2 \times \\ \times \delta \left[ \Delta + \sum_x \hbar \omega_x (N_x - N'_x) \right]. \quad (5.19)$$

Здесь  $\psi_1(r, R_0^{(1)})$  — волновая функция электронов, отвечающая возбуждению примеси,  $R_0^{(1)}$  — соответствующие этому состоянию равновесные координаты ядер, определяющие положения и конфигурации молекул кристалла;  $\psi_2(r, R_0^{(2)})$  — волновая функция электронов кристалла при наличии экситона. Если  $\mathbf{k}$  — волновой вектор экситона, то на больших расстояниях от примеси функции  $\psi_2(r, R_0^{(1)})$  отвечает суперпозиция падающей волны  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}}$  и расходящихся волн [см., например, (4,5)]. Глубина ловушки

$$\Delta = E(\mathbf{k}) - E_l - \frac{\hbar}{2} \sum_x \omega_x (q_{x2}^2 - q_{x1}^2) \quad (5.20)$$

отличается от разности энергий электронной подсистемы при конфигурации  $R_0$  ( $R_0$  — равновесная конфигурация кристалла в основном состоянии) на величину энергии деформации решетки, которая имеет место при захвате экситона. Проводя расчет, аналогичный уже описанному в § 2, находим, что искомая вероятность

$$W = \frac{1}{\hbar} \left| \int \psi_1^*(r, R_0^{(1)}) \hat{H}_{п0} \psi_2(r, R_0^{(2)}) d\tau \right|^2 \left( \frac{\pi}{B} \right)^{1/2} \exp \left\{ - \frac{(\Delta - A_1)^2}{4B} \right\}, \quad (5.21)$$

где

$$B = \frac{1}{2} \sum_x \hbar^2 \omega_x^2 (q_{x1} - q_{x2})^2 (\bar{N}_x + 1), \quad (5.22)$$

$$A_1 = \frac{1}{2} \sum_x \hbar \omega_x (q_{x1} - q_{x2})^2. \quad (5.23)$$

Напомним (см. § 2), что этот расчет обоснован, если только, независимо от глубины ловушки, выполняется неравенство

$$B \gg \hbar^2 \omega_D^2, \quad (5.24)$$

где  $\omega_D$  — дебаевская частота. Величину  $B$  можно легко оценить, если учесть, что величины  $q_{x1}$  и  $q_{x2}$ , фигурирующие в (5.22) и (5.23), являются смещениями равновесных значений  $q_x$  относительно их значений в основном состоянии кристалла. Поэтому тот факт, что

в состоянии (2), как это предполагается в соответствии с постановкой задачи, реализуется свободный экситон, означает, что величины  $q_{x2}$  относительно малы. Если же этими величинами пренебречь по сравнению с  $q_{x1}$ , то выражение (5,22) становится равным квадрату полуширины линии примесного поглощения, деленному на  $4 \ln 2$  (см. § 4 гл. IV). Следовательно, по ширине линий примесного поглощения можно судить о применимости того или иного метода расчета сечения захвата экситона. Именно, если ширина линии примесного поглощения меньше или порядка  $k_0\Theta = \hbar\omega_D$ , то захват на глубокие ловушки ( $\Delta \gg \sqrt{B}$ ) крайне маловероятен, тогда как захват на мелкие ловушки ( $\Delta \leq k_0\Theta$ ) возможен (см. выше расчет сечения захвата экситона мелкими ловушками). Если же ширина линии примесного поглощения превышает величину  $k_0\Theta$ , то вероятность захвата можно найти по формуле (5,21).

Если ограничиться диполь-дипольным взаимодействием в операторе  $\hat{H}_{n0}$ , матричный элемент в (5,21) можно найти в борновском приближении. Действительно, резонансное взаимодействие между молекулой примеси и молекулой  $\mathbf{n}$  кристалла на больших расстояниях от примеси всегда удовлетворяет условию применимости борновского приближения (см., например, [25], § 130; ради простоты мы предполагаем, что в элементарной ячейке кристалла содержится одна молекула), ибо при больших  $|\mathbf{n}|$

$$\frac{|\mathbf{p}^{0f}| |\mathbf{p}^{0f'}|}{|\mathbf{n}|^3} \ll \frac{\hbar^2}{m^* |\mathbf{n}|^2}, \quad (5,25)$$

где  $\mathbf{p}^{0f}$  и  $\mathbf{p}^{0f'}$  — матричные элементы дипольного момента молекул кристалла и примеси, построенные на волновых функциях основного и возбужденных состояний молекул кристалла и примеси соответственно;  $m^*$  — эффективная масса экситона.

Если, однако, величины  $|\mathbf{p}^{0f}|$  и  $|\mathbf{p}^{0f'}|$  не аномально велики, условие (5,25) сохраняет силу и на расстоянии до ближайших соседей, т. е. при  $|\mathbf{n}| = a$ . В борновском приближении

$$\int \psi_1^* \hat{H}_{n0} \psi_2 d\tau = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n' e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} M_{n0}^{ff'}. \quad (5,26)$$

Если направления векторов  $\mathbf{p}^{0f}$  и  $\mathbf{p}^{0f'}$  совпадают, то

$$\left| \sum_n' e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} M_{n0}^{ff'} \right|^2 = \frac{F_1}{F} \varepsilon^2(\mathbf{k}), \quad (5,27)$$

где  $F_1$  — сила осциллятора перехода в примеси,  $F$  — в основном веществе, а  $\varepsilon(\mathbf{k})$  — зонная добавка к энергии экситона (см. гл. II). Если же векторы  $\mathbf{p}^{0f}$  и  $\mathbf{p}^{0f'}$  не коллинеарны, соотношение (5,27) справедливо с точностью до множителя порядка единицы и может быть использовано лишь для приближенных оценок.

Для большинства экситонов

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}_0) + \frac{3}{2} k_0 T,$$

где  $\mathbf{k}_0$  — точка зоны Бриллюэна, отвечающая минимуму энергии экситона в зоне. Поэтому для глубоких ловушек основная температурная зависимость вероятности захвата (5,21) обусловлена зависимостью  $B$  от температуры.

При температурах, определяемых неравенством

$$k_0 T \gg \hbar \omega_{\bar{x}},$$

где  $q_{\bar{x}}$  — нормальная координата, вносящая основной вклад в (5,22), величина  $B$  линейна с  $T$ :

$$B = k_0 T A_1.$$

Если же

$$k_0 T \ll \hbar \omega_{\bar{x}},$$

то

$$B = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{x}} \hbar^2 \omega_{\bar{x}}^2 (q_{\mathbf{x}1}^2 - q_{\mathbf{x}2}^2).$$

Для глубоких ловушек деформация решетки, возникающая при возбуждении молекулы примеси, имеет, как и возбуждение, локальный характер, т. е. вызывает в основном смещение равновесных значений нормальных координат, отвечающих малым длинам волн. Поэтому для таких ловушек энергия  $\hbar \omega_{\bar{x}}$  близка к  $k_0 \Theta$ .

Из сказанного следует, что вероятность захвата свободного экситона примесью при больших  $\Delta$  существенно изменяется лишь при достаточно высоких температурах,  $T \gtrsim \Theta$ . В этой области температур

$W \sim \exp \left\{ -\frac{Q}{k_0 T} \right\}$ , где  $Q = \frac{(\Delta - A_1)^2}{4A_1}$  — энергия активации.

В случае мелких ловушек, когда  $|\Delta - A_1|^2 \sim 4B$ , вероятность захвата определяется значением предэкспоненциального множителя, сильно зависящего от структуры экситонной зоны. По порядку величины этот множитель можно оценить, используя борновское приближение.

Сечение захвата получается, если величину (5,21) поделить на поток  $\bar{v}/Na^3$ , где  $\bar{v}$  — средняя групповая скорость экситона.

Вид формулы для сечения очевиден, и мы его здесь не приводим.

В заключение заметим, что если в кристаллах в окрестности примеси возникает как глубокая, так и мелкая ловушка, то захват экситона может идти в две стадии (эта возможность обсуждалась Кукушкиным [28]): сначала более вероятным может оказаться захват экситона мелкой ловушкой, а затем возникшее локальное состояние безизлучательно или же с испусканием фотона может перейти на уровень

глубокой ловушки. При низких температурах наличие мелкой ловушки весьма повышает вероятность захвата экситона, а при достаточно высоких концентрациях примеси сказывается также на длине свободного пробега экситона.

## § 6. Феноменологические уравнения диффузии экситонов

Как уже подчеркивалось выше, в течение своей жизни свободный экситон успевает совершить очень большое число столкновений с фононами. Это обстоятельство делает возможным количественное описание миграции свободных экситонов посредством использования уравнения диффузии, к которому сводится в этих условиях более общее уравнение Больцмана. Мы не будем здесь излагать вывод уравнения диффузии из уравнения Больцмана, поскольку этот вывод хорошо известен (см., например, [29]). Само же уравнение Больцмана применимо лишь в том случае, если длина свободного пробега экситона больше размеров волнового пакета [30]. По порядку величины размер волнового пакета экситона в условиях статистического равновесия с фононами

$$\delta x \sim \frac{1}{\delta k_x} \sim \frac{1}{\bar{\kappa}},$$

где  $\bar{\kappa}$  определяется соотношением (3,7). В то же время длина свободного пробега экситона, обусловленная, например, рассеянием на акустических фононах, для сферически симметричной экситонной зоны определяется соотношением (3,23). Поэтому при  $U_0 \sim |M_{01}|$

$$l\bar{\kappa} \simeq Mv_0^2 \sqrt{\frac{m^* a^2}{k_0 T \hbar^2}} \equiv \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2}, \quad (6,1)$$

где

$$T_0 = \frac{M^2 v_0^4 m^* a^2}{k_0 \hbar^2}. \quad (6,2)$$

Если  $m^* = m$ ,  $M = 3 \cdot 10^5 m$  (здесь  $m$  — масса электрона в пустоте),  $v_0 = 2 \cdot 10^5$  см/сек,  $a = 5 \cdot 10^{-8}$  см, то  $T_0 \simeq 10^6$  К, так что неравенство

$$l\bar{\kappa} \gg 1,$$

выражающее в данном случае условие применимости для свободных экситонов уравнения Больцмана, выполняется при всех актуальных температурах. Если же  $U_0 \sim 10|M_{01}|$ , то  $T_0 \simeq 100$  К. Поэтому в молекулярных кристаллах типа кристаллов нафталина, антрацена и т. д., для которых масса молекулы  $M \sim 10^5$  электронных масс и где энергия  $U_0$  велика,  $U_0 \simeq 10|M_{01}|$ , условие применимости уравнения Больцмана остается выполненным лишь в области достаточно низких температур  $T \leq 100$  К.

Выше обсуждался вопрос о применимости уравнения Больцмана для описания кинетики свободных экситонов. Что же касается локализованных экситонов, то для изучения их миграции можно использовать некоторые результаты, полученные при исследовании более общей проблемы случайных блужданий частицы по узлам кристаллической решетки [31].

Как уже подчеркивалось в § 2, локализованный экситон в большинстве случаев в результате скачка перемещается на одну постоянную решетку, причем, так как экситон на каждом узле сидит достаточно долго, абсолютная величина и направление каждого перемещения экситона независимы от всех предыдущих. В этих условиях для времен, значительно превышающих время пребывания экситона на одном узле, концентрация экситонов удовлетворяет уравнению диффузии (см. [31]), причем коэффициент диффузии определяется соотношением (2,13).

Принимая во внимание все сказанное, запишем уравнение диффузии для экситонов, не учитывая пока возможность лучистого переноса энергии.

Если  $c(\mathbf{r}, t)$  — концентрация экситонов в точке  $\mathbf{r}$  кристалла в момент времени  $t$  (речь идет о полном числе экситонов в единице объема, находящихся в условиях термодинамического равновесия фононами), то уравнение, определяющее изменение функции  $c(\mathbf{r}, t)$  в пространстве и времени, имеет следующий вид:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \mathcal{D} \Delta c - P c + I_0(t) k(\nu) e^{-k(\nu) x}, \quad (6,3)$$

где  $\mathcal{D}$  — коэффициент диффузии экситонов (анизотропией среды пренебрегаем),  $P$  — полная вероятность исчезновения экситона за единицу времени,  $k(\nu)$  — коэффициент экстинкции\*). Последнее слагаемое в правой части уравнения (6,3) определяет число экситонов, которые создаются за единицу времени в единице объема внешним излучением. При этом, ради простоты, предполагаем, что кристалл имеет вид плоскопараллельной пластины, ограниченной плоскостями  $x=0$  и  $x=d$ , и что свет частоты  $\nu$  падает перпендикулярно плоскости  $x=0$  из области  $x < 0$ .

Наличие в кристалле примеси, способной захватывать экситоны, сказывается на величине  $P$ , фигурирующей в (6,3), причем зависимость этой величины от подвижности экситонов и концентрации примеси  $n$  оказывается различной при разных соотношениях между длиной свободного пробега экситонов, радиусом захвата экситона

---

\*) По определению  $k(\nu) = \frac{2\omega}{c} \kappa(\omega)$ , где  $\omega = 2\pi\nu$ ,  $\kappa(\omega)$  — мнимая часть коэффициента преломления света, т. е. его коэффициент затухания.

примесью  $R$  и средним расстоянием между примесями. Рассмотрим этот вопрос более подробно\*).

Допустим прежде всего, что среднее расстояние  $L$  между примесными молекулами значительно больше длины свободного пробега экситона (для локализованного экситона под длиной свободного пробега будем условно понимать расстояние, равное длине постоянной решетки), т. е. что

$$L \equiv \left( \frac{4\pi n}{3} \right)^{-1/3} \gg l, \quad (6,4)$$

и, кроме того,

$$L > R. \quad (6,5)$$

В этом случае для нахождения величины  $P$  можно воспользоваться методом ячеек Вигнера — Зейтца. В соответствии с этим методом окружим каждую примесную молекулу (предполагая, что эти молекулы распределены равномерно) сферой радиуса  $L$ . Пренебрегая градиентами, определяющими изменение средней концентрации экситонов во всем образце по сравнению с градиентами концентрации экситонов внутри сферы радиуса  $L$ , положим на поверхности сферы

$$\left. \frac{dc}{dr} \right|_{r=L} = 0. \quad (6,6)$$

Что же касается поверхности сферы  $R$ , то на ней функция  $c(r)$  должна удовлетворять эффективному граничному условию

$$\frac{1}{\gamma l} = \frac{1}{c} \left. \frac{dc}{dr} \right|_R, \quad (6,7)$$

где  $\gamma$  — известная из кинетической теории реакторов функция отношения  $l/R$ . График этой функции приведен на рис. 22.

Для того чтобы найти величину  $P$ , фигурирующую в уравнении (6,3), воспользуемся искусственным приемом. Именно, допустим, что в области  $R < r < L$  некоторая функция  $\tilde{c}(r)$  удовлетворяет стационарному уравнению диффузии с единичным источником:

$$\mathcal{D} \Delta \tilde{c} - P_0 c + 1 = 0, \quad (6,8)$$

\*) Излагаемый ниже расчет вполне аналогичен используемому в теории ядерных реакторов расчету числа нейтронов, захватываемых их поглотителем [29].



где  $P_0$  — вероятность излучательной гибели экситона. Решая уравнение (6,8) при граничных условиях (6,6) и (6,7), можно определить среднее значение концентрации:

$$\bar{c} = \frac{3}{L^3} \int_R^L \tilde{c}(r) r^2 dr. \quad (6,9)$$

Уравнение (6,3) определяет изменение в кристалле концентрации экситонов, понимаемой в смысле средней вида (6,9), поскольку уравнение (6,3) не описывает изменение  $c(\mathbf{r})$  в окрестности отдельной примесной молекулы. Поэтому величина  $P$ , фигурирующая в (6,3), определяется соотношением

$$P = \frac{1}{\bar{c}}, \quad (6,10)$$

которое выражает условие равенства числа исчезнувших экситонов  $P\bar{c}$  величине источника.

Ниже приведем решение уравнения (6,8), предполагая, что длина диффузионного смещения экситона, т. е. величина  $\sqrt{\mathcal{D}/P_0}$ , значительно больше среднего расстояния между примесями. В этом случае член  $-P_0\tilde{c}$  в (6,8) можно опустить, так что (6,10) в этом предельном случае следует записать в виде

$$P - P_0 = \frac{1}{\bar{c}}. \quad (6,11)$$

При  $P_0 = 0$  общее решение уравнения (6,8) имеет вид

$$c(r) = -\frac{r^2}{6\mathcal{D}} + \frac{A_1}{r} + A_2, \quad (6,12)$$

где  $A_1$ ,  $A_2$  — неопределенные коэффициенты. Подставляя (6,12) в (6,6) и (6,7), находим

$$A_1 = -\frac{L^3}{3\mathcal{D}}, \quad A_2 = \frac{1}{3\mathcal{D}} \left\{ \frac{L^3}{R^2} (R + \gamma l) + R \left( \frac{R}{2} - \gamma l \right) \right\}. \quad (6,13)$$

Следовательно,

$$\bar{c} = \frac{L^3}{3\mathcal{D}} \frac{1 + \gamma \frac{l}{R}}{R} - \frac{3L^2}{5\mathcal{D}} + \frac{R^2}{3\mathcal{D}} \left( 1 - 2\gamma \frac{l}{R} \right) - \frac{L^3 R^5}{3\mathcal{D}} \left( \frac{1}{5} - \gamma \frac{l}{R} \right).$$

Если  $R/L \ll 1$ , то с точностью до слагаемых порядка  $R/L$

$$P - P_0 = \frac{1}{\bar{c}} \simeq \frac{4\pi \mathcal{D} R n}{1 + \gamma \frac{l}{R}} \left[ 1 + \frac{9R \left( \frac{4\pi n}{3} \right)^{1/3}}{5 \left( 1 + \gamma \frac{l}{R} \right)^2} + \dots \right]. \quad (6,14)$$

Нелинейная зависимость  $P - P_0$  от  $n$  может проявиться при  $n > n_0$ , где  $n_0 = 3/4\pi R^3$ . Если  $R \simeq 50 \text{ \AA}$ , то  $n_0 \simeq 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Таким образом, значения  $n_0$  лежат в области используемых экспериментально концентраций примеси. Нам не известно, однако, чтобы этот эффект нелинейной зависимости времени жизни экситона от концентрации примеси (акцептора) где-либо принимался во внимание. В то же время, как это следует из (6,14), его изучение позволяет получить дополнительную информацию о радиусе захвата  $R$  и длине свободного пробега  $l$ . В дальнейшем, ради простоты, будем считать, что  $n \ll n_0$ . Тогда, если, кроме того,  $l \ll R$ ,

$$P = P_0 + 4\pi \mathcal{D} R n. \quad (6,15)$$

В этом случае вероятность захвата экситона примесью определяется диффузионным потоком экситонов на сферу радиуса  $R$  и, следовательно, зависит от процессов рассеяния экситона.

Наоборот, если  $l \gg R$ , то  $\gamma = 4/3$  (см. рис. 22), и так как  $\mathcal{D} = \frac{1}{3} \bar{v} l$ , где  $l$  — длина свободного пробега экситона, а  $\bar{v}$  — средняя его скорость,

$$P = P_0 + \bar{v} \pi R^2 n. \quad (6,16)$$

В это выражение длина свободного пробега уже не входит. Отметим, что соотношение (6,16) пригодно и при больших концентрациях примеси, когда неравенство  $L \gg l$  не выполняется\*).

В промежуточной области  $l \gtrsim R$  следует использовать более точное выражение

$$P = P_0 + \frac{4\pi \mathcal{D} R n}{1 + \gamma \frac{l}{R}}. \quad (6,17)$$

Для локализованных экситонов, как правило,  $l \ll R$ . Поэтому захват локализованных экситонов всегда лимитируется скоростью их диффузии. В то же время для свободных экситонов длина свободного пробега в некоторых температурных областях сильно изменяется, так что для этого типа экситонов, вообще говоря, нельзя ограничиться формулой для  $P$ , отвечающей какому-либо одному предельному случаю.

Выше описание захватывающего примесного центра велось в терминах радиуса  $R$  абсолютно черной сферы. В действительности более правильное описание отвечает модели не абсолютно черной, а серой

\*) При больших концентрациях примеси возможен, вообще говоря, и такой случай, когда наряду с условием  $R \gg l$  выполняется неравенство  $L - R \leq l$ . В этом случае среда является существенно неоднородной и миграция экситонов требует особого рассмотрения. В частности, время жизни экситона в этом случае значительно меньше величины  $1/P_0$ .

сферы. Именно, если радиус захвата сферы  $R \leq l$ , то всегда существует некоторая вероятность того, что экситон проскочит сферу захвата. Это обстоятельство несколько понижает число захватов и может быть учтено.

Расчеты [32] показывают, что при этом изменяется значение величины  $\gamma$  в граничном условии (6,7). Новая зависимость  $\gamma = \gamma(l/R)$  приведена в [32] и здесь не будет воспроизведена. Отметим лишь, что в случае локализованного экситона, захват которого примесью обусловлен диполь-дипольным взаимодействием, более последовательное рассмотрение состоит в том, чтобы при определении эффективного сечения захвата внутри ячейки Вигнера — Зейтца вместо (6,8) решать уравнение

$$\mathcal{D} \Delta c - P_0 c - P_0 \left( \frac{R_0}{r} \right)^6 c + 1 = 0, \quad (6,8a)$$

где значение величины  $R_0$  ясно из формулы Ферстера (5,7). В этом случае соотношение (6,10) по-прежнему остается в силе, однако вместо (6,9) следует использовать соотношение

$$\bar{c} = \frac{3}{L^3} \int_a^L c(r) r^2 dr,$$

где  $a$  — постоянная решетки. Поскольку, однако, как правило,  $R_0 \gg a$ , нижний предел интегрирования при нахождении  $\bar{c}$  можно положить равным нулю.

Результаты такого подхода изложены в работе [33]. В частности, в этой работе было показано, что искомая величина

$$P = \frac{P_0}{f\left(\frac{R_0}{\lambda}, \frac{L}{R_0}\right)}, \quad (6,18)$$

где  $\lambda = \sqrt{\mathcal{D}/P_0}$  — длина диффузионного смещения экситона при отсутствии примеси, а  $f\left(\frac{R_0}{\lambda}, \frac{L}{R_0}\right)$  — безразмерная функция, зависящая только от отношений  $R_0/\lambda$  и  $\frac{L}{R_0} \equiv \frac{1}{R_0} \left( \frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}$ ,  $n$  — концентрация примеси. Значения функции  $f$  для ряда значений  $R_0/\lambda$  и  $L/R_0$  приведены в табл. 6.

Полагая

$$P = P_0 + P_1 n \quad (6,19)$$

и не конкретизируя вид выражения  $P_1$ , для стационарного режима возбуждения получим выражения для квантового выхода люминесценции примеси и основного вещества. При этом будем исходить из уравнения (6,3), которое дополним граничными условиями.

Таблица 6

Значения функции  $f\left(\frac{R_0}{\lambda}, \frac{L}{R_0}\right)$  из (6,18)

$L/R_0 \backslash R_0/\lambda$	0,001	0,004	0,01	0,04	0,1	0,2	0,4	1
1	0,0010	0,0010	0,0012	0,0031	0,0100	0,0228	0,0471	0,0996
1,1	0,0013	0,0014	0,0015	0,0043	0,0138	0,0320	0,0670	0,1434
1,2	0,0017	0,0018	0,0020	0,0056	0,0185	0,0432	0,0912	0,1949
1,3	0,0022	0,0023	0,0026	0,0073	0,0240	0,0565	0,1194	0,2521
1,4	0,0028	0,0028	0,0032	0,0093	0,0306	0,0720	0,1515	0,3126
1,6	0,0041	0,0042	0,0048	0,0141	0,0468	0,1095	0,2247	0,4340
1,8	0,0059	0,0060	0,0069	0,0203	0,0672	0,1548	0,3056	0,5447
2,0	0,0081	0,0083	0,0095	0,0280	0,0920	0,2066	0,3883	0,6374
3,0	0,0274	0,0281	0,0321	0,0926	0,2689	0,4936	0,7120	0,8760
4,0	0,0643	0,0660	0,0750	0,1988	0,4748	0,7083	0,8620	0,9468
6,0	0,2003	0,2045	0,2263	0,4636	0,7599	0,8957	0,9569	0,9841
8,0	0,3951	0,4002	0,4284	0,6772	0,8845	0,9541	0,9817	0,9933
10,0	0,5862	0,5904	0,6148	0,8070	0,9382	0,9763	0,9906	0,9965
12,0	0,7317	0,7346	0,7516	0,8807	0,9637	0,9863	0,9946	0,9980
14,0	0,8281	0,8305	0,8411	0,9231	0,9770	0,9914	0,9966	0,9987
16,0	0,8899	0,8908	0,8971	0,9485	0,9845	0,9943	0,9977	0,9991
18,0	0,9281	0,9283	0,9320	0,9644	0,9891	0,9960	0,9984	0,9994
20,0	0,9518	0,9519	0,9541	0,9746	0,9920	0,9971	0,9989	0,9996
30,0	0,9909	0,9911	0,9913	0,9939	0,9976	0,9991	0,9996	0,9998
40,0	0,9975	0,9976	0,9976	0,9981	0,9991	0,9996	0,9998	0,9999
80,0	0,9998	0,9999	0,9999	0,9994	0,9999	0,9999	0,9999	1,0
100,0	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	1,0000	0,9999	0,9999	1,0

Экситоны на поверхности могут гибнуть. Если  $\alpha$  – коэффициент поверхностной аннигиляции экситона\*), то граничное условие на плоскости  $x=0$  можно представить в следующем виде:

$$-\mathcal{D} \frac{dc}{dx} \Big|_{x=0} = \alpha c(0). \quad (6,20)$$

Гибель экситона на поверхности может быть, в частности, связана с захватом экситона на какой-либо поверхностный уровень. Если, однако, поверхностные уровни энергетически слишком удалены от экситонной зоны, а температура низка, то  $\alpha \approx 0$ . В этом случае граничное условие (6,20) упрощается:

$$\frac{dc}{dx} \Big|_{x=0} = 0. \quad (6,21)$$

\*) Если диэлектрик граничит с металлом, то экситоны на поверхности могут гибнуть, отдавая свою энергию электронам металла. В тонких пленках этот процесс приводит к тушению люминесценции (более подробно см. [87]).

Наоборот, если поверхность кристалла загрязнена либо же интенсив захват на поверхностные экситонные уровни, величина  $\alpha$  становится очень большой, так что вместо (6,21) получим условие

$$c(0) = 0. \quad (6,22)$$

В случае плоскопараллельной пластины функция  $c$  зависит только от  $x$ . Решая уравнение (6,3) и используя (6,20), находим, что для толстых пластин ( $d \gg \lambda$ ,  $d \gg 1/k$ ,  $\lambda \equiv \sqrt{\mathcal{D}/P}$  — длина диффузионного смещения экситона)

$$c(x) = \frac{I_0 k \lambda^2}{\mathcal{D}(k^2 \lambda^2 - 1)} \left( \frac{\gamma - k}{\gamma \lambda - 1} \lambda e^{-x/\lambda} - e^{-kx} \right), \quad (6,23)$$

где  $\gamma = \alpha/\mathcal{D}$ .

Если пренебречь поглощением света люминесценции в кристалле, то в качестве относительного квантового выхода люминесценции основного вещества можно принять отношение

$$B_0 = \frac{\int_0^d P_0 c(x) dx}{\int_0^d I_0 k e^{-kx} dx}. \quad (6,24)$$

При наличии безизлучательных переходов энергии экситона в энергию колебаний решетки

$$P = P_0 + P_T + P_1 n, \quad (6,25)$$

где  $P_T$  — вероятность безизлучательной гибели экситона, не связанной с захватом его примесью. Для примеси также имеет место соотношение вида (6,25):

$$P' = P'_0 + P'_T.$$

Поэтому относительный квантовый выход люминесценции примеси определяется соотношением

$$B_1 = \frac{P'_0}{P'_0 + P'_T} \frac{\int_0^d P_1 n c(x) dx}{\int_0^d I_0 k e^{-kx} dx}. \quad (6,26)$$

Величина  $\eta = P'_0/(P'_0 + P'_T)$  есть не что иное, как квантовый выход люминесценции примесной молекулы, так что соотношение (6,26) можно, принимая во внимание (6,24), записать в виде

$$\frac{B_1}{B_0} = \eta \frac{P_1 n}{P_0}. \quad (6,27)$$

Соотношение (6,27) удобно для экспериментального нахождения температурной зависимости величины  $P_1$ . Дело в том, что температурную зависимость величины  $P_0$  можно определить при исследовании чистых кристаллов. Температурную зависимость квантового выхода люминесценции примеси, т. е. величину  $\eta$ , можно найти в экспериментах, в которых возбуждающий свет в кристалле с примесью поглощается только примесными молекулами. Что же касается температурной зависимости отношения  $B_1/B_0$ , то она для тех же кристаллов с примесью может быть определена в экспериментах, в которых возбуждающий свет поглощается только в основном веществе и осуществляется перенос энергии от основного вещества к примеси. Соотношения (6,26) и (6,24) также могут быть сопоставлены с экспериментом, ибо они выражают в рамках рассматриваемого подхода измеряемые на опыте зависимости величин  $B_0$  и  $B_1$  от концентрации примеси и от коэффициента поглощения возбуждающего света.

Впервые уравнение (6,3) применительно к проблеме диффузии экситонов было использовано в работе Карханина и Лашкарева [34] для определения числа выходящих на поверхность кристалла закиси меди  $Cu_2O$  экситонов, а также независим в работе Файдыша [35] для исследования концентрационных зависимостей величин  $B_0$  и  $B_1$ . В дальнейшем этот же подход был использован в работах [36, 37] для определения длины диффузионного смещения в антрацене на основе экспериментально полученных зависимостей  $B_0$  и  $B_1$  от коэффициента поглощения возбуждающего света. Более подробно на результатах этих и других аналогичных работ мы остановимся в § 8. Здесь же отметим лишь, что область применимости уравнения (6,3) не включает кристаллы, в которых существен механизм лучистого переноса энергии. Если свет экситонной люминесценции может быть поглощен в кристалле с образованием экситонов, т. е. если в кристалле возможна реабсорбция, то этот эффект также должен быть отражен в уравнении для функции  $c(\mathbf{r}, t)$  (это обстоятельство было подчеркнуто в работе Файдыша и автора [38]).

Пренебрежем, ради простоты, анизотропией среды и, кроме того, будем считать, что люминесценция не поляризована. Тогда каждый элемент объема  $dv_1$  в результате распада экситонов будет излучать изотропно за единицу времени в момент времени  $t$  в интервале частот  $dv$  фотоны (поляритоны области  $B$ , см. рис. 21), число которых равно  $dv_1 c(\mathbf{r}, t) \rho(\nu) dv$ . Здесь  $\rho(\nu)$  — отнесенная к единице времени вероятность образования фотона с частотой  $\nu$  при гибели экситона. Количество фотонов, образованных за 1 сек в элементе объема  $dv_1$  и поглощенных в элементе объема  $dv$ , определяется выражением

$$c(\mathbf{r}, t) \rho(\nu) dv dv_1 dv \frac{e^{-k(\nu)|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|^2} k(\nu), \quad (6,28)$$

где  $k(\nu)$  — коэффициент экстинкции света частоты  $\nu$  в кристалле.

Однако, вообще говоря, не вся поглощенная в элементе объема  $dV$  энергия фотонов превращается в экситоны. Для того чтобы учесть это обстоятельство, выражение (6,28) надо умножить на  $\beta(\nu)$  — величину, равную доле актов поглощения света частоты  $\nu$ , в результате которых происходит возбуждение электронного (экситонного) состояния. Интегрируя теперь по всем объемам  $dV_1$ , находим, что прирост числа экситонов, вызванный реабсорбцией, равен

$$\left. \frac{dc}{dt} \right|_{\text{реабс}} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\infty} \rho(\nu) \beta(\nu) k(\nu) d\nu \int_V c(\mathbf{r}_1, t) \frac{e^{-k(\nu)|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|^2} dV_1. \quad (6,29)$$

Строго говоря, в этом выражении время  $t$  надо уменьшить на величину порядка  $1/ck(\nu_0)$ , где  $\nu_0$  — частота максимально реабсорбируемого света,  $c$  — скорость света в кристалле. Однако эта поправка практически во всех случаях ничтожно мала по сравнению с временем затухания люминесценции, в течение которого происходит заметное изменение концентрации экситонов. Поэтому поправкой на такого рода запаздывание будем в дальнейшем пренебрегать.

Наряду с выражением (6,29) следует также учесть реабсорбцию света люминесценции, отраженного от поверхности кристалла. Здесь, однако, ради простоты, этот эффект мы учитывать не будем (соответствующую теорию можно найти в работе Конобеева и автора [39]).

Принимая во внимание (6,3) и (6,29), находим, что при учете реабсорбции уравнение для концентрации экситонов (см. также [40]) имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{dc}{dt} = & \mathcal{D} \Delta c - Pc + \frac{1}{4\pi} \int_0^{\infty} \rho(\nu) \beta(\nu) k(\nu) d\nu \int_V c(\mathbf{r}_1, t) \frac{e^{-k(\nu)|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|^2} dV_1 + \\ & + I_0(t) k(\nu) e^{-k(\nu)x}. \end{aligned} \quad (6,30)$$

Фигурирующая в (6,30) величина  $\beta(\nu)$  непосредственно связана с квантовым выходом люминесценции  $\eta(\nu)$  при возбуждении светом частоты  $\nu$ . Действительно, величина  $\eta(\nu)$  равна произведению относительной вероятности того, что при поглощении фотона частоты  $\nu$  образуется экситон, на вероятность того, что этот экситон при своем исчезновении даст какой-либо фотон люминесценции. Таким образом,

$$\eta(\nu) = \frac{\beta(\nu) \int_0^{\infty} \rho(\nu_1) d\nu_1}{P},$$

где  $P$  — полная вероятность гибели экситона за 1 сек. Поэтому, если ввести нормированный спектр люминесценции

$$E(\nu) = \frac{\rho(\nu)}{\int_0^{\infty} \rho(\nu) d\nu}, \quad \int_0^{\infty} E(\nu) d\nu = 1,$$

получаем

$$\beta(\nu) \rho(\nu) \equiv PE(\nu) \eta(\nu). \quad (6,30a)$$

Следует отметить, что с точки зрения феноменологического описания обсуждаемая здесь проблема не является специфической для экситонов в кристалле. Тот факт, что речь идет об экситонах, скажется только на значениях параметров, входящих в уравнение для  $c(\mathbf{r}, t)$ . В частности, при  $\mathcal{D} = 0$  уравнение (6,30) впервые встречается в работах Холстейна [41] (см. также [42—44]). В этом случае оно описывает изменение концентраций возбуждений в изотропной среде, где имеет место перенос излучения. Фундаментальные результаты по теории переноса излучения были получены Амбарцумяном [45], Чандрасекаром [46] и Соболевым [47], которые исследовали перенос излучения в планетарных атмосферах. Однако в этих работах подробно была изучена только стационарная проблема, когда  $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$ .

В то же время в оптике, где экспериментально изучается, в частности, кинетика затухания люминесценции, актуально также исследование временной зависимости  $c(\mathbf{r}, t)$ . В связи с этим в последующих параграфах будет изложена теория, развитая в работах автора и Конобеева [40, 48, 39, 50], позволившая вычислить времена затухания люминесценции, ее спектральный состав и изменение спектрального состава люминесценции во времени. В основе этой теории лежит обобщение метода Амбарцумяна на нестационарные процессы. Ряд результатов в этом направлении был получен также Самсоном [59].

При анализе уравнения (6,30) будем различать два предельных случая.

а) Случай сильной реабсорбции. В этом случае коэффициент диффузии экситонов  $\mathcal{D}$  столь мал, что диффузионное слагаемое в (6,30) можно опустить.

б) Случай слабой реабсорбции. В этом случае в (6,30) можно опустить интегральные слагаемые. Фактически этот случай при  $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$  обсуждался уже в этом параграфе. Более сложная ситуация, когда необходимо принимать во внимание как излучательный, так и безизлучательный перенос энергии, рассмотрена Конобеевым [49]. Ниже, однако, мы, ради простоты, ограничимся изложением результатов теории только в указанных простейших предельных случаях.



## § 7. Макроскопические характеристики экситонной люминесценции в условиях сильной реабсорбции

Следует прежде всего иметь в виду, что даже в условиях сильной реабсорбции, когда в уравнении (6,30) можно опустить диффузионное слагаемое, безизлучательный диффузионный механизм переноса может играть важную роль при наличии в кристалле примесей, способных захватывать экситоны. В этих условиях соотношение (6,14), содержащее коэффициент диффузии  $\mathcal{D}$ , по-прежнему сохраняет свой смысл, так что в определенных условиях число захватов экситона примесью может лимитироваться именно диффузионным потоком экситонов в примеси.

Реабсорбция света люминесценции приводит к тому, что даже в стационарных условиях распределение экситонов в кристалле, т. е. функция  $c(\mathbf{r}, t)$ , не следует распределению внешних источников экситонов. Однако нахождение функции  $c(\mathbf{r}, t)$ , удовлетворяющей уравнению (6,30), даже при отсутствии диффузионного слагаемого является весьма сложной задачей. Ситуация упрощается в связи с тем, что для определения макроскопических характеристик люминесценции, таких, например, как спектральный состав и время затухания света люминесценции, вышедшего из кристалла, которые могут существенно отличаться от спектрального состава и времени затухания света люминесценции, возникающего в одном элементарном (молекулярном) акте испускания света, нет необходимости знать детально функцию  $c(\mathbf{r}, t)$ , а лишь некоторые интегральные величины. Действительно, пусть  $I_0^{(v)}(\theta, t)$  — число фотонов люминесценции в интервале частот  $dv$ , которые выходят из кристалла под углом  $\theta$  к внешней нормали через  $1 \text{ см}^2$  плоскости  $x=0$  в единицу телесного угла за  $1 \text{ сек}$ . Тогда, очевидно,

$$I_0^{(v)}(\theta, t) = \frac{\rho(v) [1 - r_v(\cos \theta)]}{4\pi} \int_0^d c(x, t) e^{-k(v)x \sec \theta} dx, \quad (7,1)$$

где  $r_v(\cos \theta)$  — коэффициент отражения света частоты  $v$ , падающего с внутренней стороны на поверхность кристалла под углом  $\theta$ . Аналогичная величина, соответствующая поверхности  $x=d$ ,

$$I_d^{(v)}(\theta, t) = \frac{\rho(v) [1 - r_v(\cos \theta)]}{4\pi} \int_0^d c(x, t) e^{-k(v)(d-x) \sec \theta} dx. \quad (7,2)$$

В соотношениях (7,1) и (7,2) не принято во внимание то обстоятельство, что излучение, вышедшее из кристалла в момент времени  $t$ , определяется значениями функции  $c(x, t)$  при более ранних временах. Однако, если толщина плоскопараллельной пластины даже

порядка 1 см, а угол  $\theta$  не аномально велик, время запаздывания не превышает величину порядка  $d/c \sim 3 \cdot 10^{-11}$  сек, что значительно меньше времени существенного изменения функции  $c(x, t)$ .

Перейдем теперь к временам затухания люминесценции.

Если возбуждение люминесценции прекращается в момент времени  $t=0$ , то измеряемое на опыте среднее время  $\tau_0$  или  $\tau_d$  затухания люминесценции можно вычислить по формуле

$$\tau_{0,d}(\nu, \theta) = \frac{\int_0^d I_{0,d}^{(\nu)}(\theta, t) t dt}{\int_0^d I_{0,d}^{(\nu)}(\theta, t) dt}. \quad (7,3)$$

Введем, кроме того, время  $\tilde{\tau}_{0,d}(\nu, \theta)$ , определяемое соотношением

$$\tilde{\tau}_{0,d}(\nu, \theta) = \frac{\int_0^{\infty} I_{0,d}^{(\nu)}(\theta, t) dt}{I_{0,d}^{(\nu)}(\theta, 0)}. \quad (7,4)$$

Это время лишь приближенно характеризует спад люминесценции. Оно совпадает с  $\tau_{0,d}(\nu, \theta)$  только в том случае, когда интенсивность  $I_{0,d}^{(\nu)}(\theta, t)$  спадает со временем экспоненциально. Поэтому разность  $|\tau - \tilde{\tau}|$  может служить мерой отклонения спада величины  $I_{0,d}^{(\nu)}(\theta, t)$  со временем от экспоненциального.

Таким образом, как это следует из соотношений (7,1) — (7,4), для определения макроскопических характеристик люминесценции достаточно знать интеграл от функции  $c(x, t)$  вида

$$\int_0^d c(x, t) e^{-\eta x} dx$$

как функцию  $\eta$ . Именно это обстоятельство упрощает задачу, если такие исходные величины, как  $\mathcal{D}$ ,  $P$ ,  $\eta(\nu)$ ,  $k(\nu)$ ,  $E(\nu)$ , входящие в уравнение (6,30) в качестве параметров, можно считать известными. Во многих случаях, однако, поступают наоборот, т. е. определяют некоторые из перечисленных параметров путем теоретической обработки экспериментальных данных по люминесценции. Так или иначе, во всех случаях оказывается необходимым знание соотношений, выражающих макроскопические характеристики люминесценции через значения упомянутых выше параметров и геометрические факторы.

Для дальнейшего анализа в уравнении (6,30) удобно перейти к безразмерным величинам:

$$z = k_0 x, \quad z_0 = k_0 d, \quad \tau = Pt, \quad c(z, \tau) = \frac{Pc(x, t)}{k(v)I_0(v)},$$

$$V = \frac{k(v)}{k_0}, \quad b(v) = \frac{k(v)}{k_0}, \quad a(v) = \frac{1}{2} E(v) \eta(v), \quad \lambda^2 = \frac{Gk_0^2}{P}. \quad (7,5)$$

В этих соотношениях  $k_0 \equiv k(v_0)$ , где  $v_0$  — некоторая, вообще говоря произвольная, частота. Если функция  $a(v)$  имеет колоколообразный вид, то частоту  $v_0$  удобно выбирать в точке максимума функции  $a(v)$ . В этом случае  $k_0$  — коэффициент поглощения максимально реабсорбируемого света. В обозначениях (7,5) уравнение (6,30) принимает вид

$$\frac{\partial c(z, \tau)}{\partial \tau} = \lambda^2 \frac{\partial^2 c(z, \tau)}{\partial z^2} - c(z, \tau) + e^{-Vz} +$$

$$+ \int_0^\infty a(v) b(v) dv \int_0^{z_0} c(z_1, \tau) E_1(b(v)|z - z_1|) dz_1, \quad (7,6)$$

где

$$E_1(z) = \int_1^\infty \frac{e^{-z\eta}}{\eta} d\eta. \quad (7,7)$$

Пренебрежение диффузионным слагаемым означает, что в (7,7) величину  $\lambda$  следует положить равной нулю.

*Вычисление спектра люминесценции полубесконечного кристалла в стационарных условиях*

В работе Амбарцумяна [45] было рассмотрено стационарное уравнение для функции  $c_0(z)$  в полубесконечной среде:

$$c_0(z) = e^{-Vz} + \frac{q}{2} \int_0^\infty c_0(z_1) E_1(|z - z_1|) dz_1, \quad (7,8)$$

где  $q$  — некоторое положительное число, меньшее единицы. Это уравнение является частным случаем более общего уравнения

$$c_0(z) = e^{-Vz} + \int_0^\infty a(v) b(v) dv \int_0^\infty c_0(z_1) E_1(b(v)|z - z_1|) dz_1, \quad (7,9)$$

которое следует из (7,6) и отвечает зависимости

$$a(v) = \frac{q}{2} \delta(v - v_0). \quad (7,10)$$

Ниже для иллюстрации метода Амбарцумяна [45] мы используем более общее уравнение (7,9).

Из уравнения (7,9) следует, что его решение зависит от величины  $\gamma$ . Поэтому (7,9) можно переписать также в следующем виде:

$$c_0(z, \gamma) = e^{-\gamma z} + \int_0^{\infty} a(v) b(v) dv \int_0^{\infty} c_0(z_1, \gamma) E_1(b(v)|z - z_1|) dz_1. \quad (7,11)$$

Дифференцируя обе части этого уравнения по  $z$ , получаем

$$c'_0(z, \gamma) = -\gamma e^{-\gamma z} + c_0(0, \gamma) \int_0^{\infty} a(v) b(v) dv \int_1^{\infty} \frac{e^{-\eta b(v)z}}{\eta} d\eta + \\ + \int_0^{\infty} a(v) b(v) dv \int_0^{\infty} c'_0(z_1, \gamma) E_1(b(v)|z - z_1|) dz_1. \quad (7,12)$$

Уравнение (7,12) для функции  $c'_0(z, \gamma)$  отличается от уравнения (7,11), которому удовлетворяет функция  $c_0(z, \gamma)$ , только источниками. Поэтому, используя линейность этих уравнений, находим, что так как уравнение (7,11) взятое без свободного члена, не имеет иных решений, кроме тривиального, то

$$c'_0(z, \gamma) = -\gamma c_0(z, \gamma) + c_0(0, \gamma) \int_0^{\infty} a(v) b(v) dv \int_1^{\infty} \frac{c_0(z, \eta b(v))}{\eta} d\eta. \quad (7,13)$$

Введем теперь новую функцию

$$R_0(\xi, \eta) = \int_0^{\infty} e^{-\xi z} c_0(z, \eta) dz, \quad (7,14)$$

которая полностью определяет в стационарном случае величину  $I_0^{(v)}(\theta)$  [см. (7,1)]. Для нахождения функции  $R_0(\xi, \eta)$  умножим обе части соотношения (7,13) на  $e^{-\xi z}$  и проинтегрируем их в пределах от  $z=0$  до  $z=\infty$ . В результате находим

$$\int_0^{\infty} e^{-\xi z} c'_0(z, \gamma) dz = \\ = -\gamma R_0(\xi, \gamma) + c_0(0, \gamma) \int_0^{\infty} a(v) b(v) dv \int_1^{\infty} \frac{R_0(\xi, \eta b(v))}{\eta} d\eta.$$

Интегрируя теперь по частям, получаем

$$\int_0^{\infty} e^{-\xi z} c'_0(z, \gamma) dz = -c_0(0, \gamma) + \xi R_0(\xi, \gamma).$$

Поэтому

$$(\xi + \gamma) R_0(\xi, \gamma) = c_0(0, \gamma) \left[ 1 + \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_1^{\infty} \frac{R_0(\xi, \eta b(\nu))}{\eta} d\eta \right]. \quad (7.15)$$

Уравнение (7.11) при  $z = 0$  дает

$$c_0(0, \xi) = 1 + \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{\infty} \frac{R_0(\xi, \eta b(\nu))}{\eta} d\eta. \quad (7.16)$$

Это соотношение справедливо при произвольных  $\xi$ . Поэтому, сопоставляя его с (7.15), заключаем, что

$$R_0(\xi, \gamma) = \frac{c_0(0, \gamma) c'_0(0, \xi)}{\xi + \gamma}. \quad (7.17)$$

Таким образом, функция  $R_0(\xi, \gamma)$  полностью определяется значением функции  $c_0(z, \gamma)$  при  $z = 0$ . Для определения значений  $c_0(0, \gamma)$  подставим (7.17) в (7.16). Если теперь вместо  $c_0(0, \gamma)$  ввести функцию  $\varphi(x) = c_0(0, \gamma)$ , где  $x = 1/\gamma$ , находим, что  $\varphi(x)$  определяется как решение нелинейного интегрального уравнения

$$\varphi(x) = 1 + x\varphi(x) \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{1/b(\nu)} \frac{\varphi(y)}{x + y} dy. \quad (7.18)$$

Знание функции  $\varphi(x)$  позволяет найти спектр люминесценции, определяемый формулой (7.1). Действительно, используя (7.5), (7.14) и (7.17), находим

$$I_0^{(\nu)}(\theta) = \frac{\gamma I_0^0(\nu) [1 - r_\nu(\cos \theta)]}{4\pi P [\gamma + b(\nu) \sec \theta]} \varphi\left(\frac{1}{\gamma}\right) \varphi\left(\frac{\cos \theta}{b(\nu)}\right). \quad (7.19)$$

Из этого соотношения следует, что форма спектра люминесценции существенно отличается от той формы спектра, возникающей в элементарном акте, которая характеризуется функцией  $\rho(\nu)$ . Кроме того, из (7.19) следует также сильная зависимость величины  $I_0^{(\nu)}$  от угла  $\theta$ .

Определение функции  $\varphi(x)$  усложняется в связи с тем, что разные кристаллы характеризуются различными функциями  $a(\nu)$  и  $b(\nu)$ . Ситуация упрощается лишь в тех случаях, когда функция  $a(\nu)$  практически отлична от нуля в некоторой области частот  $\nu \simeq \nu_0$ , так что в (7.18)

функцию

$$b(v) \int_0^{1/b(v)} \frac{\varphi(y) dy}{x+y}$$

можно вынести из-под знака интеграла, положив  $v=v_0$ . В этом приближении, которое ниже будем называть  $q$ -приближением, уравнение для определения функции  $\varphi(x)$  упрощается и принимает вид

$$\varphi(x) = 1 + \frac{q}{2} x \varphi(x) \int_0^1 \frac{\varphi(y)}{x+y} dy, \quad (7.20)$$

где

$$q = 2 \int_0^{\infty} a(v) dv. \quad (7.21)$$

Из соотношения (7,5) следует, что  $q \leq 1$ . Если  $q < 0,4$ , функцию

Таблица 7

Функция  $\varphi(x)$

$x$	$q$						
	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
0,1	1,07	1,07	1,09	1,11	1,14	1,17	1,19
0,2	1,09	1,11	1,15	1,18	1,23	1,29	1,34
0,3	1,11	1,14	1,19	1,24	1,30	1,39	1,46
0,4	1,13	1,17	1,22	1,28	1,36	1,48	1,57
0,5	1,14	1,19	1,25	1,32	1,41	1,56	1,67
0,6	1,15	1,20	1,27	1,35	1,46	1,63	1,76
0,7	1,16	1,22	1,29	1,38	1,50	1,69	1,85
0,8	1,17	1,23	1,31	1,40	1,54	1,75	1,93
0,9	1,18	1,24	1,32	1,42	1,57	1,80	2,01
1,0	1,18	1,25	1,34	1,44	1,60	1,85	2,08
2,0	1,22	1,31	1,40	1,57	1,79	2,19	2,60
3,0	1,24	1,34	1,46	1,63	1,89	2,38	2,93
4,0	1,25	1,35	1,48	1,67	1,96	2,52	3,16
5,0	1,26	1,36	1,50	1,69	2,00	2,63	3,34
6,0	1,26	1,37	1,51	1,71	2,03	2,69	3,47
7,0	1,27	1,37	1,52	1,73	2,06	2,74	3,57
8,0	1,27	1,38	1,53	1,74	2,08	2,78	3,65
9,0	1,27	1,38	1,53	1,74	2,09	2,82	3,74
10,0	1,28	1,39	1,54	1,75	2,10	2,84	3,78
30,0	1,29	1,40	1,57	1,80	2,18	3,05	4,20
50,0	1,29	1,41	1,57	1,81	2,20	3,09	4,29
100,0	1,29	1,41	1,58	1,83	2,21	3,12	4,36
$\infty$	1,29	1,41	1,58	1,83	2,24	3,16	4,46

$\varphi(x)$  можно представить в виде ряда

$$\varphi(x) = 1 + \frac{q}{2} x \ln \left( 1 + \frac{1}{x} \right) + \frac{q^2}{4} x^2 \ln^2 \left( 1 + \frac{1}{x} \right) + \dots \quad (7,22)$$

При  $q \geq 0,4$  значения функции  $\varphi(x)$  приведены в табл. 7.

В тех случаях, когда функция  $a(\nu)$  имеет более сложную структуру, точность  $q$ -приближения может оказаться недостаточной. В этих случаях, используя значения  $\varphi(x)$ , найденные в  $q$ -приближении, можно получить достаточно точные решения уравнения (7,18) путем одной или двух последовательных итераций.

*Вычисление времени затухания люминесценции  
полубесконечного кристалла*

Если возбуждение люминесценции прекратить в момент времени \*)  $t=0$ , то в последующие моменты времени концентрация экситонов будет удовлетворять уравнению

$$\frac{\partial c(z, \gamma, \tau)}{\partial \tau} = -c(z, \gamma, \tau) + \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{\infty} c(z_1, \gamma, \tau) E_1(b(\nu) |z - z_1|) dz_1 \quad (7,23)$$

при начальном условии

$$c(z, \gamma, \tau)|_{\tau=0} = c_0(z, \gamma). \quad (7,23a)$$

Из формул (7,3) и (7,4) для времен затухания люминесценции следует, что для определения этих величин достаточно знать интегральные выражения

$$\tilde{\varphi}(z, \gamma) = \int_0^{\infty} c(z, \gamma, \tau) d\tau \quad (7,24)$$

и

$$\tilde{\psi}(z, \gamma) = \int_0^{\infty} c(z, \gamma, \tau) \tau d\tau. \quad (7,25)$$

Установим сначала вид уравнения, которому удовлетворяет функция  $\tilde{\varphi}(z, \gamma)$ . Для этого проинтегрируем по  $\tau$  от нуля до бесконечности обе части уравнения (7,23). Используя начальное условие

\*) Предполагается, что при  $t < 0$  люминесценция возбуждалась светом частоты  $\nu$  постоянной интенсивности и была стационарна.

находим

$$\begin{aligned} \tilde{\varphi}(z, \gamma) = c_0(z, \gamma) + \\ + \int_0^{\infty} a(v) b(v) dv \int_0^{\infty} \tilde{\varphi}(z_1, \gamma) E_1(b(v)|z - z_1|) dz_1. \end{aligned} \quad (7.26)$$

Таким образом, функция  $\tilde{\varphi}(z, \gamma)$  удовлетворяет уравнению типа (7,11) с той, однако, разницей, что в уравнении (7,26) вместо экспоненты стоит функция  $c_0(z, \gamma)$ , сама удовлетворяющая уравнению (7,11). Тем не менее идея метода Амбарцумяна, изложенного в предыдущем разделе этого параграфа, как показано в [39], оказывается применимой и к уравнению (7,26). Действительно, возьмем от обеих частей уравнения (7,26) производную по  $z$  и воспользуемся соотношением (7,13). В результате находим

$$\begin{aligned} \tilde{\varphi}'(z, \gamma) = -\gamma c_0(z, \gamma) + \\ + c_0(0, \gamma) \int_0^{\infty} a(v) b(v) dv \int_1^{\infty} \frac{c_0(z, \eta b(v))}{\eta} d\eta + \\ + \tilde{\varphi}(0, \gamma) \int_0^{\infty} a(v) b(v) dv \int_1^{\infty} \frac{e^{-z\eta b(v)}}{\eta} d\eta + \\ + \int_0^{\infty} a(v) b(v) dv \int_0^{\infty} \tilde{\varphi}'(z, \gamma) E_1(b(v)|z - z_1|) dz_1. \end{aligned} \quad (7.27)$$

Следовательно, функция  $\varphi'(z, \gamma)$  удовлетворяет уравнению с таким же, как в уравнениях (7,11) и (7,26), ядром. Все эти уравнения имеют вид

$$\Phi(z) = f(z) + \int_0^{\infty} a(v) b(v) dv \int_0^{\infty} \Phi(z_1) E_1(b(v)|z - z_1|) dz_1,$$

причем

$$\Phi(z) = c_0(z, \gamma), \quad \text{если } f(z) = e^{-\gamma z};$$

$$\Phi(z) = \tilde{\varphi}(z, \gamma), \quad \text{если } f(z) = c_0(z, \gamma).$$

Поэтому, поскольку эти уравнения линейны, приходим к выводу, что

$$\begin{aligned} \tilde{\varphi}'(z, \gamma) = -\gamma \tilde{\varphi}(z, \gamma) + c_0(0, \gamma) \int_0^{\infty} a(v) b(v) dv \int_1^{\infty} \frac{\tilde{\varphi}(z, \eta b(v))}{\eta} d\eta + \\ + \tilde{\varphi}(0, \gamma) \int_0^{\infty} a(v) b(v) dv \int_1^{\infty} \frac{c_0(z, \eta b(v))}{\eta} d\eta. \end{aligned} \quad (7.28)$$



Введем теперь необходимую нам в дальнейшем функцию

$$R(\xi, \eta) = \int_0^{\infty} e^{-\xi z} \tilde{\varphi}(z, \gamma) dz. \quad (7.29)$$

Для отыскания этой функции помножим обе части уравнения (7.28) на  $e^{-\xi z}$  и проинтегрируем по  $z$  от нуля до бесконечности. В результате получаем

$$\begin{aligned} (\xi + \gamma) R(\xi, \eta) = \tilde{\varphi}(0, \gamma) \left[ 1 + \int_0^{\infty} a(v) b(v) dv \int_1^{\infty} \frac{R_0(\xi, \eta b(v))}{\eta} d\eta \right] + \\ + c_0(0, \gamma) \int_0^{\infty} a(v) b(v) dv \int_1^{\infty} \frac{R(\xi, \eta b(v))}{\eta} d\eta. \end{aligned} \quad (7.30)$$

Это соотношение существенно упрощается, если учесть (7.16), а также уравнение (7.26) при  $z=0$ , которое в этом случае принимает вид

$$\tilde{\varphi}(0, \gamma) = c_0(0, \gamma) + \int_0^{\infty} a(v) b(v) dv \int_1^{\infty} \frac{R(\gamma, \eta b(v))}{\eta} d\eta. \quad (7.31)$$

Принимая все сказанное во внимание, вместо (7.30) получаем

$$\begin{aligned} (\xi + \gamma) R(\xi, \gamma) = \\ = \tilde{\varphi}(0, \gamma) c_0(0, \xi) + \tilde{\varphi}(0, \xi) c_0(0, \gamma) - c_0(0, \xi) c_0(0, \gamma). \end{aligned} \quad (7.32)$$

Таким образом, функция  $R(\xi, \gamma)$  выражается через значения функций  $\varphi(z, \gamma)$  и  $c_0(z, \gamma)$  при  $z=0$ . Уравнение для  $\varphi(0, \gamma)$  получается, если (7.32) подставить в (7.31) и воспользоваться уравнением, которому удовлетворяет функция  $c_0(0, \gamma)$ . После несложных преобразований находим искомое уравнение:

$$\frac{\tilde{\varphi}(0, \gamma)}{c_0(0, \gamma)} = 1 + c_0(0, \gamma) \int_0^{\infty} a(v) b(v) dv \int_1^{\infty} \frac{\tilde{\varphi}(0, \eta b(v))}{\eta} d\eta.$$

Если теперь ввести функцию  $\chi(x) \equiv \tilde{\varphi}(0, \gamma)$ ,  $x = 1/\gamma$ , это уравнение принимает вид

$$\frac{\chi(x)}{\varphi(x)} = 1 + x\varphi(x) \int_0^{\infty} a(v) b(v) dv \int_0^{1/b(v)} \frac{\chi(y)}{x+y} dy. \quad (7.33)$$

Удобней, однако, использовать функцию  $\Theta(x) \equiv \chi(x)/\varphi(x)$ . Согласно (7,33) функция  $\Theta(x)$  определяется уравнением

$$\Theta(x) = 1 + x\varphi(x) \int_0^{\infty} a(v) b(v) dv \int_0^{1/b(v)} \frac{\Theta(y)\varphi(y)}{x+y} dy. \quad (7,34)$$

Знания функции  $\Theta(x)$  достаточно для определения приближенного времени затухания  $\tilde{\tau}_0(v, \theta)$ . В соответствии с определением (7,4)

$$\tilde{\tau}_0(\theta, v) = \frac{R(v, b(v) \sec \theta)}{R_0(v, b(v) \sec \theta)}. \quad (7,35)$$

Поэтому, используя (7,32) и (7,17), находим

$$\tilde{\tau}_0(v, \theta) = \Theta\left(\frac{1}{v}\right) + \Theta\left(\frac{\cos \theta}{b(v)}\right) - 1. \quad (7,36)$$

В той области спектра, где коэффициент поглощения очень мал [ $b(v) \ll 1$ ], величина  $\tilde{\tau}_0(v, \theta)$  не зависит ни от частоты  $v$ , ни от угла  $\theta$ , под которым производится наблюдение люминесценции. В этой области спектра

$$\tilde{\tau}_0 = \Theta\left(\frac{1}{v}\right) + \Theta(\infty) - 1, \quad (7,37)$$

т. е.  $\tilde{\tau}_0$  полностью определяется величиной коэффициента поглощения света, возбуждающего люминесценцию.

Относительно функции  $\Theta(x)$  остаются в силе все те замечания, которые ранее были высказаны по поводу отыскания решения уравнения (7,18) для функции  $\varphi(x)$ .

В  $q$ -приближении уравнение (7,34) имеет вид

$$\Theta(x) = 1 + \frac{q}{2} x\varphi(x) \int_0^1 \frac{\Theta(y)\varphi(y)}{x+y} dy. \quad (7,38)$$

Если  $q < 0,4$ , функция  $\Theta(x)$  с точностью до 3% равна функции  $\varphi(x)$ . Значения функции  $\Theta(x)$  при больших значениях параметра  $q$  приведены в табл. 8. Для тех же значений  $q$  в табл. 9 приведены значения величины  $\tilde{\tau}_0$ , определяемые соотношением (7,37).

Перейдем теперь к рассмотрению функции  $\psi(z, \gamma)$ , необходимой для вычисления величины  $\tau_0(v, \theta)$ .

Умножая уравнение (7,23) на  $\tau$  и интегрируя по  $\tau$  от нуля до бесконечности, находим

$$\tilde{\Psi}(z, \gamma) = \tilde{\varphi}(z, \gamma) + \int_0^{\infty} a(v) b(v) dv \int_0^{\infty} \tilde{\Psi}(z_1, \gamma) E_1(b(v)|z - z_1|) dz_1. \quad (7,39)$$

Таблица 8

Функция  $\theta(x)$ 

x	q						
	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
0,1	1,07	1,09	1,12	1,15	1,21	1,32	1,47
0,2	1,10	1,13	1,18	1,24	1,34	1,54	1,78
0,3	1,12	1,17	1,23	1,32	1,45	1,74	2,10
0,4	1,14	1,20	1,27	1,38	1,55	1,92	2,30
0,5	1,16	1,22	1,31	1,43	1,63	2,07	2,65
0,6	1,17	1,24	1,34	1,48	1,71	2,22	2,90
0,7	1,19	1,26	1,36	1,52	1,77	2,35	3,14
0,8	1,19	1,28	1,38	1,55	1,83	2,47	3,35
0,9	1,20	1,29	1,40	1,58	1,88	2,61	3,55
1,0	1,21	1,30	1,42	1,61	1,94	2,73	3,76
2,0	1,25	1,35	1,53	1,76	2,25	3,45	5,21
3,0	1,28	1,40	1,59	1,85	2,43	3,86	6,13
4,0	1,28	1,42	1,62	1,94	2,54	4,13	6,74
5,0	1,30	1,43	1,64	1,97	2,61	4,35	7,25
6,0	1,30	1,44	1,66	2,00	2,67	4,49	7,62
7,0	1,31	1,45	1,67	2,03	2,71	4,60	7,92
8,0	1,31	1,46	1,68	2,04	2,73	4,68	8,12
9,0	1,31	1,46	1,69	2,05	2,76	4,74	8,37
10,0	1,31	1,46	1,69	2,06	2,78	4,82	8,51
30,0	1,33	1,49	1,73	2,08	2,91	5,26	9,67
50,0	1,33	1,49	1,74	2,14	2,94	5,35	9,92
100,0	1,33	1,49	1,74	2,15	2,96	5,43	10,13
$\infty$	1,33	1,50	1,75	2,17	3,00	5,50	10,50

Это уравнение подобно уравнению (7,26). Поэтому с помощью процедуры, аналогичной использованной ранее, можно выразить функцию

$$T(\eta, \gamma) = \int_0^{\infty} e^{-\eta z} \tilde{\psi}(z, \gamma) dz \quad (7,40)$$

через значения функций  $\tilde{\psi}(z, \gamma)$ ,  $\tilde{\varphi}(z, \gamma)$  и  $c_0(z, \gamma)$  при  $z=0$ . Соответствующее выражение имеет следующий вид:

$$T(\xi, \gamma) = \tilde{\psi}(0, \gamma) c_0(0, \xi) + \tilde{\psi}(0, \xi) c_0(0, \gamma) + \\ + \tilde{\varphi}(0, \gamma) \tilde{\varphi}(0, \xi) - c_0(0, \gamma) \tilde{\varphi}(0, \xi) - c_0(0, \xi) \tilde{\varphi}(0, \gamma). \quad (7,41)$$

Если вместо функции  $\tilde{\psi}(0, \gamma)$  ввести

$$\omega(x) \equiv \frac{\tilde{\psi}(0, \gamma)}{c_0(0, \gamma)}, \quad x = \frac{1}{\gamma},$$

Таблица 9

Функция  $\tilde{\tau}_0(\gamma)$ ,  $x = 1/\gamma$ 

x	q						
	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95
0	1,33	1,50	1,75	2,17	3,00	5,50	10,50
0,1	1,40	1,59	1,87	2,32	3,17	5,82	10,97
0,2	1,43	1,63	1,93	2,41	3,30	6,04	11,28
0,3	1,45	1,67	1,98	2,49	3,41	6,24	11,60
0,4	1,47	1,70	2,02	2,55	3,51	6,42	11,89
0,5	1,49	1,72	2,06	2,60	3,59	6,57	12,15
0,6	1,50	1,74	2,09	2,65	3,67	6,72	12,40
0,7	1,52	1,76	2,11	2,69	3,73	6,85	12,64
0,8	1,52	1,78	2,13	2,72	3,79	6,97	12,85
0,9	1,53	1,79	2,15	2,75	3,84	7,11	13,05
1,0	1,54	1,80	2,17	2,78	3,90	7,23	13,26
2,0	1,58	1,85	2,28	2,93	4,22	7,95	14,71
3,0	1,61	1,90	2,34	3,02	4,39	8,36	15,63
4,0	1,61	1,92	2,37	3,11	4,50	8,63	16,24
5,0	1,63	1,93	2,39	3,14	4,57	8,85	16,75
6,0	1,63	1,94	2,41	3,17	4,63	8,99	17,12
7,0	1,64	1,95	2,42	3,20	4,67	9,10	17,42
8,0	1,64	1,96	2,43	3,21	4,69	9,18	17,62
9,0	1,64	1,96	2,44	3,22	4,72	9,24	17,87
10,0	1,65	1,96	2,44	3,23	4,74	9,32	18,01
30,0	1,66	1,99	2,48	3,25	4,87	9,76	19,17
50,0	1,66	1,99	2,49	3,31	4,90	9,85	19,42
100,0	1,66	1,99	2,49	3,32	4,92	9,93	19,63
$\infty$	1,67	2,00	2,50	3,34	5,00	10,00	20,00

то аналогично предыдущему нетрудно показать, что функция  $\omega(x)$  удовлетворяет уравнению

$$\omega(x) = 1 + \Theta^2(x) - \Theta(x) + x\varphi(x) \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{1/b(\nu)} \frac{\omega(y)\varphi(y)}{x+y} dy, \quad (7.42)$$

или в  $q$ -приближении

$$\omega(x) = 1 + \Theta^2(x) - \Theta(x) + \frac{q}{2} x\varphi(x) \int_0^1 \frac{\omega(y)\varphi(y)}{x+y} dy. \quad (7.43)$$

Можно показать, что при  $q < 0,4$  приближенно  $\omega(x) \simeq 2\varphi(x) - 1$ . Значения функции  $\omega(x)$  при  $q > 0,4$  приведены в табл. 10.

В соответствии с (7,3) время затухания люминесценции

$$\tau_0(\nu, \theta) = \frac{T(\nu, b(\nu) \sec \theta)}{R(\nu, b(\nu) \sec \theta)}. \quad (7.44)$$

Таблица 10

Функция  $\omega(x)$ 

x	q						
	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
0,1	1,15	1,20	1,29	1,39	1,61	2,25	3,81
0,2	1,22	1,31	1,45	1,66	2,07	2,35	6,42
0,3	1,27	1,40	1,59	1,90	2,49	4,44	9,09
0,4	1,32	1,48	1,71	2,19	2,88	5,46	11,71
0,5	1,36	1,54	1,82	2,28	3,22	6,41	14,27
0,6	1,39	1,59	1,91	2,45	3,56	7,36	16,80
0,7	1,43	1,64	1,98	2,59	3,83	8,17	19,35
0,8	1,45	1,69	2,05	2,71	4,11	9,08	21,74
0,9	1,47	1,72	2,11	2,82	4,35	10,00	24,12
1,0	1,49	1,76	2,17	2,94	4,62	10,86	26,56
2,0	1,61	1,94	2,56	3,55	6,29	17,04	46,35
3,0	1,68	2,07	2,75	3,97	7,26	20,99	61,18
4,0	1,69	2,12	2,86	4,29	7,92	23,83	72,13
5,0	1,73	2,17	2,94	4,45	8,35	26,20	81,61
6,0	1,74	2,19	3,00	4,58	8,72	27,75	88,85
7,0	1,76	2,22	3,04	4,67	8,98	29,01	94,85
8,0	1,77	2,23	3,07	4,75	9,14	29,95	99,18
9,0	1,77	2,25	3,10	4,80	9,32	30,73	104,4
10,0	1,77	2,26	3,17	4,86	9,45	31,58	107,4
30,0	1,82	2,33	3,26	5,03	10,33	37,03	134,1
50,0	1,82	2,34	3,30	5,23	10,54	38,20	140,3
100,0	1,83	2,36	3,32	5,30	10,68	39,21	145,4
$\infty$	1,83	2,37	3,34	5,38	11,00	40,40	155,3

Поэтому, используя (7,41) и (7,32), находим

$$\tau_0(\nu, \theta) = \frac{\omega\left(\frac{1}{\nu}\right) + \omega\left(\frac{\cos \theta}{b(\nu)}\right) + \Theta\left(\frac{1}{\nu}\right)\Theta\left(\frac{\cos \theta}{b(\nu)}\right) - 1}{\Theta\left(\frac{1}{\nu}\right) + \Theta\left(\frac{\cos \theta}{b(\nu)}\right) - 1} - 1. \quad (7,45)$$

В той области спектра, где поглощением света люминесценции можно пренебречь [ $b(\nu) \ll 1$ ], величина  $\tau_0$  равна

$$\tau_0 = \frac{\omega\left(\frac{1}{\nu}\right) + \omega(\infty) + \Theta\left(\frac{1}{\nu}\right)\Theta(\infty) - 1}{\Theta\left(\frac{1}{\nu}\right) + \Theta(\infty) - 1} - 1, \quad (7,46)$$

т. е. не зависит ни от частоты  $\nu$ , ни от угла  $\theta$ , под которым ведется наблюдение люминесценции. Значения величины  $\tau_0$ , определяемые соотношением (7,46), при  $q > 0,4$  приведены в табл. 11.

Сравнение величин  $\tau_0$  и  $\tilde{\tau}_0$  позволяет судить о том, является ли спад люминесценции близким к экспоненциальному. Как уже

Таблица 11

Функция  $\tau_0(x)$ ,  $x = 1/\gamma$ 

x	q						
	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95
0,0	1,37	1,58	1,91	2,48	3,67	7,33	14,78
0,1	1,43	1,64	1,98	2,58	3,69	7,37	14,80
0,2	1,45	1,68	2,03	2,63	3,76	7,44	14,82
0,3	1,48	1,71	2,07	2,68	3,83	7,52	14,90
0,4	1,49	1,74	2,10	2,72	3,89	7,60	15,00
0,5	1,51	1,76	2,13	2,76	3,94	7,67	15,08
0,6	1,52	1,77	2,16	2,79	3,99	7,74	15,18
0,7	1,53	1,79	2,18	2,82	4,03	7,80	15,27
0,8	1,54	1,80	2,19	2,85	4,07	7,88	15,36
0,9	1,54	1,81	2,21	2,87	4,10	7,94	15,45
1,0	1,55	1,82	2,22	2,89	4,14	8,00	15,54
2,0	1,59	1,88	2,32	3,01	4,37	8,46	16,29
3,0	1,61	1,91	2,36	3,10	4,50	8,74	16,84
4,0	1,62	1,93	2,39	3,14	4,58	8,93	17,24
5,0	1,63	1,94	2,41	3,18	4,64	9,09	17,57
6,0	1,64	1,96	2,42	3,20	4,68	9,19	17,82
7,0	1,64	1,96	2,43	3,21	4,71	9,27	18,02
8,0	1,64	1,96	2,44	3,23	4,74	9,33	18,17
9,0	1,65	1,96	2,44	3,23	4,76	9,39	18,34
10,0	1,65	1,97	2,45	3,25	4,77	9,44	18,44
30,0	1,66	1,98	2,48	3,29	4,88	9,77	19,29
50,0	1,66	1,99	2,49	3,31	4,90	9,90	19,48
100,0	1,66	2,00	2,50	3,34	4,92	9,93	19,63
$\infty$	1,67	2,00	2,50	3,34	5,00	10,00	20,00

указывалось, если этот спад является экспоненциальным, то величины  $\tau_0$  и  $\tilde{\tau}_0$  должны совпадать. Такое совпадение с точностью до 2 — 3% действительно имеет место при  $q < 0,4$ . В этой области значений  $q$

$$\tau_0(v, \theta) \simeq \tilde{\tau}_0(v, \theta) = 1 + \frac{1}{v} \int_0^{\infty} a(v_1) b(v_1) dv_1 \ln \left( 1 + \frac{v}{b(v_1)} \right) + \\ + \frac{\cos \theta}{b(v)} \int_0^{\infty} a(v_1) b(v_1) dv_1 \ln \left( 1 + \frac{b(v)}{b(v_1) \cos \theta} \right). \quad (7,47)$$

В той области спектра, где  $b(v) \ll 1$ , формула (7,47) переходит в ранее полученную Галаниным [51]:

$$\tau_0(\gamma) \simeq \tilde{\tau}_0(\gamma) = 1 + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} E(v) \eta(v) dv \left[ 1 + \frac{b(v)}{v} \ln \left( 1 + \frac{v}{b(v)} \right) \right]. \quad (7,48)$$

Изложенный выше подход, отвечая на вопрос о характеристиках излучения, вышедшего из среды, не приводит к эффективному методу расчета распределения экситонов по глубине. В то же время для исследования некоторых проблем, связанных с участием экситонов, знание этого распределения может оказаться существенным (см., например, работу Конобеева и автора [52] по теории спектральной зависимости фототока в молекулярных кристаллах).

В настоящее время существует много различных методов решения уравнений переноса, которым удовлетворяет функция  $c(z, \gamma)$ . Обзор многих из методов читатель может найти в монографиях по теории реакторов (см., например, [53]). Здесь мы остановимся лишь на одном простом приближенном методе, который был использован в работе автора [40]. В соответствии с этим методом\*), в уравнении (7,23), взятом в  $q$ -приближении, ядро интегрального уравнения, т. е. функция  $E_1(|z - z_1|)$ , заменяется более простым ядром вида  $\mu e^{-\mu|z - z_1|}$ , где  $\mu = 3$  определяется из условия минимума квадратичного отклонения. После указанной замены уравнения (7,23) и (7,9) можно решить точно. Вычисление среднего «экспоненциального» времени затухания для той области спектра, где поглощение света люминесценции несущественно, в этом случае приводит к соотношению

$$\tilde{\tau}_0 = \frac{\gamma \left(1 - \frac{q}{2}\right) + 3\sqrt{1-q}}{(1-q)(\gamma + 3\sqrt{1-q})}. \quad (7,49)$$

Если  $\gamma = k/k_0 \gg 1$ , то

$$\tilde{\tau}_0 = \frac{1 - \frac{q}{2}}{1 - q}. \quad (7,50)$$

Если же  $\gamma \ll 1$ , то

$$\tilde{\tau}_0 = \frac{1}{1 - q}. \quad (7,51)$$

Формула (7,51) впервые была получена Галаниным [51], однако без критерия применимости ( $\gamma \ll 1$ ).

Как это было показано Конобеевым [54], соотношения (7,50) и (7,51), хотя и были в [40] получены приближенным способом, являются точными, причем это заключение остается справедливым и в том случае, когда  $q$ -приближение не используется. Что же касается соотношения (7,49), то оно для промежуточной области значений  $\gamma$  является лишь удобной экстраполяцией, точность которой, однако, не ниже, чем точность современных экспериментов по определению времени затухания люминесценции.

\*) Этот метод затем был использован Галаниным, Конобеевым и Чижиковой [77] для определения закона затухания люминесценции антрацена при  $\gamma$ -возбуждении.

*Спектр и время затухания люминесценции  
кристаллов конечной толщины*

Метод, аналогичный использованному в первых двух разделах этого параграфа, можно применить и для рассмотрения кристаллов конечной толщины [39]. В этом случае вместо (7,14) надо использовать функцию

$$R_0(\xi, \gamma) = \int_0^{z_0} e^{-\xi z} c_0(z, \gamma) dz. \quad (7,52)$$

Эта величина выражается через значения функции  $c_0(z, \gamma)$  при  $z=0$  и  $z=z_0$  следующим образом:

$$R_0(\xi, \gamma) = \frac{c_0(0, \gamma) c_0(0, \xi) - c_0(z_0, \gamma) c_0(z_0, \xi)}{\xi + \gamma}, \quad (7,53)$$

где функции  $\varphi(x) \equiv c_0(0, \gamma)$  и  $\tilde{\chi}(x) \equiv c_0(z_0, \gamma)$  удовлетворяют системе двух нелинейных уравнений:

$$\varphi(x) = 1 + x \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{1/b(\nu)} \frac{\varphi(x)\varphi(y) - \tilde{\chi}(x)\tilde{\chi}(y)}{x+y} dy, \quad (7,54)$$

$$\tilde{\chi}(x) = e^{-\frac{z_0}{x}} + x \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{1/b(\nu)} \frac{\varphi(x)\tilde{\chi}(y) - \varphi(y)\tilde{\chi}(x)}{y-x} dy.$$

В  $q$ -приближении эти уравнения совпадают с полученными Чандрасекаром [46] при исследовании рассеяния света в планетных атмосферах. Если безразмерная толщина кристалла  $z_0 \rightarrow \infty$ , то  $\tilde{\chi}(x) \rightarrow 0$ . В этом случае уравнение для  $\varphi(x)$  переходит в уравнение (7,18).

В нестационарном случае для определения  $\tau_0$  и  $\tilde{\tau}_0$  [см. (7,3) и (7,4)] аналогично предыдущему достаточно рассмотреть величины

$$R(\xi, \gamma) = \int_0^{z_0} e^{-\xi z} \tilde{\varphi}(z, \gamma) dz \quad (7,55)$$

и

$$T(\xi, \gamma) = \int_0^{z_0} e^{-\xi z} \tilde{\psi}(z, \gamma) dz, \quad (7,56)$$

где функции  $\tilde{\varphi}(z, \gamma)$  и  $\tilde{\psi}(z, \gamma)$  определены соотношениями (7,24) и (7,25). Можно показать [39], что

$$R(\xi, \gamma) = \frac{1}{\xi + \gamma} [\tilde{\varphi}(0, \gamma) c_0(0, \xi) + \tilde{\varphi}(0, \xi) c_0(0, \gamma) - \tilde{\varphi}(z_0, \gamma) c_0(z_0, \xi) - \tilde{\varphi}(z_0, \xi) c_0(z_0, \gamma)] - R_0(\xi, \gamma), \quad (7,57)$$



$$T(\xi, \gamma) = \frac{1}{\xi + \gamma} [\tilde{\psi}(0, \gamma) c_0(0, \xi) + \tilde{\psi}(0, \xi) c_0(0, \gamma) - \\ - c_0(z_0, \gamma) \tilde{\psi}(z_0, \xi) - c_0(z_0, \xi) \tilde{\psi}(z_0, \gamma) + \tilde{\varphi}(0, \gamma) \tilde{\varphi}(0, \xi) - \\ - \tilde{\varphi}(z_0, \xi) \tilde{\varphi}(z_0, \gamma)] - R(\xi, \gamma) - R_0(\xi, \gamma). \quad (7,58)$$

Таким образом, величина  $R(\xi, \gamma)$  определяется через значения функций  $\tilde{\varphi}(0, \gamma) \equiv M(x)$  и  $\tilde{\varphi}(z_0, \gamma) \equiv N(x)$ , а величина  $T(\xi, \gamma)$ , кроме того, — через значения функций  $\tilde{\psi}(0, \gamma) \equiv K(x)$  и  $\tilde{\psi}(z_0, \gamma) \equiv L(x)$ . Функции  $M(x)$ ,  $N(x)$ , а также функции  $K(x)$ ,  $L(x)$  удовлетворяют попарно следующим системам линейных уравнений:

$$M(x) = 1 + x \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{1/b(\nu)} \left[ \frac{\varphi(z) M(x) + \varphi(x) M(z)}{z+x} - \right. \\ \left. - \frac{\tilde{\chi}(x) N(z) + \tilde{\chi}(z) N(x)}{z+x} \right] dz, \quad (7,59a)$$

$$N(x) = e^{-z_0/x} + x \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{1/b(\nu)} \left[ \frac{M(x) \tilde{\chi}(z) - \tilde{\chi}(x) M(z)}{z-x} + \right. \\ \left. + \frac{\varphi(x) N(z) - N(x) \varphi(z)}{z-x} \right] dz, \quad (7,59b)$$

$$K(x) = 1 + x \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{1/b(\nu)} \left[ \frac{M(x) M(z) + N(x) N(z)}{z+x} + \right. \\ \left. + \frac{\varphi(x) K(z) + \varphi(z) K(x)}{x+z} - \frac{\tilde{\chi}(x) L(z) + \tilde{\chi}(z) L(x)}{z+x} \right] dz, \quad (7,60a)$$

$$L(x) = e^{-\frac{z_0}{x}} + x \int_0^{\infty} a(\nu) b(\nu) d\nu \int_0^{1/b(\nu)} \left[ \frac{M(x) N(z) - M(z) N(x)}{z-x} + \right. \\ \left. + \frac{\varphi(x) L(z) - \varphi(z) L(x)}{z-x} - \frac{\tilde{\chi}(x) K(z) - \tilde{\chi}(z) K(x)}{z-x} \right] dz. \quad (7,60b)$$

При  $z_0 \rightarrow \infty$  функции  $N(x)$  и  $L(x) \rightarrow 0$ . При этом  $M(x) \rightarrow \chi(x)$ , а  $K(x) \rightarrow \varphi(x) \omega(x)$  (см. предыдущий раздел этого параграфа).

В  $q$ -приближении результаты численного расчета функций  $\varphi(x)$ ,  $\tilde{\chi}(x)$ ,  $M(x)$ ,  $N(x)$ ,  $K(x)$  и  $L(x)$  для значений  $q = 0,5$ ;  $0,8$  и  $0,9$  при различных  $z_0$  приведены в работе [39]. Времена затухания, вычисленные на основании этих данных для области частот, где  $b(\nu) \ll 1$ , приведены там же. Если же величина  $q < 0,4$ , то эти функции можно найти из уравнений (7,59), (7,60) методом последовательных приближений в виде разложений по степеням  $q$ .

Самсон в ряде своих работ [55] предложил весьма эффективный метод нахождения приближенных аналитических выражений для функций  $\varphi(x)$  и  $\tilde{\chi}(x)$ . В основе этого метода, развитого для уравнений в  $q$ -приближении, лежит то обстоятельство, что подинтегральные выражения в (7,54) являются медленно изменяющимися функциями  $u$ . Поэтому приближенно эти выражения можно вынести за знак интеграла в некоторой средней точке, выбор которой в значительной степени произволен. В работе [55] было показано, что если в качестве такой точки взять  $u = 1/2$ , то отличие получаемых решений для  $\varphi$  и  $\tilde{\chi}$  от точных составляет 2—3%. Прodelывая эту процедуру для уравнений (7,54), взятых в  $q$ -приближении, получаем

$$\varphi(x) = 1 + \frac{qx}{2x+1} \left[ \varphi(x) \varphi\left(\frac{1}{2}\right) - \tilde{\chi}(x) \tilde{\chi}\left(\frac{1}{2}\right) \right], \quad (7,61a)$$

$$\tilde{\chi}(x) = e^{-z_0/x} + \frac{qx}{2x-1} \left[ \varphi\left(\frac{1}{2}\right) \tilde{\chi}(x) - \varphi(x) \tilde{\chi}\left(\frac{1}{2}\right) \right]. \quad (7,61b)$$

Разрешая эту систему уравнений относительно функций  $\varphi(x)$  и  $\tilde{\chi}(x)$ , находим

$$\varphi(x) = \frac{1 - \frac{qx}{2x-1} \varphi\left(\frac{1}{2}\right) - \frac{qx}{2x+1} \tilde{\chi}\left(\frac{1}{2}\right) e^{-z_0/x}}{4(1-q)x^2 - 1} (4x^2 - 1). \quad (7,62)$$

Поскольку функция  $\varphi(x)$  конечна при всех  $x$ , из (7,62) следует, что при  $x = x_0 \equiv \frac{1}{2}(1-q)^{-1/2}$  должен обращаться в нуль не только знаменатель, но и числитель. Отсюда следует, что

$$1 - \frac{qx_0}{2x_0-1} \varphi\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{qx_0}{2x_0+1} \tilde{\chi}\left(\frac{1}{2}\right) e^{-z_0/x_0}. \quad (7,63)$$

Второе уравнение, связывающее  $\varphi\left(\frac{1}{2}\right)$  и  $\tilde{\chi}\left(\frac{1}{2}\right)$ , можно получить, положив в правой части уравнения (7,61a)  $x = 1/2$ . Используя это уравнение, а также (7,63), получаем

$$\begin{aligned} \varphi\left(\frac{1}{2}\right) &= 4x_0 \frac{(2x_0+1) - (2x_0-1) e^{-2z_0/x_0}}{(2x_0+1)^2 - (2x_0-1)^2 e^{-2z_0/x_0}}, \\ \tilde{\chi}\left(\frac{1}{2}\right) &= \frac{8x_0 e^{-z_0/x_0}}{(2x_0+1)^2 - (2x_0-1)^2 e^{-2z_0/x_0}}. \end{aligned} \quad (7,64)$$

Выражения (7,64) совместно с (7,61) полностью в рассматриваемом приближении определяют функции  $\varphi(x)$  и  $\tilde{\chi}(x)$ .

Конобеев [56] применил этот подход также для нахождения функций  $M(x)$  и  $N(x)$  и, таким образом, вычислил приближенно зависимость среднего «экспоненциального» времени затухания люминесценции от величины  $q$  и толщины кристалла.

На основе соотношений (7,35), (7,53) и (7,57) находим, что в той области частот, где поглощением света люминесценции можно пренебречь,

$$\tilde{\tau}_0 = \frac{R(\gamma, 0)}{R_0(\gamma, 0)} = \frac{M(x) - N(x)}{\varphi(x) - \tilde{\chi}(x)} + \frac{M(\infty)}{\varphi(\infty)} - 1. \quad (7,65)$$

Используя это соотношение, Конобеев в [56] для величины  $\tilde{\tau}_0$  при  $\gamma \gg 1$  получил следующее выражение:

$$\tilde{\tau}_0(\gamma) = \frac{1 - \frac{q}{2}}{1 - q} - 2qx_0^2 \frac{x_0(2x_0 + 1)^2 - (2x_0 - 1)^2 [z_0(2x_0 + 1) + 1]}{x_0(2x_0 + 1)^2 - (2x_0 - 1)^2 [z_0(2x_0 + 1) - 1]} e^{-2z_0/x_0} \times \\ \times e^{-z_0/x_0}. \quad (7,66)$$

В большинстве экспериментальных исследований для возбуждения люминесценции используется свет, коэффициент поглощения которого намного превосходит коэффициент поглощения наиболее реабсорбируемого света. Поэтому мы здесь и ограничимся лишь формулой (7,66) для  $\tilde{\tau}_0$  при  $\gamma \gg 1$ , хотя формула и для более общего случая аналогично может быть получена.

В заключение отметим также работы Степанова и Самсона [57, 58], в которых получен целый ряд удобных формул для времени затухания люминесценции при импульсном возбуждении, при наблюдении «на просвет» и т. д. В этих работах развивался также метод, основанный на учете различных порядков излучения (т. е. метод последовательных приближений), который достаточно эффективен лишь при малых  $q$ . Результаты этих исследований читатель может найти в обзоре Самсона [59], в котором приведена также соответствующая более подробная библиография.

## § 8. Экспериментальные исследования кинетических параметров, определяющих перенос энергии электронного возбуждения в молекулярных кристаллах, и сравнение результатов этих исследований с теорией

К настоящему времени уже опубликовано большое количество экспериментальных исследований по переносу энергии электронного возбуждения в молекулярных кристаллах (обзор этих работ см., например, в статьях [60 — 62]). На основе результатов этих исследований можно сделать вывод о том, что в молекулярных кристаллах, содержащих примесные молекулы, главную роль играет безизлучательный перенос энергии от основного вещества к примеси, что подтверждает первоначальную идею Боуэна. Роль излучательного механизма переноса (через фотоны люминесценции) в большинстве кристаллов невелика и может быть существенной лишь при очень малых концентрациях примеси, когда среднее расстояние между

примесными молекулами превышает длину диффузионного смещения электронного возбуждения (относительная роль безизлучательного и излучательного механизмов переноса энергии электронного возбуждения от основного вещества к примеси в зависимости от концентрации примеси проанализирована в работе автора [48]).

Что же касается чистых кристаллов, то в них при наличии перекрытия спектров испускания и поглощения излучательный механизм переноса, как уже подчеркивалось в предыдущем параграфе, существенно влияет на характеристики люминесценции и, в частности, значительно увеличивает время жизни фотона в кристалле.

Для того чтобы сравнить результаты теории реабсорбции света люминесценции, развитой в предыдущем параграфе, с результатами

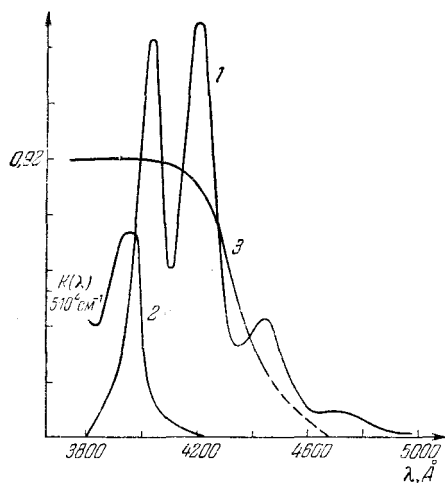


Рис. 23.

эксперимента, необходимо знать функции  $\rho(\nu)$ ,  $k(\nu)$  и  $\eta(\nu)$ , причем величины  $\rho(\nu)$  и  $\eta(\nu)$  должны быть определены в опытах с очень тонкими кристаллами, когда реабсорбция незначительна.

Перечисленные величины для антрацена при комнатной температуре были измерены Галаниным. На рис. 23 по данным Галанина приведены: 1 — спектр люминесценции очень тонкого кристалла (практически без реабсорбции), 2 — спектр поглощения  $k(\lambda)$  и 3 — спектр выхода. Расчет по формуле (7,21) с использованием этих данных приводит к значению  $q = 0,72$ . Время затухания

люминесценции для антрацена было измерено Райтом [63]. При освещении светом в области сильного поглощения (3000 — 3900 Å) для толстого кристалла Райт нашел, что время затухания люминесценции  $t_{\text{крист}} = \tau_0/P = (18,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}$  сек. С другой стороны, по измерениям Райта, время затухания люминесценции в условиях, когда реабсорбция незначительна (тонкие пленки), составляет  $t_{\text{мол}} = 1/P = (6,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$  сек. Таким образом, отношение  $t_{\text{крист}}/t_{\text{мол}} = \tau_0 = 2,81$ .

Из рис. 23 следует, что величина  $k_0 \approx 0,5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ . В то же время в интервале длин волн  $3000 \text{ Å} < \lambda < 3900 \text{ Å}$  величина коэффициента поглощения  $k \geq 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, в рассматриваемом интервале длин волн величина  $\gamma$  [см. (7,5)] равна примерно 10. Используя данные, представленные в табл. 7, находим, что при

$x = 1/\gamma = 0,1$  значение  $\tau_0$  (т. е. время затухания люминесценции кристалла в единицах  $t_{\text{мол}} = 1/P$ ) равно  $\tau_0 \simeq 2,8$  в хорошем согласии с результатом эксперимента.

Сравнение теории с экспериментом для того случая, когда необходимо учитывать конечность толщины кристалла, проведено Конобеевым [56]. Используя полученное им соотношение (7,66), которое при  $z_0 \rightarrow 0$  дает  $\tilde{\tau}_0 = 1$ , а при  $z_0 \rightarrow \infty$  переходит в соотношение (7,50), Конобеев показал, что эксперименты Вольфа [64] по измерению времени затухания люминесценции нафталина в зависимости от толщины кристалла с большой точностью описываются формулой (7,66), если  $q \simeq 0,73$ . Это значение не произвольно. Оно получается, если воспользоваться табл. 7 и экспериментальными значениями Вольфа

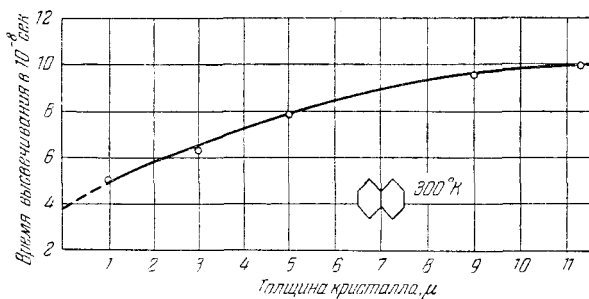


Рис. 24.

(рис. 24), в соответствии с которым время затухания люминесценции, вызванной интенсивно поглощающимся в нафталине светом ( $\gamma \simeq 10$ ), для очень тонких кристаллов равно  $t_{\text{мол}} = 1/P = 4 \cdot 10^{-8}$  сек, а для очень толстых  $t_{\text{крист}} = 11,5 \cdot 10^{-8}$  сек, так что их отношение равно  $\tau_0 = 11,5/4 \simeq 2,9$ . При указанном значении величины  $q$  наилучшее согласие с результатами эксперимента (отклонение порядка 1 -- 2%) достигается, если коэффициент поглощения наиболее реабсорбируемого света, который определяет величину  $z_0$ , фигурирующую в формуле (7,66),  $z_0 = dk_0$ , принять равным  $k_0 \simeq 10^3$  см $^{-1}$ .

В связи со сказанным ясно, что независимое измерение этой величины представляло бы большой интерес.

Перейдем теперь к обсуждению результатов тех немногочисленных экспериментальных работ, в которых определялись кинетические параметры, характеризующие безизлучательный, экситонный механизм переноса энергии электронного возбуждения в молекулярных кристаллах.

Первые четыре работы этого направления были опубликованы в 1956 — 1957 гг. Три из них, хотя и относились к кристаллу антрацена, были выполнены с помощью различных методик.

В работе Галанина и Чижиковой [23] исследовалась сенсibilизированная люминесценция нафтацена, растворенного в кристалле антрацена. Яркая зеленая люминесценция нафтацена в антрацене неоднократно изучалась и ранее (см., например, [1]). Было показано, что очень незначительная примесь нафтацена (порядка  $10^{-5}$  —  $10^{-4}$  моль/моль) приводит к резкому уменьшению интенсивности люминесценции антрацена и к появлению сильной люминесценции нафтацена. При указанных концентрациях возбуждающий свет поглощается преимущественно в антрацене, что непосредственно приводит к заключению о переносе энергии возбуждения. Наблюдавшееся при этом уменьшение длительности времени жизни возбужденного состояния молекул антрацена говорит о том, что этот перенос энергии возбуждения не сводится к поглощению света люминесценции антрацена нафтаценом, а является безизлучательным резонансным переносом.

В соответствии с (6,15) при малых концентрациях примеси время жизни экситона в основном веществе  $t = 1/P$  определяется соотношением

$$\frac{t}{t_0} = 1 - 4\pi \mathcal{D}Rnt_0, \quad (8,1)$$

где  $t_0 = 1/P_0$  — время жизни возбуждения при отсутствии примеси. Величины  $t$  и  $t_0$  определялись экспериментально. При этом для произведения  $\mathcal{D}R$  было получено значение  $\mathcal{D}R = 2,9 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/сек.

Как уже подчеркивалось в § 6, соотношение (6,15) пригодно лишь в том случае, если длина свободного пробега экситона мала по сравнению с радиусом захвата  $R$ . Если, например, для  $R$  принять значение  $R = 40 \text{ \AA}$ , то  $\mathcal{D} = 7 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/сек, и т. д. Однако, для того чтобы правильно оценить величину  $R$ , необходимо знать, какими экситонами осуществляется перенос энергии от основного вещества к примеси. Если, как это предполагалось Галаниным и Чижиковой, перенос осуществляют «локализованные» экситоны, то для них формула (8,1) обоснована, причем величину  $R$  при этом можно оценить, используя соотношение (5,5). Используя формулу Ферстера, Галанин и Чижикова получили, что  $\mathcal{D} = 4,5 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/сек, так что длина диффузионного смещения оказалась равной  $\sqrt{\mathcal{D}t_0} \simeq 140 \text{ \AA}$ . К сожалению, формула Ферстера (5,7) для расстояний  $|\mathbf{n} - \mathbf{n}'| = a$ , как уже указывалось в § 5, непригодна. Кроме того, до настоящего времени не измерена температурная зависимость коэффициента диффузии экситонов в антрацене. Поскольку, как это следует из содержания §§ 2 и 3, зависимости коэффициентов диффузии свободных и локализованных экситонов качественно различаются, измерения зависимости  $\mathcal{D}(T)$  позволили бы ответить на вопрос о том, насколько выводы, сделанные в работе [23], являются обоснованными.

В работе Кучерова, Файдыша и автора [36] длина диффузионного смещения экситона в антрацене определялась по сопоставлению эк-

спериментально найденных зависимостей квантовых выходов основного вещества и примеси от концентрации и коэффициента поглощения возбуждающего света с теоретическими зависимостями (6,24) и (6,26), полученными на основе уравнения диффузии (6,3). В результате такого сопоставления найдено, что длина диффузионного смещения экситона равна примерно  $0,15\mu$ , что на порядок больше значения, найденного в работе Галанина и Чижиковой. Правда, фактически путем указанной процедуры можно определить лишь безразмерную величину — произведение длины диффузионного смещения экситона на коэффициент поглощения света, а в работе [36] для этого коэффициента было использовано в расчетах заниженное в два—три раза значение\*). Тем не менее даже исправленное значение длины диффузионного смещения остается большим найденного Галаниным и Чижиковой в три — пять раз.

Оба описанных выше экспериментальных метода нахождения длины диффузионного смещения требуют знания не только таких величин, как коэффициент поглощения света, но и концентрации примеси. Третий метод — метод Симпсона [37] — является, пожалуй, наиболее простым и точным, и мы его опишем поэтому более подробно.

Допустим, что не содержащий каких-либо примесей кристалл антрацена изготовлен в форме плоскопараллельной пластинки толщиной  $d$ , вырезанной перпендикулярно оси  $x$ . Если на одну из поверхностей такого кристалла (например, на поверхность  $x = d$ ) нанести слой детектора экситонов, например кристалл антрацена с большой концентрацией люминесцирующей примеси — нафтацена, а вторую поверхность кристалла освещать светом, частота которого лежит в основной полосе поглощения кристалла антрацена, то в том случае, когда толщина кристалла  $d$  больше глубины проникновения возбуждающего люминесценцию света, по интенсивности характерного свечения детектора можно непосредственно судить о подвижности экситонов.

Решая уравнение диффузии (6,3) при граничных условиях

$$\left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=0} = 0, \quad c(x=d) = 0, \quad (8,2)$$

легко убедиться, что в стационарном случае  $\left(\frac{\partial c}{\partial t} = 0\right)$  поток экситонов на детектор

$$S = -D \left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=d} = \frac{Ik^2\lambda^2}{k^2\lambda^2 - 1} \left\{ \operatorname{sch} \frac{d}{\lambda} - e^{-kd} \left( 1 + \frac{\operatorname{th} \frac{d}{\lambda}}{k\lambda} \right) \right\}. \quad (8,3)$$

Если каждый экситон, попавший в детектор, дает квант люминесценции нафтацена, то, сравнивая с формулой (8,3) эксперимен-

\*) На это обстоятельство обратил наше внимание А. Н. Файдыш.

тальную зависимость интенсивности свечения нафтацена от толщины  $d$ , можно найти величину диффузионного смещения  $\lambda = \sqrt{\mathcal{D}/P_0}$ . Полагая, что коэффициент поглощения света в основной полосе поглощения антрацена равен  $k = 8,2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ , Симпсон для  $\lambda$  получил значение  $\lambda = 0,046 \mu$ , близкое к полученному в работе Кучерова, Файдыша и автора [36]\*). В своей работе Симпсон использовал кристаллы, толщина которых  $d$  не превышала  $0,6 \mu$ . Поэтому реабсорбция света люминесценции антрацена в этих условиях вряд ли могла существенно повлиять на интенсивность переноса энергии от основного вещества к примеси. Принимая во внимание полученное Симпсоном значение  $\lambda$ , а также то, что время жизни экситона  $1/P_0$  по уже упоминавшимся данным Райта равно  $6 \cdot 10^{-9} \text{ сек}$ , находим коэффициент диффузии экситона равным  $\mathcal{D} \simeq 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек}$ . При сравнении результатов Симпсона с результатами работы [36] следует иметь в виду, что в них при решении уравнения диффузии использовались различные граничные условия на освещенной поверхности кристалла.

Вид граничного условия зависит от состояния поверхности, так что условие полного отражения экситонов от границы кристалла, использованное Симпсоном, обосновано, если поверхность кристалла лишена загрязнений, а роль переходов объемных экситонов в поверхностные ничтожно мала. Сейчас трудно судить, насколько граничные условия в работах [36, 37] были выбраны верно. Отметим только, что, поскольку при  $k = 8,2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  большинство экситонов в кристалле образуется вблизи от освещенной поверхности (на расстоянии порядка длины диффузионного смещения), вопрос этот весьма существен и требует специального рассмотрения.

В работе Борисова и Вишневого [65] предпринята попытка определения длины диффузионного смещения экситона в нафталине по зависимости квантового выхода люминесценции примеси антрацена от коэффициента поглощения возбуждающего света. В работе предполагалось, что интенсивность примесной люминесценции уменьшалась с ростом коэффициента  $k$  из-за фотоокисления антрацена, имеющего место на поверхности кристалла. К сожалению, в этой работе использовались очень большие кристаллы ( $d = 0,5 \text{ см}$ ) и реабсорбция несколько увеличивала эффективность переноса. Кроме того, фотоокисление антрацена происходит и на некоторой глубине внутри кристалла, что не принималось во внимание. В результате найденное в работе [65] значение длины диффузионного смещения экситона оказалось весьма значительным:  $\lambda = 2000 - 3000 \text{ \AA}$ .

Недавно Галлус и Вольф [66], используя метод Симпсона, определили длину диффузионного смещения синглетных экситонов в кри-

\*) Если учесть исправленное значение  $k$ .



сталле фенантрена. Для того случая, когда на освещенной поверхности использовалось граничное условие  $\left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=0} = 0$ , было найдено значение  $\lambda = 78 \pm 25 \text{ \AA}$ . Если же использовалось граничное условие  $c(0) = 0$ , длина диффузионного смещения оказывалась равной  $\lambda = 152 \pm 48 \text{ \AA}$ . Вопрос о том, какое из этих двух граничных условий является более обоснованным в условиях их опытов, авторы работы [66] оставляют открытым.

Теоретическая оценка длины диффузионного смещения экситонов в антрацене была предпринята Трлифаем [67], который исходил из того предположения, что перенос энергии в антрацене осуществляется локализованными экситонами. Используя для вычисления вероятности перескока возбуждения от одной из молекул к соседней формулу Ферстера — Декстера, т. е. формулу (5,7), которая, как уже указывалось в § 5, в данном случае непригодна, Трлифай получил для длины диффузионного смещения экситона хорошее согласие с результатом измерений Симпсона [37].

Однако, даже если отвлечься от неточности этих расчетов, а также от возможной неточности результатов Симпсона, связанных, например, с выбором граничных условий\*), на основании расчетов Трлифая еще нельзя сделать вполне определенный вывод о типе экситонов в антрацене, ответственных за перенос энергии при комнатных температурах. Дело в том, что последовательный учет теплового движения в рамках модели свободных экситонов также может дать для коэффициента диффузии экситона значение  $D \sim 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Однако для такого расчета необходимо знать структуру всей экситонной зоны, поскольку при комнатных температурах энергия теплового движения сравнима с шириной экситонной зоны в антрацене. Структура же экситонной зоны в антрацене, да и вообще в молекулярных кристаллах, до настоящего времени все еще недостаточно изучена. Из сказанного поэтому следует, что особенно большой интерес представляют экспериментальные исследования диффузии экситонов при низких температурах. В этих условиях сравнение экспериментально найденной температурной зависимости коэффициента диффузии с зависимостями, которые для различных моделей следуют из теории, позволяет более однозначно делать выводы о типе экситонов, ответственных за перенос энергии от основного вещества к примеси. Поскольку при низких температурах «заселена» только небольшая часть состояний свободных экситонов в окрестности минимума энергии, знание структуры всей зоны в ряде вопросов кинетики экситонов не является необходимым.

---

\*) Замена граничного условия, которое использовал Симпсон, граничным условием  $c(0) = 0$  увеличивает длину диффузионного смещения примерно в два раза, а коэффициент диффузии — в четыре раза.

Ясно, что для исследования температурной зависимости коэффициента диффузии можно, вообще говоря, использовать те же методы, которые были использованы для нахождения длины диффузионного смещения экситона. Однако в известных нам двух работах этого направления был использован один и тот же метод. Именно, в работах Казаса и Цалана [68] и Хаммера и Вольфа [69] экспериментально в зависимости от температуры определялось отношение интенсивности люминесценции примеси  $B_1$  к интенсивности люминесценции основного вещества  $B_0$  в кристаллах нафталина с примесью антрацена в условиях, когда возбуждающий люминесценцию свет поглощался только в основном веществе. В работе [68] концентрация примеси изменялась в широких пределах: от  $n = 4 \cdot 10^{-8} N_0$  до  $n = 4,8 \cdot 10^{-3} N_0$ , где  $N_0$  — число молекул основного вещества в единице объема. При этом было обнаружено, что отношение интенсивностей  $B_1/B_0$ , определяемое формулой (6,27), в области высоких концентраций в интервале температур 125—300°К практически не зависит от температуры, а при низкой концентрации  $n = 4 \cdot 10^{-8} N_0$  с ростом температуры уменьшается в несколько раз.

При  $n = 4 \cdot 10^{-8} N_0$  среднее расстояние между молекулами примеси составляет примерно 300 постоянных решетки. Поскольку длина свободного пробега экситона в нафталине, по-видимому, по крайней мере на порядок меньше этого расстояния даже в том случае, если экситон является свободным и рассеивается только на фонах \*), скорость захвата экситонов примесью должна зависеть от коэффициента диффузии экситона. В то же время при высоких концентрациях примеси длина свободного пробега в выражение для величины  $P$  не входит (см. § 6). Поэтому уже на основании результатов работы [68] можно сделать вывод о том, что в нафталине перенос энергии осуществляют свободные экситоны, ибо тепловое движение, как оказалось, препятствует захвату экситонов, а не ускоряет его, как это должно бы быть для экситонов локализованных (см. § 2).

Еще более убедительное подтверждение этот вывод получил в работе Хаммера и Вольфа [69]. Эти авторы показали, что в интервале температур 6—100°К отношение  $B_1/B_0$  изменяется по закону, который в первом приближении имеет вид  $B_1/B_0 \sim \frac{1}{\sqrt{T}}$ .

В соответствии с (6,27) и (6,17) отношение  $B_1/B_0$  можно представить следующим образом:

$$\frac{B_1}{B_0} = \frac{\eta}{\eta_0} \frac{4\pi \mathcal{D} R n}{1 + \gamma \frac{R}{l}} t_0, \quad (8,4)$$

\*) В нафталине энергия  $U_0$ , фигурирующая в формуле (3,23) для длины свободного пробега экситона, в несколько раз больше ширины экситонной зоны.

где  $t_0 = (P_0 + P_T)^{-1}$  — время жизни экситона в основном веществе, а  $\eta_0 = P_0/(P_0 + P_T)$  — «молекулярный» квантовый выход люминесценции в основном веществе в отсутствие примеси.

В интервале температур 6—100° К, как это показывают независимые измерения, величины  $\eta$ ,  $\eta_0$  и  $t_0$  изменяются очень слабо (на десятки процентов). Поэтому наблюдаемое изменение отношения  $B_1/B_0$  в этом интервале температур может быть обусловлено только температурной зависимостью величин  $\mathcal{D}$ ,  $R$  и  $l$ .

Из результатов работы [69] можно сделать вывод о том, что в обсуждаемом интервале температур выполняется неравенство  $l \leq R$ . Действительно, если бы выполнялось неравенство  $l > R$ , то отношение  $4\pi\mathcal{D}R / (1 + \gamma \frac{l}{R})$  было бы равно  $\bar{\nu}\pi R^2$ , т. е. вероятности захвата экситона примесью, найденной без учета эффекта «выведания» потока экситонов в окрестности примеси. При низких температурах эта вероятность должна слабо зависеть от температуры, поскольку при низких температурах захват экситона ловушкой сопровождается в основном не поглощением, а испусканием фононов. Кроме того, с повышением температуры эта вероятность должна возрастать\*), тогда как экспериментально найденное отношение  $B_1/B_0$  в этом случае падает.

На основании результатов работы Броуде, Рашбы и Шеки [70] можно, по-видимому, сделать вывод о том, что минимум энергии в нижней синглетной экситонной зоне нафталина близок к точке  $k \simeq 0$ . Однако абсолютное значение эффективной массы экситона в этой зоне все еще остается неизвестным. Это обстоятельство не позволяет судить, насколько выполняется в интервале температур 6—100° К неравенство (3,14) и, следовательно, в какой мере в этой области температур имеет место закон  $\mathcal{D} \sim 1/\sqrt{T}$ .

Если, однако, исходить из данных относительно величины давидовского расщепления  $\Delta$  и считать, что ширина рассматриваемой экситонной зоны порядка  $\Delta \simeq 100 \text{ см}^{-1}$ , а приближение эффективной массы справедливо почти во всей зоне, то  $m^* \simeq 100m$ , где  $m$  — масса свободного электрона. В этом случае в интервале температур 6—100° К неравенство (3,14) не выполняется, так что при этом  $\mathcal{D} \simeq \text{const}$ . Если, кроме того, в знаменателе формулы (8,4) пренебречь слагаемым  $\gamma l/R$ , то

$$B_1/B_0 \simeq \mathcal{D}R \sim T^{-1/4}$$

[здесь мы использовали аналог закона Бете, в соответствии с которым (см. § 5) сечение захвата в области низких  $T$   $\sigma = \pi R^2 \sim 1/\bar{\nu} \sim T^{-1/2}$ ].

\*) Разность уровней примеси и основного вещества в рассматриваемом случае  $\geq 0,5 \text{ эв}$ . Поэтому антрацен в нафталине является глубокой ловушкой для экситонов.

что, однако, не согласуется с данными работы [69], где было найдено

$$B_1/B_0 \sim T^{-1/2}.$$

Согласие, по крайней мере качественное, может быть достигнуто, в частности, если допустить, что:

а)  $n^*/m \simeq 10$ ; в этом случае, в соответствии с неравенством (3.14), в области температур 6—100° К зависимость  $\mathcal{D}(T)$  является промежуточной между  $\mathcal{D} \simeq \text{const}$  и  $\mathcal{D} \sim 1/\sqrt{T}$ ;

б) в кристалле нафталина имеются оптические фононы с  $\hbar\omega_0 \simeq 20 \text{ см.}^{-1}$  (о возможности их существования указывается в работе [84]); в этом случае при  $T \gtrsim 30^\circ \text{ К}$  «включение» механизма рассеяния экситонов на оптических фононах может привести (см. в этой связи § 3) к более резкому, чем по закону  $T^{-1/4}$ , спаду отношения  $B_1/B_0$  с повышением температуры.

Следует, однако, иметь в виду, что при сравнительно высоких температурах, когда  $k_6 T \gtrsim \Delta/2$ , экситонные состояния в зоне будут заселены равномерно. В этих условиях средняя тепловая скорость экситона практически не зависит от температуры, так что зависимость  $\mathcal{D}(T)$  полностью определяется зависимостью от температуры среднего времени свободного пробега экситона  $\tau$ . Однако при указанных температурах время  $\tau$  может зависеть от температуры только из-за зависимости от  $T$  распределения фононов по энергиям. Поэтому, например, при  $T \gtrsim \Theta$ , где  $\Theta$  — дебаевская температура, коэффициент диффузии  $\mathcal{D} \sim 1/T$ . Если же  $T < \Theta$ , то зависимость  $\mathcal{D}$  от  $T$  должна быть более слабой.

В случае нафталина температура  $T_0 = \frac{\Delta}{2k_6} \simeq 50^\circ \text{ К}$  попадает в интервал 6—100° К. Поэтому результаты § 3, полученные в предположении, что средняя скорость экситона пропорциональна  $\sqrt{T}$ , можно использовать для нафталина, строго говоря, лишь при достаточно низких  $T \ll T_0$ , при которых заселена лишь небольшая часть состояний экситонной зоны в окрестности ее минимума.

В заключение отметим, что в приведенных в § 3 расчетах не принималась во внимание неаналитичность зависимости энергии кулоновского экситона от  $\mathbf{k}$  при малых  $\mathbf{k}$ . Для кристалла нафталина, где нижней экситонной зоне отвечает очень малое значение силы осциллятора, этот эффект практически несуществен. Ясно, однако, что эффект может оказаться важным в других кристаллах, у которых минимум экситонной зоны отвечает малым  $\mathbf{k}$  и, кроме того, изменение энергии экситона  $E(\mathbf{k})$  при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  в зависимости от направления  $\mathbf{k}$  не мало по сравнению с  $k_6 T$  и шириной экситонного терма, обусловленной наличием процессов рассеяния. В таких кристаллах при низких  $T$  указанная неаналитичность может привести к резкой анизотропии коэффициента диффузии экситонов.

Везде в этом параграфе речь шла о переносе энергии синглетными экситонами. В то же время в течение последних нескольких лет был выполнен ряд интересных работ, в которых убедительно показано, что триплетные экситоны в молекулярных кристаллах способны диффундировать на значительные расстояния. Так, в работе Авакьяна и Мэррифилда [71] сообщалось, что длина диффузионного смещения триплетного экситона в антраcene равна примерно 10  $\mu$ . В этой работе, а также в ряде других работ [72—75] было показано, что при столкновении двух триплетных экситонов возможно образование синглетного возбуждения, которое, распадаясь, дает голубую люминесценцию. Интенсивность этой люминесценции пропорциональна квадрату концентрации триплетных экситонов.

Более тщательные измерения коэффициента диффузии триплетного экситона в антраcene с помощью весьма оригинальной методики были предприняты в работе Эрн, Авакьяна и Меррифилда [76]. Результаты исследования временной зависимости свечения синглетных экситонов, возникающих при аннигиляции триплетных, эти авторы описывали посредством уравнения диффузии вида (6,3), в правой части которого было добавлено слагаемое  $-\gamma c^2$ , где  $c$  — концентрация триплетных экситонов. Для коэффициента диффузии при комнатной температуре было найдено значение  $\mathcal{D} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Поскольку время жизни обсуждаемого триплетного экситона равно  $t_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ сек}$ , соответствующая длина диффузии оказывается равной  $\sqrt{\mathcal{D}t_0} \simeq 7 \mu$ . Для коэффициента  $\gamma$ , определяющего скорость экситон-экситонной аннигиляции, в работе [73] указывается значение  $\gamma \simeq 4 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$ .

Теоретические расчеты структуры триплетных экситонных зон в ряде молекулярных кристаллов выполнены в работе Райса и др. [75]. В ней показано, что ширина этих зон в кристаллах нафталина, антрацена и бифенила составляет величину порядка 10  $\text{см}^{-1}$ . Поскольку константа экситон-фононного взаимодействия для триплетных экситонов скорее всего примерно такая же, как и для синглетных\*), при столь малых ширинах зон в случае триплетных экситонов должен, скорее всего, реализоваться случай локализованных экситонов. Однако, так как в настоящее время еще нет данных относительно величины давидовского расщепления для триплетных экситонов, а также отсутствуют исследования температурной зависимости диффузии\*\*), делать какие-либо более определенные утверждения

\*) Для рассматриваемых кристаллов она, по-видимому, в основном обусловлена энергией  $\mathcal{D}_f$  [см. (1,20) гл. I], т. е. смещением энергии электронного возбуждения в кристалле по сравнению с энергией электронного возбуждения в газе.

\*\*) В этой связи отметим работы [81—83] Файдыша с сотрудниками, в которых наблюдался перенос энергии электронного возбуждения триплетными экситонами от основного вещества к примеси.

о природе экситонных триплетных состояний в молекулярных кристаллах нет оснований. Тем не менее, независимо от того, реализуется ли для триплетных экситонов случай сильной или слабой экситон-фононной связи, качественно изложенные в этой главе результаты по теории подвижности синглетных экситонов остаются, вероятно, справедливыми и применительно к случаю триплетных экситонов\*). (О свойствах триплетных экситонов см. также в обзоре: R. E. Merrifield, *Accounts of Chem. Research* **1**, 129 (1968).)

---

\*) Отметим только, что, как это подчеркивалось в работе [75], при анализе зависимости коэффициента диффузии триплетных экситонов от температуры следует принимать во внимание также эффект теплового расширения кристалла, влияющего на величину обменных интегралов. Уже одно это обстоятельство с понижением температуры от 300 до 80° K может приводить к возрастанию коэффициента диффузии на 20—50%.

## ГЛАВА X

### СТАТИСТИКА И КОЛЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ФРЕНКЕЛЕВСКИХ ЭКСИТОНОВ

#### § 1. Метод приближенного вторичного квантования

В гл. II при изучении экситонных состояний был использован переход к представлению вторичного квантования. На первом этапе этого перехода оператор Гамильтона кристалла оказался выраженным через операторы рождения и уничтожения возбуждений отдельных молекул  $\overset{+}{P}_s^f$  и  $P_s^f$ , где индекс  $s$  определяет узел кристаллической решетки, в котором расположена молекула, а  $f$  — номер возбужденного состояния молекулы. Тогда, если принять во внимание только одно  $f$ -е невырожденное возбужденное состояние молекулы, операторы  $\overset{+}{P}_s^f$  и  $P_s^f$  удовлетворяют следующим соотношениям коммутации [см. формулы (2,7а) гл. II]:

$$P_s^f \overset{+}{P}_s^f - \overset{+}{P}_s^f P_s^f = 1 - 2\overset{+}{P}_s^f P_s^f, \quad (1,1a)$$

$$(P_s^f)^2 = (\overset{+}{P}_s^f)^2 = 0, \quad (1,1б)$$

$$\left. \begin{aligned} P_s^f P_{s'}^f - P_{s'}^f P_s^f &= 0, \\ P_s^f \overset{+}{P}_{s'}^f - \overset{+}{P}_{s'}^f P_s^f &= 0. \end{aligned} \right\} s \neq s' \quad (1,1в)$$

Таким образом,  $P_s^f$  и  $\overset{+}{P}_s^f$  являются операторами Паули, поскольку равенства (1,1) являются комбинацией перестановочных соотношений для операторов Ферми (при  $s = s'$ ) и Бозе (при  $s \neq s'$ ) (см. [1—3]). Появление при  $s = s'$  перестановочных соотношений типа соотношений для операторов Ферми выражает тот факт, что число возбуждений в молекуле, т. е. собственное значение оператора  $\overset{+}{P}_s^f P_s^f$ , может быть равно или нулю (молекула в основном состоянии), или единице (молекула возбуждена). Наличие же бозевских перестановочных

соотношений при  $s \neq s'$  обусловлено тем, что операторы с разными  $s$  действуют на разные переменные волновой функции кристалла.

Как было показано в гл. II, выраженный через операторы  $P_s^f$  и  $P_s^{f+}$  (индекс  $f$  ниже опустим) оператор Гамильтона молекулярного кристалла при неучете колебаний решетки имеет следующий вид [см. также (2,10) — (2,12) гл. II]:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}}, \quad (1,2)$$

где оператор

$$\hat{H}_0 = \sum_s \Delta P_s^+ P_s + \frac{1}{2} \sum_{s \neq s'} M_{ss'}^I P_s^+ P_{s'} + \frac{1}{2} \sum_{s \neq s'} M_{ss'}^{II} (P_s^+ P_{s'}^+ + P_s P_{s'}) \quad (1,3)$$

квадратичен относительно операторов  $P_s$  и  $P_s^+$ , тогда как оператор  $\hat{H}_{\text{int}}$  оказывается суммой слагаемых третьего и четвертого порядка. Смысл величин  $\Delta$ ,  $M_{ss'}^I$  и  $M_{ss'}^{II}$  ясен из формул (2,10)—(2,12) гл. II. В гл. II было использовано то обстоятельство, что для слабо возбужденных состояний кристалла, в которых среднее значение

$$c = \langle P_s^+ P_s \rangle \ll 1, \quad (1,4)$$

оператором  $P_s^+ P_s$  в правой части соотношения (1,1а) можно пренебречь. При этом операторы  $P_s^+$  и  $P_s$  становятся операторами Бозе ( $P_s^+ = B_s^+$ ,  $P_s = B_s$ ). Это обстоятельство лежит в основе метода приближенного вторичного квантования, главные представления которого высказаны Блохом [1, 2] и который в дальнейшем был развит в работах [3, 4] Боголюбовым и Тябликовым.

Используя этот подход, в гл. II оператор (1,3) был приведен к диагональному виду

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mu \mathbf{k}} E_{\mu}(\mathbf{k}) B_{\mu}^+(\mathbf{k}) B_{\mu}(\mathbf{k}), \quad (1,5)$$

где  $E_{\mu}(\mathbf{k})$  — энергия элементарного возбуждения — экситона  $\mu$ ,  $\mathbf{k}$ , а  $B_{\mu}^+(\mathbf{k})$  и  $B_{\mu}(\mathbf{k})$  — бозе-операторы рождения и уничтожения этих элементарных возбуждений. Оператор (1,5) отвечает системе невзаимодействующих экситонов. Поэтому для рассмотрения процессов взаимодействия экситонов друг с другом необходимо учесть в операторе Гамильтона слагаемые третьего, четвертого и т. д. порядков по бозе-операторам. Часть этих слагаемых содержится в операторе  $\hat{H}_{\text{int}}$ , фигурирующем в (1,2). Однако эти слагаемые, которые ниже будем именовать слагаемыми динамического взаимодействия экситонов друг



с другом, не исчерпывают весь оператор экситон-экситонного взаимодействия. Дело в том, что при замене операторов Паули операторами Бозе появляется как бы дополнительное взаимодействие между элементарными бозе-возбуждениями, которое будем, как и в теории магнетизма, называть кинематическим. Ниже, следуя работе Тошича и автора [19], мы как раз и рассмотрим процедуру корректного выделения слагаемых экситон-экситонного взаимодействия, необходимых как при исследовании нелинейных оптических эффектов (см. гл. V), так и коллективных свойств экситонов при достаточно низких температурах.

Говоря о кинематическом взаимодействии, следует отметить, что проблема его выделения в связи с переходом от операторов Паули к операторам Бозе отнюдь не нова. Эта проблема возникает, в частности, для гайзенберговского гамильтониана, отвечающего, например, изотропному ферромагнетику со спином  $\sigma = 1/2$  при введении спиновых волн, операторы рождения и уничтожения которых подчиняются перестановочным бозе-соотношениям. Этой проблемой занимались многие, в том числе Дайсон [21], который получил низкотемпературные разложения для намагниченности. Однако еще до появления работы Дайсона Кранендонк [22] предложил учесть кинематическое взаимодействие, исходя из картины, в соответствии с которой одна спиновая волна создает препятствие для прохождения другой спиновой волны, поскольку два перевернутых спина не могут быть сосредоточены в одном и том же узле (для экситонов Френкеля это означает, что на одной и той же молекуле не могут локализоваться сразу два возбуждения).

На математическом языке такой подход означает, что к исходному гамильтониану, в котором операторы Паули заменяются операторами Бозе, добавляется слагаемое, отвечающее предельно сильному отталкиванию двух бозонов в узле.

Постулируемая в [22] картина приводит к поперечному сечению рассеяния молекулярных размеров, отвечающему приближению «твердых сфер».

Такой подход применительно к спиновым волнам Дайсон называет наивным и критикует как неверный, приводящий к результатам, которые отличаются от полученных им (см. [21], конец § 3). В последующем изложении, которое основано на точном представлении операторов Паули через операторы Бозе, будет показано, что описанная выше картина для экситонов все же возникает. Однако это имеет место лишь потому, что для экситонов энергия возбуждения  $\Delta$  велика по сравнению с шириной экситонной зоны. Что же касается спиновых волн, где указанное выше неравенство не выполняется, то для них сечение рассеяния длинноволновых спиновых волн друг на друге действительно может, в согласии с Дайсоном, существенно отличаться от того значения, которое следует из приближения «твердых сфер» [22].

## § 2. Представление операторов Паули через операторы Бозе \*)

Прежде всего отметим, что та замена операторов Паули операторами Бозе, которая использовалась в § 1 и в гл. II, является приближенной, ибо числа заполнения для паулионов принимают значения 0 и 1, тогда как числа заполнения для бозонов принимают любые целые положительные значения 0, 1, 2, 3 и т. д. Поэтому при замене операторов  $P_s$  и  $P_s^+$  операторами Бозе вносятся неконтролируемые ошибки во всех тех случаях, когда число бозонов больше единицы. В литературе эти ошибки известны под названием «вклад от нефизических состояний» (см., например, [5]).

Можно, однако, уточнить переход от операторов Паули к операторам Бозе  $B_s$  и  $B_s^+$ , потребовав при этом, чтобы при любом числе бозонов число паулионов было равно либо 0, либо 1. С этой целью запишем операторы Паули в виде

$$P_s = \left( \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu} \hat{B}_s^{\nu} B_s^{\nu} \right)^{1/2} B_s, \quad P_s^+ = B_s^+ \left( \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu} \hat{B}_s^{\nu} B_s^{\nu} \right)^{1/2}, \quad (2.1)$$

где  $a_{\nu}$  — вещественные коэффициенты. Потребуем, чтобы операторы  $P_s$ ,  $P_s^+$  удовлетворяли условию

$$P_s P_s^+ + P_s^+ P_s = 1, \quad (2.2)$$

если в (2.1)  $B_s$  и  $B_s^+$  — операторы Бозе. Подставляя (2.1) в (2.2) и принимая во внимание тождество

$$\hat{B}_s^{\nu+1} B_s^{\nu+1} = (\hat{N}_s - \nu) \hat{B}_s^{\nu} B_s^{\nu},$$

где  $\hat{N}_s = B_s^+ B_s$ , находим, что (2.2) принимает вид

$$P_s P_s^+ + P_s^+ P_s = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu} [2 \hat{B}_s^{\nu+1} B_s^{\nu+1} + (\nu + 1) \hat{B}_s^{\nu} B_s^{\nu}] = 1,$$

откуда

$$a_{\nu} = \frac{-2}{\nu + 1} a_{\nu-1}, \quad a_0 = 1$$

или

$$a_{\nu} = \frac{(-2)^{\nu}}{(1 + \nu)!}. \quad (2.3)$$

Таким образом, искомое точное преобразование от операторов Паули к операторам Бозе имеет вид

$$P_s = \left[ \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-2)^{\nu}}{(1 + \nu)!} \hat{B}_s^{\nu} B_s^{\nu} \right]^{1/2} B_s, \quad P_s^+ = B_s^+ \left[ \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-2)^{\nu}}{(1 + \nu)!} \hat{B}_s^{\nu} B_s^{\nu} \right]^{1/2}. \quad (2.4)$$

\*) Результаты этого параграфа могут быть, по-видимому, использованы и в квантовой теории магнетизма.

Оператор числа паулионов  $\hat{L}_s = P_s^+ P_s$  при этом следующим образом выражается через оператор числа бозонов:

$$\hat{L}_s = P_s^+ P_s = \hat{N}_s + \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-2)^\nu}{(1+\nu)!} \hat{N}_s (\hat{N}_s - 1) \dots (\hat{N}_s - \nu). \quad (2,5)$$

Легко убедиться в том, что состояниям с любым четным числом бозонов отвечает  $L_s = 0$ , а состояниям с любым нечетным числом бозонов —  $L_s = 1$ . Таким образом, при преобразовании (2,4) и (2,5) не появляются такие числа бозонов, которым бы отвечали «нефизические» числа паулионов (т. е. числа  $L_s > 1$ ).

Легко также убедиться в том, что из (2,4) следует

$$P_s^2 = P_s^{+2} = 0.$$

Действительно, оператор

$$\left( \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu B_s^\nu B_s^\nu \right)^{1/2},$$

действуя на состояние, отвечающее нечетному числу бозонов, дает нуль. Поэтому результат действия оператора

$$P_s^2 = \left( \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu B_s^\nu B_s^\nu \right)^{1/2} B_s \left( \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu B_s^\nu B_s^\nu \right)^{1/2} B_s$$

на любое состояние бозонов также равен нулю, что непосредственно следует из структуры оператора  $P_s^2$ . Аналогично легко убедиться и в том, что  $P_s^{+2} = 0$ .

Если в (2,4) ограничиться под знаком суммы только первым слагаемым (с  $\nu=0$ ), то мы получаем  $P_s = B_s$ ,  $\hat{L}_s = \hat{N}_s$ , т. е. как раз то приближение, которое было использовано в § 1.

Если же учесть также член с  $\nu=1$ , то

$$P_s = \sqrt{1 - \hat{N}_s} B_s, \quad P_s^+ = B_s^+ \sqrt{1 - \hat{N}_s}, \quad (2,6)$$

и получается известное представление Холстейна — Примакова [6]. При этом

$$P_s P_s^+ + P_s^+ P_s = 1 - \hat{N}_s (\hat{N}_s - 1), \quad (2,7)$$

так что правая часть (2,7) равна единице, если числа бозонов ограничить значениями 0, 1. Поэтому, если в кристалле имеется много элементарных возбуждений, возможны неконтролируемые ошибки, о которых уже говорилось выше.

При использовании точного представления (2,4) слагаемые с  $\nu \geq 1$  под знаком суммы можно рассматривать как малые операторы, малость которых возрастает с ростом  $\nu$ . Действительно, для бозе-операторов

$$\hat{B}_s^+ B_s^\nu = \hat{N}_s (\hat{N}_s - 1) \dots (\hat{N}_s - \nu + 1). \quad (2,8)$$

Таким образом, оператор (2,8) обращается тождественно в нуль на классе функций, которым отвечают числа бозонов  $N_s < \nu$ . С ростом же  $\nu$  этот класс функций расширяется. Именно поэтому корень квадратный из  $\sum_\nu$  в (2,4) можно представить в виде ряда

$$\sum_\nu b_\nu \hat{B}_s^+ B_s^\nu.$$

Для определения коэффициентов  $b_\nu$  воспользуемся тем, что в представлении чисел заполнения бозонов для любых целых чисел  $N_s \geq 0$  должно выполняться соотношение

$$\begin{aligned} \left[ \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu N_s (N_s - 1) \dots (N_s - \nu + 1) \right]^{1/2} &= \\ &= \sum_{\nu=0}^{\infty} b_\nu N_s (N_s - 1) \dots (N_s - \nu + 1). \end{aligned}$$

Полагая в этом соотношении  $N_s = 0$  и используя (2,3), находим, что  $b_0 = 1$ . Полагая  $N_s = 1$ , находим, что  $b_1 = -1$ . Полагая  $N_s = 2$ , аналогично получаем, что величина  $b_2 = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\sqrt{3}}{3} \right)$ , и т. д.

Знание коэффициентов  $b_\nu$  позволяет представить соотношения (2,4) в следующем виде:

$$P_s = \left[ \sum_{\nu=0}^{\infty} b_\nu \hat{B}_s^+ B_s^\nu \right] B_s, \quad P_s^+ = B_s^+ \left[ \sum_{\nu=0}^{\infty} b_\nu \hat{B}_s^+ B_s^\nu \right]. \quad (2,4a)$$

Интересно, что если в этих разложениях ограничиться только слагаемыми с  $\nu = 0$  и  $\nu = 1$ , получим

$$P_s = (1 - \hat{N}_s) B_s, \quad P_s^+ = B_s^+ (1 - \hat{N}_s), \quad (2,4b)$$

что отличается от разложения соотношений Холстейна — Примакова (2,6) по степеням  $\hat{N}_s$ :

$$P_s = \left( 1 - \frac{1}{2} \hat{N}_s \right) B_s, \quad P_s^+ = B_s^+ \left( 1 - \frac{1}{2} \hat{N}_s \right).$$

Причина расхождения лежит в неточности последнего разложения, где отброшенные слагаемые в состоянии  $N_s = 1$  отличны от нуля, тогда как все отброшенные слагаемые в (2,4b) при  $N_s = 1$  тождественно обращаются в нуль.

Подставляя разложения (2,4а) в (1,2) и (1,3), получаем искомые разложения оператора Гамильтона по степеням бозе-операторов с учетом не только динамического, но и правильного кинематического взаимодействия. Возникающие члены ангармонизма третьего порядка не содержат кинематических поправок. Роль этого ангармонизма в теории нелинейных оптических эффектов третьего порядка была рассмотрена в гл. V (см. также обзор Овандера [7]).

Кинематическое взаимодействие впервые появляется в членах ангармонизма четвертого порядка. Оно может быть учтено в теории нелинейных оптических эффектов вполне аналогично тому, как это было сделано в гл. V (в этой связи см. также работу Тошича [8], где рассмотрены нелинейные оптические эффекты четвертого порядка в экситонной области спектра). Существенный момент, который здесь следует отметить, заключается в том, что кинематическое взаимодействие между экситонами, возникающее из-за того, что экситоны не являются строго бозонами, влияет на вероятности нелинейных оптических эффектов и, в частности, сказывается на зависимости этих вероятностей от частот участвующих в процессе фотонов. Отсылая читателя за подробностями к работе Тошича [8], где приведены результаты соответствующих расчетов, ограничимся здесь лишь обсуждением вопроса о возможности бозе-эйнштейновской конденсации экситонов Френкеля\*).

Поскольку в люминесцирующих кристаллах время термализации экситонов мало по сравнению с временем их гибели, будем в дальнейшем, говоря о коллективных свойствах экситонов, иметь в виду свойства экситонов, находящихся в нижней экситонной зоне в течение времени, большого по сравнению с временем их термализации, однако малого по сравнению с временем их жизни. Напомним в этой связи, что, например, в антрацене время жизни синглетных экситонов  $\tau \simeq 10^{-8}$  сек, а триплетных —  $\tau \simeq 10^{-3}$  сек, тогда как время свободного пробега экситона, обусловленное рассеянием на фотонах, составляет величину порядка  $10^{-10}$ — $10^{-12}$  сек; см. гл. IX \*\*).

В силу сравнительно малой эффективной массы экситонов температура конденсации для них может быть не слишком низкой уже при сравнительно невысоких концентрациях экситонов. Действительно, для идеального бозе-газа температура бозе-эйнштейновской конденсации  $T_0$  определяется соотношением

$$k_0 T_0 = \frac{3,31 h^2}{m^*} N_0^{2/3},$$

\*) Исследование коллективных свойств экситонов Ванье—Мотта проведено в работах [9, 10]. В более ранних работах [11] также обсуждались различные аспекты проблемы бозе-эйнштейновской конденсации экситонов.

\*\*) Это означает, что при рассмотрении коллективных свойств экситонов при временах  $t < \tau$  можно не принимать во внимание такие взаимодействия, которые изменяют состояния экситона лишь при временах  $t > \tau$ . В этом состоит одна из характерных черт проблемы (см. также следующий параграф).

где  $N_0$  — концентрация экситонов,  $m^*$  — эффективная масса экситона. Если  $m^* = 10 m$ , где  $m$  — масса электрона в пустоте\*), то при  $N_0 \simeq 10^{18} \text{ см}^{-3}$  температура конденсации  $T_0 \simeq 3^\circ \text{ К}$ .

В некоторых полупроводниках, где реализуются в качестве нижайших экситонных состояний экситоны типа Ванье — Мотта, их эффективная масса может быть порядка массы электрона либо даже меньшей. В этом случае величина  $T_0$  соответственно возрастает, и создание условий, при которых может возникнуть конденсат, упрощается. Однако в такого рода кристаллах из-за относительно большого радиуса экситона при более низких концентрациях становится существенным взаимодействие между экситонами, способное привести экситоны к их распаду с образованием свободных носителей (о роли этого типа процессов в случае экситонов Френкеля см. ниже в § 4).

Наличие как кинематического, так и динамического взаимодействия между экситонами позволяет при малых концентрациях экситонов использовать для их описания теорию слабо неидеального бозе-газа.

В следующем параграфе будет показано, что при отсутствии динамического взаимодействия газовое состояние системы экситонов, т. е. состояние с малой плотностью, является устойчивым, так как кинематическое взаимодействие между экситонами, рассматриваемыми как бозе-частицы, обеспечивает в среднем их отталкивание. Вопрос же о роли динамического взаимодействия между экситонами Френкеля специально обсуждается в § 4.

### § 3. Коллективные свойства идеального газа паулионов

В дальнейшем, ради краткости, будем называть паулионами элементарные возбуждения, операторы рождения и уничтожения которых удовлетворяют перестановочным соотношениям (1,1).

В этом параграфе, используя результаты § 2, рассмотрим коллективные свойства идеального газа паулионов, т. е. системы, которой отвечает оператор Гамильтона (1,3), тогда как оператор динамического взаимодействия\*\*) между элементарными возбуждениями обращается в нуль, т. е.  $\hat{H}_{\text{int}} = 0$ .

Подставляя выражения (2,4) и (2,5) в (1,3) и переходя от операторов Паули к операторам Бозе, мы, наряду с гамильтонианом нуле-

\*) Ширина нижайшей экситонной зоны в антрацене  $\simeq 100 \text{ см}^{-1}$ , так что в приближении эффективной массы  $m^* \simeq 100 m$ . В этом случае при  $N_0 = 10^{18} \text{ см}^{-3}$   $T_0 \simeq 0,3^\circ \text{ К}$ .

\*\*) В кристаллах типа кристаллов бензола, нафталина и т. д., образованных из молекул, обладающих центром инверсии, оператор  $\hat{H}_{\text{int}}$  тождественно обращается в нуль, если ограничиться лишь учетом диполь-дипольного взаимодействия между молекулами. Более подробно об операторе  $\hat{H}_{\text{int}}$  см. в следующем параграфе.

вого приближения (1,5), получим в операторе кинематического взаимодействия экситонов слагаемые двух типов. Первый тип — это слагаемые, возникающие в связи с тем, что, как это видно из (2,5), оператор  $P_s^+ P_s \neq \hat{N}_s$ . Эти слагаемые пропорциональны энергии возбуждения  $\Delta$ , они имеют вид

$$\hat{H}' = \Delta \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-2)^{\nu}}{(1+\nu)!} \sum_s^+ B_s^{\nu+1} B_s^{\nu+1}. \quad (3,1)$$

Более подробно рассмотрим в (3,1) член с  $\nu=1$ , отвечающий рассеянию двух экситонов друг на друге. В соответствии с (3,1) этот член имеет вид

$$\hat{H}' (\nu=1) = -\Delta \sum_{ss'} \delta_{ss'} B_s^+ B_{s'}^+ B_{s'} B_s, \quad (3,1a)$$

т. е. отвечает рассеянию экситонов друг на друге при  $\delta$ -образном потенциале взаимодействия

$$V_{ss'} = -2\Delta \delta_{ss'}.$$

Если перейти к системе координат, которая связана с центром инерции системы, состоящей из двух экситонов, то в соответствии с (3,1a) задача определения сечения рассеяния экситонов друг на друге сводится к задаче о рассеянии квазичастицы на потенциале вида

$$V_{ss'} = -2\Delta \delta_{s0} \delta_{s'0}. \quad (3,2)$$

Потенциал вида (3,2) нельзя рассматривать как слабое возмущение, ибо этот потенциал, в частности, приводит к появлению локальных состояний (см. гл. VI). Появление локальных состояний означает, что два экситона могут находиться в связанном состоянии, т. е. могут образовать биэкситон. В связи с этим рассмотрим вопрос о локальных состояниях несколько более подробно\*). Прежде всего следует отметить, что, поскольку в молекулярных кристаллах величина  $2\Delta$  значительно превосходит ширину экситонной зоны, под влиянием потенциала (3,2) всегда появляется локальный уровень на большой глубине, равной примерно  $2\Delta$ . Что же касается локальных уровней, которые удалены от нижней экситонной зоны на расстояния порядка ширины экситонной зоны, то они в этих условиях (большие  $\Delta$ ), если и появляются, всегда расположены в промежутках между экситонными зонами. Под нижней экситонной зоной, которая как раз и актуальна при изучении возможностей бозе-эйнштейновской конденсации экситонов, мелкие локальные уровни под влиянием возмущения (3,2) не возникают (см. § 3 гл. VI).

\*) Рассматриваемая ситуация аналогична той, которая имеет место при изучении локальных состояний, возникающих в экситонном спектре в присутствии примесной молекулы, энергия возбуждения которой сильно отличается от энергии возбуждения молекулы основного вещества (см. § 3 гл. VI).

Однако процесс связывания экситонов на глубокий локальный уровень не следует принимать во внимание, ибо, в соответствии с постановкой задачи, не принимаются во внимание процессы безизлучательной гибели отдельных экситонов, при которых энергия  $\Delta$  переходит в энергию фононов. В кристаллах, где квантовый выход экситонной люминесценции близок к единице (например, в кристаллах антрацена), безизлучательные процессы гибели экситонов не успевают осуществиться за время жизни экситона (в противном случае при рассмотрении коллективных свойств экситонов нельзя считать число экситонов в кристалле заданным).

Ясно, что в такого рода кристаллах связывание двух экситонов на глубокий локальный уровень еще менее вероятно, поскольку предполагает размен на фононы в два раза большей энергии. Следовательно, несмотря на то, что формально возможны такие состояния, когда на одном узле находятся два экситона, переход в эти состояния не успевают произойти за времена  $t < \tau^*$ .

Таким образом, потенциал (3,2) в течение рассматриваемых времен  $t < \tau$  приводит лишь к рассеянию экситонов друг на друге. Соответствующая длина рассеяния не может быть вычислена в борновском приближении.

Точный расчет сечения рассеяния экситона на примесной молекуле, выполненный Конобеевым и Дубовским (см. § 4 гл. IX), позволяет сделать вывод о том, что в рассматриваемом случае ( $2\Delta \gg$  ширины экситонной зоны) длина рассеяния длинноволновых экситонов друг на друге равна  $-a/2$  [см. (4,10) гл. IX при  $\zeta \gg 1$  и  $x \ll 1$ ], так что сечение рассеяния

$$\sigma = \pi a^2 \equiv 4\pi \left(\frac{a}{2}\right)^2. \quad (3,3)$$

где  $a$  — постоянная решетки. Этот результат становится очевидным, если воспользоваться также, например, результатами расчета длины рассеяния медленной частицы на прямоугольной яме глубиной  $2\Delta$ , имеющей радиус  $a/2$  (см. [12], задача № 1 к § 130), в условиях, когда не выполняется неравенство  $2\Delta \gg 4\hbar^2/m^*a^2$ , и, кроме того, величина  $\frac{a}{2\hbar} (4\Delta m^*)^{1/2}$  не близка к нечетному кратному от  $\pi/2$  (т. е. когда в яме нет мелких уровней). В этом случае длина рассеяния равна радиусу ямы, взятому с обратным знаком, так что имеет место соотношение (3,3), причем точно такой же результат получается, если потенциальную яму заменить потенциальным «горбом» высоты  $2\Delta$ .

\*) Состояния связанных бозонов не являются нефизическими, поскольку при переходе в эти состояния число паулионов, не равное числу бозонов [см. (2,5)] на узле, не становится большим единицы. Эти состояния являются, в этом смысле, физическими. Однако переход в них отвечает уменьшению числа паулионов.



В обоих случаях длина рассеяния отрицательна, т. е. на малых расстояниях имеет место отталкивание. Это отталкивание отражает тот факт, что истинные электронные возбуждения в молекулярном кристалле являются не бозонами, а паулионами, так что наличие отталкивания на малых расстояниях (меньших длины постоянной решетки) компенсирует ошибку, связанную с переходом от паулионов к бозонам.

Однако отталкивание на малых расстояниях еще не позволяет судить о том, в каком состоянии находится система экситонов при низких температурах. Действительно, наличие достаточно сильного притяжения между экситонами на расстояниях порядка постоянной решетки или больших может привести к появлению связанных состояний, т. е. к биэкситонам, после чего рассмотрение системы экситонов при низких температурах несколько усложняется и требует особого подхода\*). В связи со сказанным учетом оставшуюся часть кинематического взаимодействия между экситонами и рассмотрим прежде всего ту не учтенную в  $\hat{H}'$  [см. (3,1)] часть оператора кинематического взаимодействия между экситонами, которая, так же как и  $\hat{H}'$ , возникает из (1,3) при переходе к операторам Бозе и которая определяется матричными элементами  $M_{ss'}^{I,II}$ .

Подставляя (2,4а) в (1,3), находим, что основное слагаемое в операторе, определяющем не учтенное в (3,1) кинематическое взаимодействие двух экситонов друг с другом, имеет вид \*\*)

$$\hat{H}_{\text{int}}^c = -\frac{1}{2} \sum_{s \neq s'} M_{ss'}^I (B_s^+ B_s^+ B_s B_{s'} + B_s^+ B_{s'}^+ B_s B_{s'}). \quad (3,4)$$

Обсудим более подробно свойства этого оператора. Действуя на экситон, находящийся в точке  $s$ , этот оператор переводит его в точку  $s'$ . Однако результат действия рассматриваемого оператора на соответствующую волновую функцию системы не равен нулю лишь в том случае, если наряду с экситоном в точке  $s$  присутствует экситон в точке  $s'$  или же второй экситон в точке  $s$ . Таким образом, матричный элемент оператора (3,4) отличен от нуля лишь для таких пар состояний, для которых либо в начальном, либо в конечном состоянии оба экситона «сидят» на одном узле.

Воспользуемся теперь тем, что, как это было показано выше, на малых расстояниях экситоны испытывают сильное отталкивание. Легко показать, используя результаты гл. VI, что значение волновой функции, отвечающее в рассматриваемом случае малым относительным

\*) В этом случае при низких  $T$  следует рассматривать коллективные свойства не экситонов, а биэкситонов. На возможность образования биэкситонов («экситонных молекул») указано впервые в работах [13]. Экспериментальное доказательство их существования в кремнии дано Хайнесом [13а].

\*\*) По причине, которая будет разъяснена в следующем параграфе, в (3,4) опущены слагаемые, не сохраняющие число экситонов неизменным.

расстояниям между экситонами, по модулю равно  $\sim M/\Delta$ , где  $M$  — величина порядка ширины экситонной зоны. Это обстоятельство приводит к тому, что хотя величина  $|M_{ss'}^I|$  (в 3,4) и порядка ширины экситонной зоны, поправки к энергии взаимодействия между экситонами, возникающие благодаря кинематическому взаимодействию (3,4), в различных порядках теории возмущений пропорциональны соответствующим степеням малого параметра  $|M^I|/\Delta$  и малы по сравнению с шириной экситонной зоны даже на расстоянии постоянной решетки. Поскольку матричные элементы  $M_{ss'}^I$  убывают с ростом  $|\mathbf{n} - \mathbf{n}'|$  не медленнее, чем  $1/|\mathbf{n} - \mathbf{n}'|^3$  [напомним, что  $s \equiv (\mathbf{n}\alpha)$ ], взаимодействие между экситонами, обусловленное оператором (3,4), в силу вышесказанного, на любых расстояниях между экситонами удовлетворяет неравенству

$$|\mathcal{V}_{ss'}^c| \ll \frac{\hbar^2}{m^* |\mathbf{n} - \mathbf{n}'|^2}, \quad (3,5)$$

где  $m^*$  — эффективная масса экситона.

В соответствии с [12], § 45 и § 125, выполнение неравенства (3,5) означает, что взаимодействие  $\mathcal{V}_{ss'}^c$ , даже если оно отвечает притяжению между экситонами, не приводит к появлению связанных состояний, а его вклад в амплитуду рассеяния можно вычислить в первом борновском приближении. Поскольку энергия взаимодействия  $|\mathcal{V}_{ss'}^c|$  мала даже по сравнению с шириной экситонной зоны, учет этого взаимодействия, не приводящего к появлению связанных состояний, может лишь дать малые поправки к длине рассеяния экситонов друг на друга, обусловленной энергией (3,2). Поэтому длина рассеяния экситонов друг на друга остается отрицательной, что говорит о возможности бозе-эйнштейновской конденсации экситонов при отсутствии между ними динамического взаимодействия.

Используя найденную выше длину рассеяния, а также результаты работ [14, 15], находим, что если  $\mathbf{k} = 0$  отвечает минимуму энергии в экситонной зоне, то спектр идеального газа паулионов имеет вид

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \sqrt{\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}\right)^2 + \frac{4\pi N_0 \hbar^2 a}{m^*} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}\right)}, \quad (3,6)$$

где концентрация возбуждений  $N_0 \ll a^{-3}$ , т. е., как и можно было ожидать, совпадает со спектром слабо неидеального бозе-газа с отталкиванием между частицами. При этом использование перехода от операторов Паули к операторам Бозе позволило нам выделить кинематическое взаимодействие между экситонами, определить длину рассеяния, фигурирующую в (3,6), и воспользоваться известными результатами теории слабо неидеального бозе-газа.

Как это следует из (3,6), квазичастицы при  $|\mathbf{k}| \ll \sqrt{aN_0/2}$  имеют звуковую дисперсию, а при  $|\mathbf{k}| \gg \sqrt{aN_0/2}$  переходят в «почти

свободные частицы» с

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + \frac{2\pi\hbar^2 a N_0}{m^*}.$$

При концентрации  $N_0 \leq 10^{13}$  экс/см<sup>3</sup> и  $a \simeq 5 \cdot 10^{-8}$  см волновой вектор  $\sqrt{aN_0/2} \leq 10^5$  см<sup>-1</sup>, т. е. порядка светового. Что же касается смещения энергии при  $|\mathbf{k}| \ll \sqrt{aN_0/2}$ , то это смещение, обусловленное небезвестно экситонов, равно

$$\frac{2\pi\hbar^2 a N_0}{m^*} \leq 2 \cdot 10^{-4} \text{ эв.}$$

Отметим, что сделанный вывод о возможности конденсации в пространстве импульсов элементарных возбуждений системы с гамилтонианом (1,3) согласуется с результатом работы [16], где также обсуждался вопрос о возможности конденсации в кристаллической решетке идеального газа паулионов. В этой работе, однако, не был получен спектр элементарных возбуждений системы в условиях конденсации.

В заключение этого параграфа отметим, что не учтенные выше члены кинематического взаимодействия в (3,1) с  $v > 1$  несущественны из-за предполагаемой малости концентрации экситонов (концентрация экситонов, создаваемых лазером, обычно не превышает величину  $10^{-4}$ ). Если учесть, что оператор кинематического взаимодействия  $\hat{H}'$  ( $v = 1$ ) приводит к тому, что состояние экситонов при наличии конденсата является устойчивым (из-за преобладающего отталкивания), легко показать, используя, например, метод рассмотрения Боголюбова [14], что неучтенные слагаемые в (3,1) как к энергии основного состояния, так и к энергии элементарных возбуждений в этих условиях добавляют лишь ничтожные поправки, пропорциональные более высоким степеням концентрации экситонов.

#### § 4. Коллективные свойства френкелевских экситонов при учете динамического взаимодействия между ними

Оператор  $\hat{H}_{\text{int}}$  в (1,2) содержит, вообще говоря, слагаемые третьего и четвертого порядка по операторам  $P_s$  и  $P_s^+$ . Слагаемые третьего порядка по операторам  $P_s$  и  $P_s^+$  в  $\hat{H}_{\text{int}}$  всегда приводят лишь к очень слабому взаимодействию между экситонами. Поскольку в рассматриваемых кристаллах ширина экситонной зоны много меньше энергии образования экситона, слагаемые третьего порядка, не сохраняющие число экситонов, вносят свой вклад в энергию взаимодействия между экситонами лишь в четных порядках теории возмущений.

Если  $M_{ss'}^{\text{III}}$  — матричный элемент, фигурирующий в кубических слагаемых, то, например, поправка второго порядка к энергии этого

взаимодействия равна  $\sim |M_{ss'}^{III}|^2/\Delta$ , т. е. ничтожно мала по сравнению с шириной экситонной зоны, даже если  $|M_{ss'}^{III}|$  порядка этой ширины. Поскольку величина  $|M_{ss'}^{III}|$  убывает с ростом  $|\mathbf{n} - \mathbf{n}'|$  скорее, чем  $|\mathbf{n} - \mathbf{n}'|^{-3}$ , неравенство вида (3,5) для этой энергии взаимодействия между экситонами можно считать всегда выполненным.

Используя формулы (1,13) и (2,6) гл. II, находим, что оператор взаимодействия экситонов друг с другом имеет вид

$$\hat{H}_{\text{int}}^{\text{IV}} = \frac{1}{2} \sum_{s \neq s'} M_{ss'}^{\text{IV}} P_s^+ P_{s'}^+ P_s P_{s'}, \quad (4,1)$$

где, в обозначениях гл. II,

$$M_{ss'}^{\text{IV}} = \langle ff | \hat{V}_{ss'} | ff \rangle + \langle 00 | \hat{V}_{ss'} | 00 \rangle - 2 \langle 0f | \hat{V}_{ss'} | 0f \rangle. \quad (4,2)$$

Первое слагаемое в (4,2) равно энергии взаимодействия молекул  $s$  и  $s'$ , находящихся в  $f$ -ом возбужденном состоянии, второе — энергии взаимодействия тех же молекул в условиях, когда обе молекулы находятся в основном состоянии. Что же касается третьего слагаемого, то оно определяется энергией взаимодействия между молекулами  $s$  и  $s'$  в том случае, когда только одна из них находится в возбужденном состоянии  $f$ . Величины, входящие в выражение (4,2), могут быть найдены, если известны волновые функции изолированной молекулы в основном и  $f$ -м возбужденном состоянии.

Величина  $M_{ss'}^{\text{IV}}$  в кристаллах с центром инверсии с ростом  $|\mathbf{n} - \mathbf{n}'|$  убывает как  $|\mathbf{n} - \mathbf{n}'|^{-5}$  или быстрее. Следовательно, при больших  $|\mathbf{n} - \mathbf{n}'|$  неравенство вида (3,5) для величины  $M_{ss'}^{\text{IV}}$  всегда выполняется. Поэтому наибольшее значение для решения вопроса о возможности образования биэкситона имеет знак и величина взаимодействия  $M_{ss'}^{\text{IV}}$  в том случае, когда молекулы  $s$  и  $s'$  являются ближайшими соседями \*).

\*) Величину  $M_{ss'}^{\text{IV}}$ , если имеет место образование биэкситона, можно было бы оценить по смещению терма биэкситона относительно удвоенной энергии экситона. К сожалению, соответствующие экспериментальные данные для молекулярных кристаллов в настоящее время отсутствуют. Для экситонов Ванье — Мотта в кремнии это смещение, согласно [13а], составляет величину порядка  $1 \text{ см}^{-1}$ . Отметим также, что наряду с взаимодействием между экситонами, которому отвечает оператор (4,1), имеется взаимодействие, которое, вообще говоря, также следует принимать во внимание. Речь идет о взаимодействии между экситонами, обусловленном обменом виртуальными фононами. Как известно, для электронов в сверхпроводящих металлах такого рода взаимодействие в ряде случаев приводит к образованию куперовских пар. В случае экситонов это взаимодействие также может иметь характер притяжения и приводить, вообще говоря, к образованию биэкситона. Более подробно по этому поводу см. [28—30]. Учет отмеченного выше взаимодействия приводит к тому, что в (4,2) возникают дополнительные слагаемые, обусловленные экситон-фононным взаимодействием.

Если при этом величина  $M_{ss}^{IV}$  положительна или же отрицательна, однако по абсолютной величине мала по сравнению с шириной экситонной зоны, динамическое взаимодействие, так же как и рассмотренное в предыдущем параграфе кинематическое, не приводит к образованию связанного состояния двух экситонов. Бозе-эйнштейновская конденсация экситонов в этом случае оказывается возможной, если только вклад динамического взаимодействия в амплитуду рассеяния экситонов друг на друге таков, что эта амплитуда остается отрицательной при одновременном учете как кинематического, так и динамического взаимодействия экситонов друг с другом.

Поскольку бозе-эйнштейновская конденсация экситонов сопровождается появлением спектра (3,6), удовлетворяющего критерию сверхтекучести Ландау, эту конденсацию, по-видимому, можно было бы зафиксировать путем наблюдения вклада сверхтекучей компоненты в перенос энергии от основного вещества к детектору экситонов в экспериментах, аналогичных экспериментам Симпсона [17] (см. также § 8 гл. IX). При этом перенос энергии надконденсатными экситонами по-прежнему можно оценить с помощью уравнения диффузии. Что же касается движения конденсата, то оно может быть инициировано градиентом концентрации экситонов, возникающим в связи с тем, что у поверхности детектора, захватывающего экситоны, их концентрация мала \*).

Отметим, что в противоположном предельном случае очень узких экситонных зон, когда взаимодействие (4,1) приводит к «слипанию» экситонов в пары, тройки и более крупные экситонные «капли»\*\*), использованный выше переход от операторов Паули к операторам Бозе требует учета в операторе (3,6) также слагаемых с  $v > 1$ , поскольку в этом случае распределение возбуждений в кристалле перестает быть однородным и в теории исчезает малый параметр (1,4). В этой ситуации более правильным является описание системы

\*) Если  $v$  — скорость движения конденсата, то за время жизни экситона  $\tau$  экситон, находящийся в конденсате, вместе с конденсатом может сместиться на величину  $l \approx v\tau$ . Если  $v \sim 10^4 - 10^5$  см/сек, то при  $\tau \approx 10^{-8}$  сек смещение  $l \sim 1 - 10 \mu$ . В то же время длина диффузионного смещения надконденсатных экситонов  $\lambda = \sqrt{D\tau}$  для синглетных экситонов оказывается на один или два порядка меньшей (см. § 8 гл. IX). Отметим также, что распределение концентрации экситонов с учетом их сверхтекучести рассматривалось в работе Гергеля, Казаринова и Суриса [23]. В этой работе, кроме того, предложено создавать высокие концентрации экситонов большого радиуса путем инжекции в полупроводник электронов и дырок. Вопрос о том, в какой мере этот метод может быть использован для создания высоких концентраций френкелевских экситонов в органических кристаллах, пока остается открытым.

\*\*) Если взаимодействие (4,2) отвечает притяжению, причем модуль энергии (4,2) для любых ближайших соседей велик по сравнению с шириной экситонной зоны, то характер взаимодействия — притяжение — сохраняется для любых групп возбуждения.

возбуждений в терминах «локализованных» в узлах решетки и диффундирующих по ней экситонов (паулионов), так что процесс коагуляции экситонов может быть, по-видимому, описан известными методами коллоидной статистики [18]. В этой связи отметим, что характер распределения «экситонных капель» по размерам должен зависеть от времени жизни экситона, а также от его подвижности и должен быть рассмотрен особо в каждом конкретном случае. Если, однако, образование «экситонных капель» происходит, то кристалл становится оптически неоднородным, поскольку поляризуемость возбужденных молекул отлична от поляризуемости молекул в основном состоянии. Это обстоятельство может привести к дополнительному рассеянию света и другим аналогичным эффектам. Что же касается переноса энергии от основного вещества к примеси или к детектору экситонов, то этот перенос должен резко упасть в связи с малой подвижностью «капель» по сравнению с подвижностью отдельных экситонов. Возможно, что именно такой путь исследования состояний экситонной системы является наиболее простым.

Выше при обсуждении свойств системы экситонов не принималась во внимание возможность распада экситонов при их столкновении с образованием свободных носителей или экситонных состояний более высокой энергии (см. § 8 гл. IX). Этот процесс особенно существен в том случае, когда система экситонов имеет тенденцию к образованию «капель», ибо указанный процесс будет препятствовать образованию достаточно крупных скоплений экситонов. Однако, даже если в системе преобладает отталкивание между экситонами, то процесс распада экситонов Френкеля при их столкновении при достаточно больших концентрациях для ряда кристаллов также является, по-видимому, очень существенным.

Если  $N$  — концентрация экситонов, то число распадов за единицу времени равно  $\gamma N^2$ , где  $\gamma$  — соответствующий кинетический параметр. В то же время число распадов экситона с испусканием фотона равно  $N/\tau$ , где  $\tau$  — время жизни экситона. Таким образом, распады при столкновении совершенно незначительны, если  $N \leq 1/\gamma\tau$ . Для синглетных экситонов в антрацене [31]  $\tau \simeq 10^{-8}$  сек,  $\gamma \simeq 5 \cdot 10^{-9}$  см<sup>3</sup>/сек, так что только при  $N \leq 10^{16}$  см<sup>-3</sup> распады при столкновении незначительны. Аналогичная ситуация имеет место в антрацене с триплетными экситонами. Здесь  $\tau \simeq 2 \cdot 10^{-3}$  сек, так что распады при столкновении могут считаться незначительными лишь в течение времени порядка  $10^{-6}$  —  $10^{-8}$  сек. Это время, однако, значительно больше времени установления термодинамического равновесия экситонов с решеткой и все еще достаточно для заметной миграции экситона \*).

---

\*) В антрацене длина диффузионного смещения триплетного экситона за время  $10^{-3}$  сек по порядку величины равна 0,1  $\mu$  (см. гл. IX).

Выше обсуждался вопрос о бозе-эйнштейновской конденсации экситонов, найденных без учета запаздывающего взаимодействия (т. е. фактически кулоновских экситонов). Неучет запаздывания оправдан, если речь идет об экситонах, которым отвечают очень малые (или равные нулю) силы осциллятора. Поэтому полученный выше вывод о возможности бозе-эйнштейновской конденсации может быть использован применительно к триплетным экситонам, а также к таким синглетным экситонам, для которых энергия экситон-фотонного взаимодействия меньше ширины экситонного уровня, обусловленной какими-либо процессами рассеяния (например, рассеянием на фононах).

Если же зоне синглетных экситонов отвечают большие силы осциллятора, то их бозе-эйнштейновская конденсация также возможна, если только минимум энергии экситонной зоны не расположен в центре зоны Бриллюэна. В противном случае под влиянием запаздывающего взаимодействия, которое изменяет картину спектра при малых  $\mathbf{k}$  (см. гл. IV), состояние с  $\mathbf{k} = 0$  превращается из чистого механического в почти фотонное с очень малым временем жизни в кристалле, в связи с чем становится весьма сомнительной возможность установления термодинамического равновесия между экситонами и фононами за время жизни экситона.

В заключение этого параграфа остановимся еще на одном следствии бозе-эйнштейновской конденсации экситонов. Как было указано в работе [8], возникновение конденсата может сопровождаться появлением отрицательного поглощения света в экситонной области спектра.

При поглощении фотона с частотой  $\omega$  и волновым вектором  $\mathbf{Q}$  возникает экситон, энергия которого равна

$$E(0) + \varepsilon(\mathbf{Q}) = \hbar\omega,$$

где  $E(0)$  — энергия возбуждения покоящегося экситона, а  $\varepsilon(\mathbf{Q})$  определяется соотношением (3,6). Вероятность этого процесса пропорциональна  $N_{\mathbf{Q}} + 1$ , где  $N_{\mathbf{Q}}$  — функция распределения экситонов по волновым векторам (отметим, что даже при  $T = 0$  за счет взаимодействия экситонов друг с другом происходит их «выталкивание» из состояния с  $\mathbf{Q} = 0$ , так что  $N_{\mathbf{Q}} \neq 0$  и при  $\mathbf{Q} \neq 0$ ).

Ясно, что возможен также и обратный процесс, соответствующий испусканию света и рождению элементарного возбуждения конденсата с волновым вектором  $-\mathbf{Q}$  и энергией  $\varepsilon(-\mathbf{Q})$ , вероятность которого пропорциональна  $N_{\mathbf{Q}}$ , а частота испущенного фотона

$$\omega = \frac{1}{\hbar} [E(0) - \varepsilon(-\mathbf{Q})].$$

Этот процесс соответствует отрицательному поглощению света, причем, как это следует из вышесказанного, линии испускания и поглощения должны отстоять друг от друга по энергиям на величину  $2\varepsilon(\mathbf{Q})$ .

Если считать, что волновой вектор  $\mathbf{Q}$  отвечает «звуковой» области спектра (3,6), то при  $v \simeq 10^5$  см/сек и  $|\mathbf{Q}| \simeq 10^5$  сек<sup>-1</sup>  $2\varepsilon(\mathbf{Q}) \simeq 10^{-5}$  эв. Однако, даже если считать, что величина  $2\varepsilon(\mathbf{Q}) \simeq 10^{-4}$  эв [что может иметь место при достаточно высоких концентрациях экситонов и малых их эффективных массах; соответствующие оценки легко можно выполнить на основе соотношения (3,6)], наблюдение обсуждаемого отрицательного поглощения в настоящее время представляется затруднительным, поскольку для этого также требуется, чтобы величина  $2\varepsilon(\mathbf{Q})$  была не мала по сравнению с ширинами линий экситонного поглощения и испускания. Тем не менее поиски соответствующих условий и объектов для наблюдения этого эффекта несомненно представляют большой интерес.

### § 5. Фермиевский характер френкелевских экситонов в одномерных молекулярных кристаллах

В предыдущих параграфах этой главы обсуждались коллективные свойства френкелевских экситонов только в трехмерных молекулярных кристаллах. Переход к одномерным и двумерным молекулярным кристаллам приводит к появлению целого ряда новых принципиальных моментов. Среди них главным является то, что в такого рода кристаллах при переходе от операторов Паули к операторам Бозе возникающее кинематическое взаимодействие оказывается, вообще говоря, сравнительно большим, так что описание френкелевских экситонов в первом приближении на языке бозе-возбуждений оказывается слишком грубым. Ниже мы рассмотрим этот вопрос более подробно.

Прежде всего следует иметь в виду, что если не интересоваться коллективными свойствами экситонов и, в частности, не рассматривать такие, например, вопросы, как рассеяние экситонов друг на друге, то достаточно принимать во внимание лишь те состояния кристалла, в которых число экситонов равно 0 или 1. В этих состояниях, независимо от того, является ли кристалл одномерным, двумерным или трехмерным, кинематическое взаимодействие тождественно обращается в нуль, так что экситон Френкеля можно с одинаковым правом считать бозоном или фермионом (т. е. описывать в операторах Бозе или Ферми), причем в этом случае оба описания для экситонов приводят, естественно, к идентичным результатам.

Совсем иная ситуация возникает при переходе к изучению коллективных свойств экситонов. В этом случае, как это было показано выше, кинематическое взаимодействие играет существенную роль. Однако величина рассеяния элементарных возбуждений нулевого приближения друг на друге, которое вызывает это взаимодействие, в трехмерных, двумерных и одномерных кристаллах оказывается весьма различной. В трехмерных кристаллах это рассеяние, изменяя форму спектра при малых  $k$ , не изменяет статистики элементарных возбуждений.



Совершенно иная картина имеет место в одномерных кристаллах. Именно, в работе Чеснута и Саны [20] было показано, что если для одномерного газа паулионов ограничиться только учетом взаимодействия ближайших соседей, то оператор энергии такого газа можно представить в виде оператора энергии идеального газа фермионов.

Действительно, в этом случае оператор энергии, выраженный через операторы Паули, имеет вид

$$\hat{H} = \sum_{s=1}^N \Delta P_s^+ P_s + \sum_{s=1}^{N-1} M (P_s^+ P_{s+1} + P_{s+1}^+ P_s); \quad (5,1)$$

здесь  $\Delta$  — энергия возбуждения изолированной молекулы,  $M$  — матричный элемент переноса возбуждения от молекулы  $s$  к молекуле  $s + 1$ ,  $N + 1$  — число молекул в линейной цепочке.

Если от операторов  $P_s$ ,  $P_s^+$  перейти к операторам  $\alpha_s$ ,  $\alpha_s^+$ ,

$$\begin{aligned} \alpha_s &= P_s \hat{\epsilon}_s, \\ \alpha_s^+ &= P_s^+ \hat{\epsilon}_s, \end{aligned} \quad (5,2)$$

где оператор  $\hat{\epsilon}_s$  определяется соотношением

$$\hat{\epsilon}_s |n_1, \dots, n_N\rangle = \left\{ \prod_{i=1}^{i=s} (-1)^{n_i} \right\} |n_1, \dots, n_N\rangle, \quad (5,3)$$

то

$$\hat{H} = \sum_{s=1}^N \Delta \alpha_s^+ \alpha_s + \sum_{s=1}^N M (\alpha_s^+ \alpha_{s+1} + \alpha_{s+1}^+ \alpha_s), \quad (5,4)$$

причем  $\alpha_s$ ,  $\alpha_s^+$  являются уже операторами Ферми. Переходя к новым ферми-операторам  $a_k$ ,  $a_k^+$

$$\begin{aligned} a_k &= \left( \frac{2}{N} + 1 \right)^{1/2} \sum_{s=1}^N \alpha_s \sin ks, \\ a_k^+ &= \left( \frac{2}{N} + 1 \right)^{1/2} \sum_{s=1}^N \alpha_s^+ \sin ks, \end{aligned} \quad (5,5)$$

получаем

$$\hat{H} = \sum_k E_k a_k^+ a_k, \quad (5,6)$$

где

$$E_k = \Delta + 2M \cos k, \quad k = \frac{\pi j}{N+1}, \quad j = 1, 2, \dots, N. \quad (5,7)$$

Таким образом, в этом приближении элементарные возбуждения системы паулионов — френкелевских экситонов являются точно фер-

мнонами, так что для них, естественно, конденсация в пространстве импульсов невозможна.

Если учесть взаимодействия не только ближайших, но и более далеких соседей, возникает кинематическое взаимодействие. Это взаимодействие в одномерных структурах даже для дипольных переходов в молекулах сравнительно мало. Однако, независимо от величины этого взаимодействия, его учет не изменяет сделанного выше вывода о невозможности бозе-эйнштейновской конденсации экситонов в одномерных кристаллах. Такое заключение непосредственно следует также из результатов работ Вагнера [24], Хохенберга [25] и Крюгера [26], основанных на использовании известного неравенства Боголюбова для квазисредних [27]. В частности, в работе Крюгера было показано, что бозе-эйнштейновская конденсация бозе-газа элементарных возбуждений, взаимодействующих произвольным образом, невозможна в кристаллах, у которых один или несколько размеров ограничены, тогда как среди других размеров хотя бы один является бесконечным. В то же время в [26] подчеркивается, что такого рода кристаллы, с точки зрения анализа возможности бозе-эйнштейновской конденсации, являются аномалиями и поэтому не могут быть хорошей аппроксимацией для конечных кристаллов (в частности, для пленок, используемых в опытах), где, согласно Крюгеру [26], бозе-эйнштейновская конденсация может оказаться достижимой.

Отсылая читателя за подробностями к цитированным работам, отметим лишь, что рассматриваемая в них проблема представляет большой интерес не только в методическом смысле, но также и в связи с проблемой сверхтекучести поверхностных экситонов, а также экситонов в двумерных кристаллах.

---

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### ДИАГОНАЛИЗАЦИЯ ГАМИЛЬТониАНА, КВАДРАТИЧНОГО ОТНОСИТЕЛЬНО БОЗЕ-АМПЛИТУД

Пусть гамильтониан  $\hat{H}$  является квадратичной формой бозе-амплитуд  $b_\alpha$  и  $b_\alpha^+$ ,  $\alpha = 1, 2, \dots, t$ :

$$\hat{H} = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} [A_{\alpha\beta} b_\alpha^+ b_\beta^+ + A_{\alpha\beta}^* b_\alpha b_\beta] + \sum_{\alpha, \beta} B_{\alpha\beta} b_\alpha^+ b_\beta, \quad (1,1)$$

причем матрица  $B_{\alpha\beta}$  эрмитова, а матрица  $A_{\alpha\beta}$  симметрична. В соответствии с методом Тяблнкова — Боголюбова\*), диагонализация квадратичной формы (1,1) может быть проведена путем перехода к новым операторам:

$$\xi_\mu = \sum_\alpha (b_\alpha u_{\alpha\mu}^* - b_\alpha^+ v_{\alpha\mu}^*); \quad \xi_\mu^+ = \sum_\alpha (b_\alpha^+ u_{\alpha\mu} - b_\alpha v_{\alpha\mu}), \quad (1,2)$$

где коэффициенты  $u_{\alpha\mu}$ ,  $v_{\alpha\mu}$  определяются из системы линейных уравнений

$$\begin{aligned} E u_\alpha &= \sum_\beta A_{\alpha\beta} v_\beta + \sum_\beta B_{\alpha\beta} u_\beta, \\ -E v_\alpha &= \sum_\beta A_{\alpha\beta}^* u_\beta + \sum_\beta B_{\alpha\beta}^* v_\beta \end{aligned} \quad (1,3)$$

при выполнении условия нормировки

$$\sum_\alpha (u_\alpha^* u_\alpha - v_\alpha^* v_\alpha) = 1. \quad (1,4)$$

Можно показать, основываясь на свойствах симметрии матриц  $A_{\alpha\beta}$  и  $B_{\alpha\beta}$ , что значения параметра  $E$ , при котором система уравнений (1,3) имеет нетривиальные решения, удовлетворяющие условию (1,4),

---

\*) См. Н. Н. Боголюбов, Лекции по квантовой статистике, Киев, 1949, § 11, а также С. В. Тяблнков, Методы квантовой теории магнетизма, Изд. «Наука», 1965, § 13.

вещественны и, более того, принимают только положительные значения. Если эти значения параметра  $E$  пронумеровать с помощью индекса  $\mu$ ,  $E = E_\mu$ ,  $\mu = 1, 2, \dots, t$ , то отвечающие им значения коэффициентов  $u_\alpha$  и  $v_\alpha$ , т. е. величины  $u_{\alpha\mu}$  и  $v_{\alpha\mu}$ , как раз и определяют, в соответствии с (1,2), переход к новым операторам  $\xi_\mu$  и  $\xi_\mu^+$ . Величины  $u_{\alpha\mu}$ ,  $v_{\alpha\mu}$  удовлетворяют соотношениям ортогональности. Для их получения рассмотрим систему уравнений (1,3) при  $E = E_\mu$ :

$$\begin{aligned} E_\mu u_{\alpha\mu} &= \sum_{\beta} A_{\alpha\beta} v_{\beta\mu} + \sum_{\beta} B_{\alpha\beta} u_{\beta\mu}, \\ -E_\mu v_{\alpha\mu} &= \sum_{\beta} A_{\alpha\beta}^* u_{\beta\mu} + \sum_{\beta} B_{\alpha\beta}^* v_{\beta\mu}. \end{aligned} \quad (1,5)$$

Отсюда следует, что

$$\begin{aligned} E_\mu \sum_{\alpha} (u_{\alpha\mu} u_{\alpha\mu}^* - v_{\alpha\mu} v_{\alpha\mu}^*) &= \\ &= \sum_{\alpha\beta} \{ A_{\alpha\beta} v_{\beta\mu} u_{\alpha\mu}^* + B_{\alpha\beta} u_{\beta\mu} u_{\alpha\mu}^* + A_{\beta\alpha}^* u_{\beta\mu} v_{\alpha\mu}^* + B_{\alpha\beta}^* v_{\beta\mu} v_{\alpha\mu}^* \}. \end{aligned}$$

Перейдем в этом соотношении к сопряженным величинам и произведем замену индексов  $\mu \rightleftharpoons \mu_1$ :

$$\begin{aligned} E_{\mu_1} \sum_{\alpha} (u_{\alpha\mu} u_{\alpha\mu_1}^* - v_{\alpha\mu} v_{\alpha\mu_1}^*) &= \\ &= \sum_{\alpha\beta} \{ A_{\alpha\beta}^* v_{\beta\mu_1} u_{\alpha\mu} + B_{\alpha\beta}^* u_{\beta\mu_1} u_{\alpha\mu} + A_{\beta\alpha} u_{\beta\mu_1} v_{\alpha\mu} + B_{\alpha\beta} v_{\beta\mu_1} v_{\alpha\mu} \}. \end{aligned}$$

Вычитая это равенство из предыдущего, получаем

$$(E_\mu - E_{\mu_1}) \sum_{\alpha} (u_{\alpha\mu} u_{\alpha\mu_1}^* - v_{\alpha\mu} v_{\alpha\mu_1}^*) = 0.$$

Поэтому

$$\sum_{\alpha} (u_{\alpha\mu} u_{\alpha\mu_1}^* - v_{\alpha\mu} v_{\alpha\mu_1}^*) = 0, \quad (1,6)$$

если  $E_\mu \neq E_{\mu_1}$ . Однако и в случае кратных значений параметра  $E_\mu$  всегда можно выбрать такую систему решений  $u_{\alpha\mu}$ ,  $v_{\alpha\mu}$ , которая была бы ортогональной в смысле (1,6). Поэтому можно вообще считать, что (1,6) выполняется, если только  $\mu \neq \mu_1$ . Принимая во внимание (1,4), для любых  $\mu$  и  $\mu_1$

$$\sum_{\alpha} (u_{\alpha\mu} u_{\alpha\mu_1}^* - v_{\alpha\mu} v_{\alpha\mu_1}^*) = \delta(\mu - \mu_1). \quad (1,7)$$

Аналогично можно показать, что выполняются также соотношения

$$\sum_{\alpha} (u_{\alpha\mu} v_{\alpha\mu_1} - u_{\alpha\mu_1} v_{\alpha\mu}) = 0, \quad (1,8)$$

$$\sum_{\mu} (u_{\beta\mu}^* u_{\alpha\mu} - v_{\beta\mu} v_{\alpha\mu}^*) = \delta(\alpha - \beta), \quad (1,9)$$

$$\sum_{\mu} (u_{\beta\mu} v_{\alpha\mu}^* - v_{\beta\mu}^* u_{\alpha\mu}) = 0. \quad (1,10)$$

Используя соотношения (I,7) — (I,10), нетрудно убедиться в том, что операторы  $\xi_\mu$  и  $\xi_\mu^+$  [см. (I,2)] удовлетворяют соотношениям коммутации

$$\begin{aligned} \xi_\mu \xi_{\mu_1}^+ - \xi_{\mu_1}^+ \xi_\mu &= \delta(\mu - \mu_1), \\ \xi_\mu \xi_{\mu_1} - \xi_{\mu_1} \xi_\mu &= 0, \\ \xi_\mu^+ \xi_{\mu_1}^+ - \xi_{\mu_1}^+ \xi_\mu^+ &= 0, \end{aligned} \quad (I,11)$$

т. е. являются, как и  $b_\alpha$ ,  $b_\alpha^+$ , операторными амплитудами для статистики Бозе.

Если первое из соотношений (I,2) умножить на  $u_{\beta\mu}$ , а второе на  $v_{\alpha\mu}^*$ , результаты сложить и далее провести суммирование по  $\mu$ , то, используя (I,9), можно выразить операторы  $b_\alpha$  и  $b_\alpha^+$  через новые операторы  $\xi_\mu$  и  $\xi_\mu^+$  с помощью формул

$$b_\alpha = \sum_\mu (\xi_\mu u_{\alpha\mu} + \xi_\mu^+ v_{\alpha\mu}^*), \quad b_\alpha^+ = \sum_\mu (\xi_\mu^+ u_{\alpha\mu}^* + \xi_\mu v_{\alpha\mu}). \quad (I,12)$$

Подставляя (I,12) в (I,1) и используя соотношения ортогональности (I,7) — (I,10), окончательно находим

$$\hat{H} = E_0 - \sum_{\alpha\mu} E_\mu v_{\alpha\mu}^* v_{\alpha\mu} + \sum_\mu E_\mu \xi_\mu^+ \xi_\mu. \quad (I,13)$$

Поскольку собственные значения оператора  $\xi_\mu^+ \xi_\mu$  равны 0, 1, 2, ..., ясно, что значения  $E_\mu$  как раз и определяют энергии бозонов — элементарных возбуждений, отвечающих гамильтониану  $\hat{H}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

### К введению

1. Я. И. Френкель, Phys. Rev. 37, 17 (1931).
2. Я. И. Френкель, Phys. Rev. 37, 1276 (1931).
3. R. E. Peierls, Ann. Physik 13 (5), 905 (1932).
4. Я. И. Френкель, Sow. Phys. 9, 158 (1936).
5. G. N. Wannier, Phys. Rev. 52, 191 (1937).
6. Г. Я. Любарский, Теория групп и ее применение в физике, Физматгиз, 1958.
7. Р. Нокс, Теория экситонов, Изд. «Мир», М., 1966.
8. Е. Ф. Гросс, УФН 63, 575 (1957).
9. D. G. Thomas, J. J. Hopfield, Phys. Rev. Letters 5, 505 (1960); Phys. Rev. 124, 657 (1961).
10. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, Изд. «Наука», 1965; УФН 76, 643 (1962); 77, 663 (1962); Fortschr. Phys. 11, 163 (1963).
11. В. М. Агранович, ФТТ 8, 2801 (1966).
12. В. Л. Броуде, Э. И. Рашба, Е. Ф. Шека, ДАН СССР 139, 1085 (1961); Э. И. Рашба, Оптика и спектроскопия 2, 576 (1957); ФТТ 4, 330 (1962).
13. В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев, Оптика и спектроскопия 6, 242 (1959).
14. H. C. Wolf, G. Gallus, Phys. Stat. Sol. 16, 277 (1966).
15. А. С. Давыдов, Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Киев, 1951; УФН 82, 393 (1964).
16. В. Л. Гинзбург, Распространение электромагнитных волн в плазме, изд. 2-е, Изд. «Наука», 1967.
17. Б. И. Степанов, ДАН СССР 112, 839 (1957).
18. I. Ketskemeti, I. Dombi, R. Horvai, Ann. Physik 8, 342 (1961).
19. Старостин, Оптика и спектроскопия 22, 646 (1967).
20. H. Haken, Fortschr. Phys. 6, 271 (1958); УФН 68, 565 (1959).

### К главе I

1. И. В. Обреимов, ЖРФХО 59, 548 (1927).
2. И. В. Обреимов, W. J. de Haas, Comm. Leiden, № 191 (1928).
3. И. В. Обреимов, W. J. de Haas, Comm. Leiden, № 204 (1929).

4. И. В. Обреимов, А. Ф. Прихотько, *Sow. Phys.* **1**, 203 (1932); **9**, 34 (1936); **9**, 48 (1936).
5. D. S. McClure, *Solid State Phys.* **8**, 1 (1959).
6. H. C. Wolf, *Solid State Phys.* **9**, 1 (1959).
7. В. Л. Броуде, Г. В. Климушева, А. Л. Либберман, М. И. Оноприенко, А. Ф. Прихотько, А. И. Шатенштейн, *Спектры поглощения молекулярных кристаллов (бензол и некоторые его гомологи)*, Киев, 1965.
8. В. Л. Броуде, А. Ф. Прихотько, Э. И. Рашба, *УФН* **67**, 99 (1959).
9. А. С. Давыдов, *Теория поглощения света в молекулярных кристаллах*, Киев, 1951.
10. А. С. Давыдов, *Теория молекулярных экситонов*, Изд. «Наука», 1968.
11. А. С. Давыдов, *ЖЭТФ* **18**, 210 (1948).
12. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, *Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов*, Изд. «Наука», 1965.
13. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория поля*, изд. 4-е, Физматгиз, 1962.
14. H. Bethe, *Ann. Physik* **3**, 133 (1929).
15. P. P. Ewald, *Dissertation, München*, 1912; *Ann. Physik* **54**, 519, 557 (1917); **64**, 253 (1924).
16. М. Борн, Хуан Кунь, *Динамическая теория кристаллических решеток*, ИЛ, 1958.
17. Р. Нокс, *Теория экситонов*, Изд. «Мир», М., 1966.
18. H. Winston, *J. Chem. Phys.* **19**, 156 (1951).
19. Г. Я. Любарский, *Теория групп и ее применение в физике*, Физматгиз, 1958.
20. S. Yaganaawa, *Progr. Theor. Phys.* **10**, 83 (1953).
21. C. Herring, *Phys. Rev.* **52**, 361 (1937).
22. G. F. Kostar, *Solid State Phys.* **5**, 211 (1957).
23. А. Ф. Прихотько, М. С. Соскин, *Оптика и спектроскопия* **13**, 522 (1962).
24. H. Sternlicht, H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **35**, 1793 (1961).
25. R. M. Lynden-Bell, H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **37**, 794 (1962).
26. D. G. Thomas, H. Keller, H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **39**, 2321 (1963).
27. D. G. Thomas, A. W. Merkl, A. F. Heldebrandt, H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **40**, 2588 (1964).
28. H. M. McConnell, R. M. Lynden-Bell, *J. Chem. Phys.* **36**, 2993 (1962).
29. R. E. Merrifield, *J. Chem. Phys.* **23**, 402 (1955).
30. L. E. Lyons, *J. Chem. Soc.* 5001 (1957).
31. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Гостехиздат, 1948.
32. C. A. Hutchison, B. W. Mangum, *J. Chem. Phys.* **29**, 952 (1958); **34**, 908 (1961).
33. J. H. van der Waals, M. S. de Groot, *Molecular Physics* **3**, 190 (1960); P. Kottis, R. Lefebver, *J. Chem. Phys.* **39**, 393 (1963).
34. М. Ф. Дейген, С. И. Пекар, *ЖЭТФ* **34**, 684 (1958).
35. В. С. Гречишкин, Н. Е. Айбиндер, *УФН* **91**, 645 (1967).
36. M. Schwoger, H. C. Wolf, *ESR-Untersuchungen an Naphtalin-d<sub>8</sub>: Naphtalin-h<sub>8</sub>-Mischkristallen in deren Tripletzustand. Molecular Crystals* **3**, 177 (1967).

37. J. Jortner, S. A. Rice, I. L. Katz, S. Choi, J. Chem. Phys. **42**, 309 (1965).
38. S. Choi, J. Jortner, S. A. Rice, R. Silbey, J. Chem. Phys. **41**, 3294 (1964).
39. Ю. К. Хохлов, Труды ФИАН СССР **53** (1968).

## К главе II

1. В. М. Агранович, ЖЭТФ **37**, 430 (1959).
2. В. М. Агранович, ФТТ **3**, 811 (1961).
3. А. А. Демиденко, ФТТ **3**, 1164 (1961).
4. U. Fano, Phys. Rev. **103**, 1202 (1956).
5. J. J. Hopfield, Phys. Rev. **112**, 1555 (1958).
6. D. P. Craig, J. Chem. Soc. **539**, 2302 (1955).
7. D. P. Craig, P. O. Hobbins, J. Chem. Soc. **539**, 2309 (1955).
8. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, Гостехиздат, 1948.
9. R. Hoffmann, Radiation Research **20**, 140 (1963).
10. С. Мавроуаннис, J. Chem. Phys. **42**, 1772 (1965).
11. Y. Toyozawa, Progr. Theor. Phys. **20**, 53 (1958).
12. В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев, ФТТ **5**, 2544 (1963).
13. В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев, ФТТ **6**, 831 (1964).
14. А. С. Давыдов, Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Киев, 1951.
15. С. И. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, Гостехиздат, 1951.
16. М. И. Клинггер, Изв. АН СССР, сер. физ., № 11, 1342 (1961).
17. Ю. А. Фирсов, Е. К. Кудинов, ЖЭТФ **47**, 601 (1964); **49**, 867 (1965); ФТТ **7**, 546 (1965); **7**, 2634 (1965).
18. Э. И. Рашба, Оптика и спектроскопия **2**, 658 (1957).
19. W. Weller, Z. Naturforsch. **16a**, 401 (1961).
20. M. Trlifaj, Czech. J. Phys. **6**, 6 (1956).
21. W. T. Simpson, D. L. Peterson, J. Chem. Phys. **26**, 588 (1957).
22. D. S. McClure, Can. J. Chem. **36**, 59 (1958).
23. D. P. Craig, S. H. Walmsley, Molecular Physics **4**, 113 (1961).
24. R. Silbey, J. Jortner, S. A. Rice, J. Chem. Phys. **42**, 1515 (1965).
25. R. E. Merrifield, J. Chem. Phys. **40**, 445 (1964).
26. A. Sona, Phys. Rev. **135 A**, 111 (1964).
27. Э. И. Рашба, ЖЭТФ **50**, 1064 (1966); **54**, 542 (1968).
28. В. Л. Броуде, Э. И. Рашба, Е. Ф. Шека, Phys. Stat. Sol. **19**, 395 (1967).
29. D. P. Craig, J. Chem. Soc. 2302 (1955).
30. D. Fox, Sh. Yatsiv, Phys. Rev. **108**, 938 (1957).
31. А. С. Давыдов, Е. Ф. Шека, Phys. Stat. Sol. **11**, 877 (1965).
32. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. Изд. «Наука», 1965.
33. М. Борн, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.
34. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд. АН СССР, М., 1955.
35. М. С. Бродин, С. В. Марисова, Оптика и спектроскопия **10**, 473 (1961).
36. H. C. Wolf, Solid State Phys. **9**, 1 (1959); Z. Naturforsch. **13a**, 414 (1958).



37. T. A. Claxton, D. P. Craig, T. Thirunamachandran, J. Chem. Phys. **35**, 1525 (1961).
38. L. E. Lyons, J. Chem. Soc. 5001 (1957).
39. J. Такака, Progr. Theor. Phys. (Kyoto) Suppl. **12**, 183 (1959).
40. R. E. Merrifield, J. Chem. Phys. **34**, 1835 (1961).
41. Sang-II Choi, J. Jortner, S. A. Rice, R. Silbey, J. Chem. Phys. **41**, 3294 (1964).
42. R. E. Merrifield, J. Chem. Phys. **48**, 3693 (1968).

### К главе III

1. В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, ИЛ, 1956.
2. М. Борн, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.
3. К. Б. Толпыго, ЖЭТФ **32**, 520 (1950).
4. Хуан Кунь, Proc. Roy. Soc. A **208**, 352 (1951).
5. В. М. Агранович, А. А. Рухадзе, ЖЭТФ **35**, 982 (1958); В. М. Агранович, М. И. Каганов, ФФТ **4**, 1681 (1962).
6. J. J. Hopfield, D. G. Thomas, J. Phys. Chem. Solids **12**, 276 (1960).
7. U. Fano, Phys. Rev. **103**, 1202 (1956).
8. S. M. Neamtan, Phys. Rev. **92**, 1362 (1953); **94**, 327 (1954).
9. В. М. Агранович, ЖЭТФ **37**, 430 (1959).
10. Н. Н. Боголюбов, Лекции по квантовой статистике, Киев, 1949.
11. J. J. Hopfield, Phys. Rev. **112**, 1555 (1958).
12. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, Гостехиздат, 1957.
13. В. М. Агранович, А. С. Давыдов, ЖЭТФ **21**, 667 (1951).
14. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, Изд. «Наука», М., 1965.
15. В. М. Агранович, О. А. Дубовский, ЖЭТФ, Письма в редакцию **3**, 345 (1966).
16. M. A. Ball, A. D. McLachlan, Proc. Roy. Soc. **282**, 433 (1964).
17. С. И. Пекар, ЖЭТФ **33**, 1022 (1957).
18. В. М. Агранович, О. А. Дубовский, ФТТ (1968) (в печати).
19. С. И. Пекар, ЖЭТФ **36**, 451 (1959).
20. C. Mavrouannis, J. Math. Phys. **8**, 1515, 1522 (1967).
21. U. Fano, Phys. Rev. **118**, 451 (1960).
22. G. Nicols, S. A. Rice, J. Chem. Phys. **46**, 4445 (1967).
23. Ю. М. Каган, А. А. Афанасьев, ЖЭТФ **50**, 271 (1966).
24. М. И. Подгоревский, М. И. Ройцин, ЖЭТФ **39**, 1473 (1960).
25. W. A. Little, Phys. Rev. A **134**, 1416 (1964).
26. В. Л. Гинзбург, УФН **95**, 91 (1968).

### К главе IV

1. М. Борн, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.
2. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, Изд. «Наука», 1965.
3. С. И. Пекар, ЖЭТФ **33**, 1022 (1957); ЖЭТФ **36**, 451 (1959).
4. В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев, ФТТ **5**, 2544 (1963).
5. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, Методы квантовой теории поля в статистической физике, Физматгиз, 1962.

6. И. Е. Дзялошинский, Л. П. Питаевский, ЖЭТФ **36**, 1797 (1959).
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, Физматгиз, 1963.
8. Y. Toyozawa, Progr. Theor. Phys. (Kyoto) **20**, 53 (1958).
9. Y. Toyozawa, Progr. Theor. Phys. (Kyoto) **27**, 89 (1962).
10. Y. Toyozawa, Progr. Theor. Phys. (Kyoto) **22**, 455 (1959).
11. Ю. Е. Перлин, УФН **80**, 553 (1963).
12. F. Urbach, Phys. Rev. **92**, 1324 (1953).
13. Р. Нокс, Теория экситонов, Изд. «Мир», М., 1966.
14. J. Nakada, J. Phys. Japan **20**, 346 (1965).
15. В. М. Агранович, УФН **71**, 141 (1960).
16. В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев, ФТТ **3**, 360 (1961).
17. А. А. Демиденко, ФТТ **5**, 489 (1963).
18. Л. Н. Овандер, УФН **86**, 3 (1965).
19. Э. В. Шпольский, УФН **80**, 255 (1963).
20. М. А. Кривоглаз, ФТТ **6**, 1707 (1964).
21. А. Ф. Прихотько, М. С. Соскин, Оптика и спектроскопия **13**, 522 (1962).
22. Л. Шифф, Квантовая механика, ИЛ, 1959.
23. D. L. Dexter, Phys. Rev. Lett. **19**, 1383 (1967).

#### К главе V

1. С. А. Ахманов, Р. В. Хохлов, Проблемы нелинейной оптики, ВНИИТИ, 1964.
2. А. М. Бонч-Бруевич, В. И. Ходовой, УФН **85**, 3 (1965).
3. Н. Бломберген, Нелинейная оптика, Изд. «Мир», М., 1966.
4. Ю. Л. Климонтович, Квантовые генераторы света и нелинейная оптика, М., 1966.
5. В. М. Файн, Я. И. Ханин, Квантовая радиофизика, М., 1965.
6. Л. Н. Овандер, УФН **86**, 3 (1965).
7. С. И. Вавилов, Микроструктура света, М., 1950.
8. J. L. Hall, Phys. Rev. Lett. **11**, 365 (1963).
9. R. G. Kepler, J. C. Caris, P. Avakian, E. Abramson, Phys. Rev. Lett. **10**, 400 (1963).
10. S. Singh, L. T. Brady, Phys. Rev. Lett. **12**, 612 (1964).
11. C. M. Savage, R. C. Miller, Appl. Opt. **1**, 661 (1962).
12. R. W. Terhune, P. D. Marker, C. M. Savage, Phys. Rev. Lett. **8**, 404 (1962).
13. R. Braunstein, Phys. Rev. **125**, 475 (1962).
14. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ **40**, 913 (1961).
15. P. D. Marker, R. W. Terhune, M. Nissenoff, C. M. Savage, Phys. Rev. Lett. **8**, 21 (1962).
16. R. Onaka, J. Phys. Soc. Japan **16**, 340 (1961).
17. A. A. Milgram, M. P. Givens, Phys. Rev. **125**, 1506 (1962).
18. В. И. Дианов-Клоков, Оптика и спектроскопия **13**, 136 (1962).
19. J. A. Giordmaine, I. A. Howe, Phys. Rev. Lett. **11**, 207 (1963).
20. В. М. Агранович, Л. Н. Овандер, ФТТ **7**, 2799 (1965).
21. В. М. Агранович, Л. Н. Овандер, Б. С. Тошич, ЖЭТФ **50**, 1332 (1966).
22. J. Armstrong, N. Bloembergen, Phys. Rev. **127**, 1918 (1962).
23. В. Писковой, Б. Цеквава, ФТТ **6**, 2428 (1964).
24. Л. В. Келдыш, ЖЭТФ **47**, 1945 (1964).
25. Б. С. Тошич, ФТТ **9**, 1713 (1967).

26. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, Изд. «Наука», М., 1965.
27. R. Loudon, Proc. Phys. Soc. **80**, 952 (1962).
28. В. В. Обуховский, В. Л. Стрижевский, ЖЭТФ **50**, 135 (1966).
29. G. Fornaka, Nuovo cimento **36**, 1230 (1965).
30. R. Loudon, Phys. Rev. **137**, 1784 (1965).
31. J. J. Hopfield, J. M. Worlock, K. Park, Phys. Rev. Lett. **11**, 414 (1963).
32. D. Fröhlich, H. Mahr, Phys. Rev. Lett. **16**, 895 (1966).
33. С. Н. Henry, J. J. Hopfield, Phys. Rev. Letters **15**, 964 (1965).
34. Н. Г. Басов, А. З. Грасюк, И. Г. Зубарев, В. А. Катулин, О. Н. Крохин, ЖЭТФ **50**, 551 (1966).
35. Е. Д. Трифонов, А. С. Трошин, Phys. Stat. Sol. **26**, 519 (1968).

## К главе VI

1. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ **12**, 117, 137 (1942); **17**, 1017, 1076 (1947).
2. В. М. Агранович, Исследования по теории электронных состояний и миграции энергии электронного возбуждения в молекулярных кристаллах, Докторская диссертация, Ин-т хим. физики АН СССР, 1960.
3. Э. И. Рашба, Оптика и спектроскопия **2**, 568 (1957); ФТТ **4**, 3301 (1962).
4. В. Л. Броуде, Э. И. Рашба, Е. Ф. Шека, ДАН СССР **139**, 634 (1961).
5. Е. Ф. Шека, ФТТ **4**, 330 (1962); Украинский физический журнал **7**, 174 (1962).
6. В. Л. Броуде, М. И. Оноприенко, Оптика и спектроскопия **10**, 634 (1961).
7. И. М. Лифшиц, Физика кристаллов с дефектами, Материалы телавской школы по теории дефектов в кристаллах, т. 2, стр. 5, 1966 г.; Nuovo cimento, Suppl. **3(X)**, 716 (1956).
8. В. Л. Броуде, Э. И. Рашба, ФТТ **3**, 1941 (1961).
9. D. P. Craig, M. R. Philpott, Proc. Roy. Soc. **290 A**, 583, 602 (1966); **293 A**, 213 (1966).
10. Ш. М. Коган, Р. А. Сурис, ЖЭТФ **50**, 1279 (1966).

## К главе VII

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, Гостехиздат, 1957.
2. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, Изд. «Наука», 1965.
3. Хуан Кунь, Proc. Roy. Soc. A **208**, 352 (1951).
4. В. М. Агранович, А. А. Рухадзе, ЖЭТФ **35**, 982 (1958).
5. М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, Гостехиздат, 1951.
6. В. М. Агранович, ДАН СССР **97**, 797 (1954).
7. В. М. Агранович, Оптика и спектроскопия **1**, 338 (1956).
8. В. М. Агранович, Оптика и спектроскопия **2**, 788 (1957).
9. Ю. А. Цвирко, ЖЭТФ **38**, 1615 (1960).
10. М. Борн, М. Гепперт-Майер, Теория твердого тела, ОНТИ, 1936.
11. М. Борн, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.

12. E. Lommel, Ann. Physik u. Chemik 20, 578 (1883).
13. В. М. Агранович, Н. Е. Каменоградский, ФТТ (1969) (в печати).
14. S. Chandrasekhar, Proc. Ind. Acad. Sci. 35 A, 103 (1952).
15. S. Chandrasekhar, Proc. Ind. Acad. Sci. 37 A, 697 (1953).
16. S. Chandrasekhar, Proc. Ind. Acad. Sci. 39 A, 243 (1954).
17. S. Chandrasekhar, Proc. Ind. Acad. Sci. 37 A, 458 (1953).
18. В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, В. Н. Шамраев, Оптика и спектроскопия 17, 863 (1964).
19. В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, В. Н. Шамраев, Оптика и спектроскопия 18, 123 (1965).
20. L. Longchambon, C. R. Acad. Sci. 178, 951 (1924).
21. W. Voigt, Ann. Physik. Lpz. 18, 645 (1905); G. Bruhat, L. Weil, J. Phys. Radium 7, 12 (1936).
22. О. Е. Weigang, J. Chem. Phys. 37, 673 (1962).
23. В. М. Агранович, ФТТ 2, 1197 (1960).
24. Б. Н. Самойлов, ЖЭТФ 18, 1030 (1948).
25. М. С. Бродин, Я. О. Довгий, Оптика и спектроскопия 7, 132 (1959).
26. W. Moffitt, J. Chem. Phys. 25, 467 (1956); W. Moffitt, J. T. Yang, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 42, 596, 736 (1956); W. Moffitt, D. Fitts, J. Kirkwood, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 43, 723 (1957).
27. V. Vysin, Proc. Phys. Soc. 87, 55 (1966).
28. W. Kuhn, Stereochemie, 317 (1933) (Leipzig).

#### К главе VIII

1. Р. Н. Ritchie, Phys. Rev. 106, 874 (1957).
2. R. A. Ferrell, Phys. Rev. 111, 1214 (1958).
3. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, Изд. «Наука», 1965.
4. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, Гостехиздат, 1957.
5. В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев, ФТТ 7, 111 (1965).
6. В. М. Агранович, О. А. Дубовский, ФТТ 7, 2885 (1965).
7. O. Klemperger, J. P. G. Shepherd, Advances Phys. 12, 355 (1963).
8. А. С. Селиваненко, ЖЭТФ 32, 75 (1957).
9. С. И. Пекар, ЖЭТФ 33, 1022 (1957).
10. Г. Ф. Квенцель, ФТТ 6, 2865 (1964).
11. В. И. Сугаков, ФТТ 5, 2207 (1963).
12. Ю. В. Конобеев, ФТТ 9, 349 (1967).
13. Д. В. Сивухин, ЖЭТФ 18, 976 (1948).
14. В. М. Агранович, Ю. А. Дубовский, ФТТ (1968) (в печати).
15. В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ 34, 1593 (1958).
16. В. М. Агранович, О. А. Дубовский, ЖЭТФ, Письма в редакцию 3, 345 (1966).
17. J. Katul, A. V. Zahan, Phys. Rev. Lett. 6, 101 (1961).

#### К главе IX

1. E. J. Bowen, Nature 142, 1081 (1938); E. J. Bowen, E. Mikiewicz, Nature 159, 706 (1947).
2. Дж. Биркс, Сцинтилляционные счетчики, ИЛ, 1955.
3. А. Сент-Дьерди, Биоэнергетика, Физматгиз, 1960.

4. В. М. Агранович, УФН **71**, 141 (1960).
5. Y. Toyozawa, Progr. Theor. Phys. (Kyoto) Suppl. № 12, 111 (1959).
6. M. Trlifaj, Czech. J. Phys. **6**, 533 (1956); **13**, 644 (1963).
7. W. Lamb, Phys. Rev. **55**, 190 (1939).
8. А. С. Давыдов, ЖЭТФ **24**, 197 (1953).
9. Ю. Е. Перлин, УФН **80**, 553 (1963).
10. T. Holstein, Annals of Physics **8**, 343 (1959).
11. Р. Е. Пайерлс, Квантовая теория твердых тел, ИЛ, 1956.
12. А. И. Ансельм, Введение в теорию полупроводников, Физматгиз, 1962.
13. А. И. Ансельм, Ю. А. Фирсов, ЖЭТФ **28**, 151 (1955); **30**, 719 (1956).
14. H. Fröhlich, Proc. Roy. Soc. **160**, 230 (1937).
15. В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев, Оптика и спектроскопия **6**, 242 (1959).
16. О. А. Дубовский, Ю. В. Конобеев, ФТТ **7**, 945 (1965).
17. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ **18**, 293 (1948).
18. В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев, Phys. Stat. Sol. **27**, 435 (1968).
19. А. С. Давыдов, Ученые записки Киевского университета, № 14, 1955.
20. T. Förster, Ann. Physik **2**, 55 (1948); Z. Naturforsch. **4a**, 321 (1949).
21. D. L. Dexter, J. Chem. Phys. **21**, 836 (1953).
22. М. Д. Галанин, ЖЭТФ **21**, 126 (1951).
23. М. Д. Галанин, З. А. Чижикова, Оптика и спектроскопия **1**, 175 (1956).
24. О. А. Дубовский, Ю. В. Конобеев, ФТТ **6**, 2599 (1964).
25. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, Физматгиз, 1963.
26. В. М. Агранович, Оптика и спектроскопия **4**, 586 (1958).
27. В. Р. Нагибаров, ЖЭТФ **49**, 1936 (1965); ФТТ **8**, 484 (1966).
28. Л. С. Кукушкин, Оптика и спектроскопия **15**, 371 (1963).
29. А. Вайнберг, Е. Вигнер, Физическая теория ядерных реакторов, ИЛ, 1961.
30. Л. Э. Гуревич, Основы физической кинетики, Гостехиздат, 1940.
31. С. Чандрасекар, Стохастические проблемы в физике и астрономии, ИЛ, 1947.
32. Д. Ф. Зарецкий, Д. Д. Одинцов, Доклады советских ученых на первой женеvской конференции по мирному использованию атомной энергии. Реакторостроение и теория реакторов, Изд. АН СССР, 1955, стр. 279.
33. В. М. Агранович, Ш. С. Николаишвили, Оптика и спектроскопия (1969) (в печати).
34. В. Е. Лашкарев, Ю. И. Карханин, ДАН СССР **101**, 829 (1955).
35. А. Н. Файдыш, ДАН УССР **6**, 215 (1955).
36. В. М. Агранович, И. Я. Кучеров, А. Н. Файдыш, Ученые записки Киевского университета, № 1, 27 (1956); Украинский физический журнал **2**, 61 (1957).
37. O. Simpson, Proc. Roy. Soc. A **238**, 402 (1957).
38. В. М. Агранович, А. Н. Файдыш, Оптика и спектроскопия **1**, 885 (1956).
39. В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев, Оптика и спектроскопия **6**, 648 (1959); **11**, 369 (1961).

40. В. М. Агранович, Оптика и спектроскопия **3**, 84 (1957).
41. T. Holstein, Phys. Rev. **72**, 1212 (1947); **83**, 1159 (1951).
42. Л. М. Биберман, Диссертация, МЭИ, 1958; ЖЭТФ **17**, 416 (1947); **19**, 585 (1947).
43. R. Seiwert, Ann. Physik **17**, 371 (1956).
44. P. J. Walsh, Phys. Rev. **107**, 338 (1957).
45. В. А. Амбарцумян, Астрономический журнал **19**, 30 (1942).
46. С. Чандрасекар, Перенос лучистой энергии, ИЛ, 1953.
47. В. В. Соболев, Перенос лучистой энергии в атмосферах звезд и планет, Гостехиздат, 1956.
48. В. М. Агранович, Изв. АН СССР, сер. физ. **23**, 40 (1959).
49. Ю. В. Конобеев, Оптика и спектроскопия, Сборник статей, т. 1 «Люминесценция», стр. 135, 1963 г.
50. Ю. В. Конобеев, Оптика и спектроскопия **11**, 504 (1961).
51. М. Д. Галанин, Резонансный перенос энергии возбуждения в люминесцирующих растворах, Диссертация, ФИАН, 1956.
52. В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев, Оптика и спектроскопия **9**, 498 (1961).
53. Б. Дэвисон, Теория переноса нейтронов, М., 1960.
54. Ю. В. Конобеев, К теории миграции энергии электронного возбуждения в молекулярных кристаллах, Диссертация, ФИАН, 1962.
55. А. М. Самсон, Инженерно-физический журнал **1**, 65 (1958); Оптика и спектроскопия **8**, 89 (1960).
56. Ю. В. Конобеев, Оптика и спектроскопия, сб. «Спектроскопия твердого тела» (1968).
57. Б. И. Степанов, А. М. Самсон, Изв. АН СССР, сер. физ. **24**, 502 (1960).
58. А. М. Самсон, Изв. АН СССР **24**, 496 (1960).
59. А. М. Самсон, Спектроскопия светорассеивающих сред, Сборник докладов, стр. 53, Изд. АН СССР, Минск, 1962.
60. А. Н. Теренин, УФН **43**, 347 (1956).
61. А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев, УФН **58**, 37 (1956); **71**, 133 (1960).
62. И. М. Розман, С. Ф. Килин, УФН **69**, 459 (1959).
63. G. T. Wright, Proc. Phys. Soc. **B 68**, 241 (1955).
64. Т. В. El. Карен, Н. С. Wolf, Доклад на симпозиуме по органическим сцинтилляторам, Чикаго, 1966;  
А. Hammer, Т. В. El. Карен, Н. С. Wolf, Molecular Crystals **3**, 160 (1967).
65. М. Д. Борисов, В. Н. Вишневский, Украинский физический журнал **1**, 371 (1956).
66. G. Gallus, H. C. Wolf, Phys. Stat. Sol. **16**, 277 (1966).
67. M. Trlifaj, Czech. J. Phys. **8**, 510 (1958).
68. A. A. Kazzaz, A. B. Zahan, Phys. Rev. **124**, 90 (1961).
69. А. Hammer, Н. С. Wolf, Доклад, представленный на симпозиум по органическим сцинтилляторам, Чикаго, 1966.
70. В. Л. Броуде, Э. И. Рашба, Е. Ф. Шека, ДАН СССР **139**, 1085 (1961).
71. P. Avakian, R. E. Merrifield, Phys. Rev. Lett. **18**, 541 (1964).
72. R. G. Kepler, J. C. Caris, P. Avakian, E. Abramson, Phys. Rev. Lett. **10**, 400 (1963).
73. P. Avakian, E. Abramson, R. G. Kepler, J. C. Caris, J. Chem. Phys. **39**, 1127 (1963).
74. S. Singh, W. J. Jones, W. Siebrand, B. P. Stoicheff, W. C. Schneider, J. Chem. Phys. **42**, 330 (1965).
75. J. Jortner, S. A. Rice, J. L. Katz, J. Chem. Phys. **42**, 309 (1965).

76. V. Еги. P. Avakian, R. E. Merrifield, *Phys. Rev.* **148**, 862 (1966).
77. М. Д. Галанин, Ю. В. Конобеев, З. А. Чижилова, *Оптика и спектроскопия* **13**, 386 (1962).
78. Н. Д. Жевандров, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **20**, 553 (1956).
79. Н. Д. Жевандров, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **22**, 1332 (1958).
80. Н. Д. Жевандров, В. И. Грибков, В. Н. Варфоломеева, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **23**, 57 (1959).
81. В. М. Корсунский, А. Н. Файдыш, *ДАН СССР* **150**, 771 (1963).
82. А. С. Гаевский, В. Г. Расколюдько, А. Н. Файдыш, *Оптика и спектроскопия* **22**, 232 (1967).
83. А. С. Гаевский, А. Н. Файдыш, *ДАН СССР* **172**, 809 (1967).
84. H. J. Maria, *J. Chem. Phys.* **40**, 551 (1964).
85. J. Jortner, S. Choi, J. L. Katz, S. A. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 323 (1963).
86. R. E. Merrifield, *J. Chem. Phys.* **28**, 647 (1958).
87. В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев, М. А. Мехтиев, *ФТТ* **10**, 1754 (1968).
88. H. Naken, *Bulletin de la Société Française de Physique* **20**, 60 (1958).
89. В. М. Агранович, *Оптика и спектроскопия* **9**, 113, 798 (1960).
90. В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев, Н. Е. Каменоградский, *ФТТ* (1969) (в печати).

## К главе X

1. F. Bloch, *Z. Physik* **61**, 206 (1930).
2. F. Bloch, *Z. Physik* **74**, 295 (1932).
3. Н. Н. Боголюбов, *Лекции по квантовой статистике*, Киев, 1949.
4. Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябликов, *ЖЭТФ* **19**, 256 (1959).
5. С. В. Тябликов, *Методы квантовой теории магнетизма*, Изд. «Наука», 1965.
6. T. Holstein, H. Primakoff, *Phys. Rev.* **58**, 1098 (1940).
7. Л. Н. Овандер, *УФН* **86**, 3 (1965).
8. Б. С. Тошич, *ФТТ* **9**, 1713 (1967).
9. Л. В. Келдыш, А. Н. Козлов, *ЖЭТФ. Письма в редакцию* **5**, 538 (1967); *ЖЭТФ* **54**, 978 (1968).
10. В. А. Гергель, Р. Ф. Казариннов, Р. А. Сурис, *ЖЭТФ* **54**, 978 (1968).
11. С. А. Москаленко, *ФТТ* **4**, 276 (1962); J. M. Blatt, K. W. Vogt, W. Brandt, *Phys. Rev.* **126**, 1691 (1962).
12. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Физматгиз, 1963.
13. С. А. Москаленко, *Оптика и спектроскопия* **5**, 147 (1958); M. A. Lampert, *Phys. Rev. Lett.* **1**, 450 (1958).
- 13а. J. R. Hayes, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 860 (1966).
14. Н. Н. Боголюбов, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **11**, 77 (1947).
15. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. И. Дзялошинский, *Методы квантовой теории поля в статистической физике*, Физматгиз, 1962.
16. P. Vocchieri, F. Senesi, *Nuovo cimento* **18 B**, 392 (1965).
17. O. Simpson, *Proc. Roy. Soc. A* **238**, 402 (1957).
18. С. Чандрасекар, *Стохастические проблемы в физике и астрономии*, ИЛ, 1947.
19. В. М. Агранович, Б. С. Тошич, *ЖЭТФ* **53**, 149 (1967).

20. D. B. Chesnut, A. Suna, J. Chem. Phys. **39**, 146 (1963).
  21. D. Dyson, Phys. Rev. **102**, 1217, 1230 (1956).
  22. J. van Kranendonk, Physica **21**, 81, 749, 925 (1955).
  23. В. А. Гергель, Р. Ф. Казаринов, Р. А. Сурис. ЖЭТФ **54**, 298 (1968).
  24. H. Wagner, Z. Physik **195**, 273 (1966).
  25. P. C. Hohenberg, Phys. Rev. **158**, 383 (1967).
  26. D. A. Krueger, Phys. Rev. Lett. **19**, 563 (1967).
  27. Н. Н. Боголюбов, Phys. Abhandl. Sowjetunion **6**, 113, 229 (1962).
  28. M. Trlifaj, Czech. J. Phys. **13**, 631 (1963).
  29. D. B. Chesnut, J. Chem. Phys. **41**, 472 (1964).
  30. A. Witkowski, Acta phys. pol. **30**, 431 (1966); **31**, 1 (1967).
  31. M. Pope, J. Burgos, Molecular Crystals **3**, 215 (1967).
-