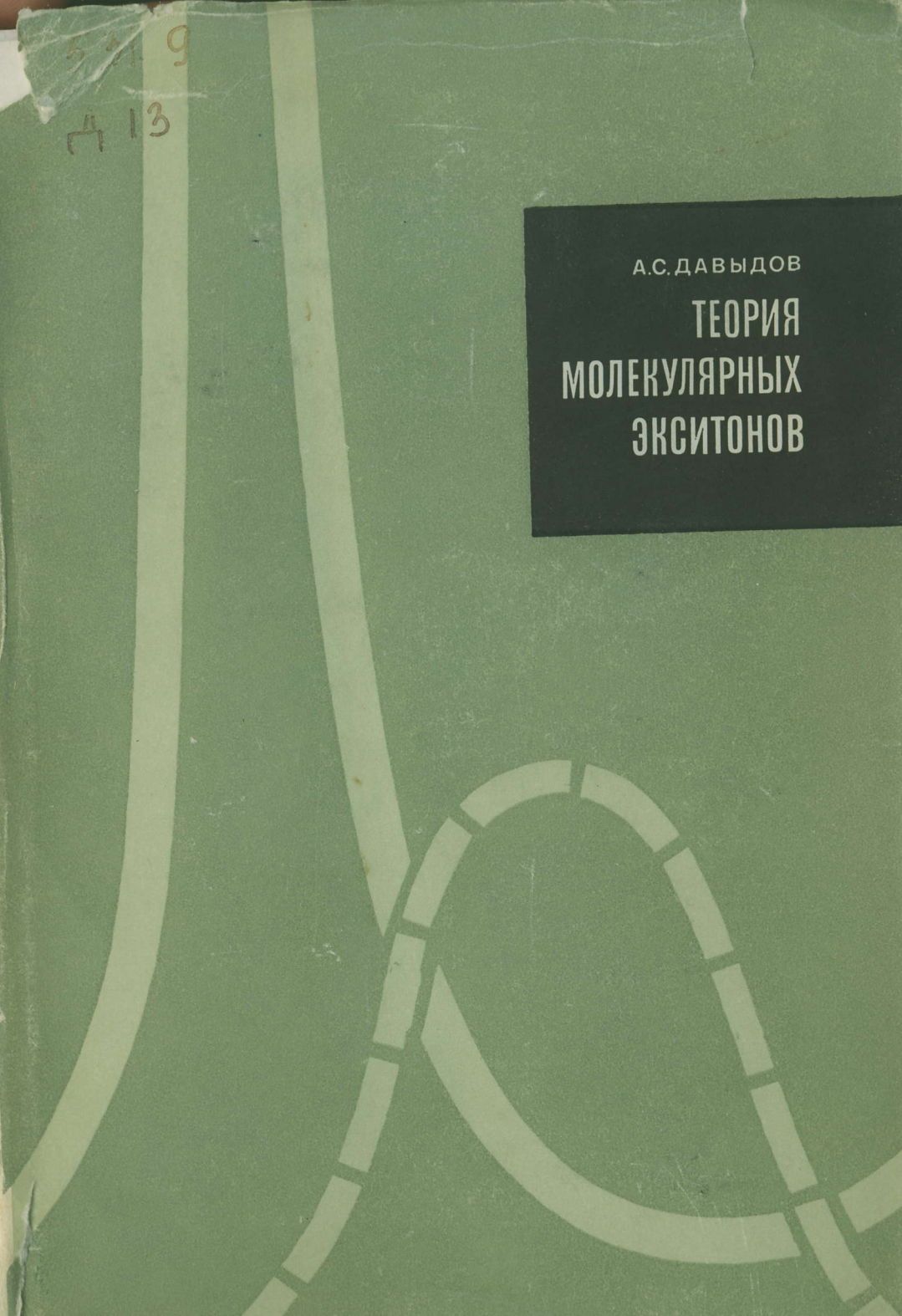


А.С. ДАВЫДОВ • ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭКСИТОНОВ

5 21 9
Д 13

А.С. ДАВЫДОВ
ТЕОРИЯ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ
ЭКСИТОНОВ



Предлагаемая монография посвящена изложению теории экситонных состояний в молекулярных кристаллах. Основное внимание уделяется изложению тех вопросов теории, в разработке которых принимал участие сам автор. Большое внимание уделено математическому аппарату теории. Экспериментальные исследования упоминаются только для иллюстрации некоторых выводов теории.

Книга рассчитана на научных работников, аспирантов и студентов старших курсов, специализирующихся по физике твердого тела.

Экситонные состояния — бес-токовые коллективные электронные возбуждения в твердых телах — являются в последние годы предметом интенсивных теоретических и экспериментальных исследований. Интерес к этой области исследований значительно усилился в связи с усовершенствованием техники эксперимента с поляризованным светом при низких температурах, улучшением методов выращивания монокристаллов, широким использованием люминесцентных кристаллов и выяснением большой роли процессов миграции энергии в твердых телах и биологических объектах.

Развитие теории идет в разных направлениях и разными методами, причем в ряде работ высказываются неодинаковые и иногда противоречивые мнения о природе наблюдаемых явлений. Автор надеется, что эта монография, отражающая его точку зрения, поможет дальнейшему развитию теории и установлению представлений, наиболее полно отображающих реальные явления.

А. С. ДАВЫДОВ

ТЕОРИЯ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ
ЭКСИТОНОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1968

ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭКСИТОНОВ.

Давыдов А. С. Изд. «Наука», Главная редакция физико-математической литературы, М., 1968 г.

Книга посвящена изложению теории экситонных состояний в молекулярных кристаллах. Кратко изложена феноменологическая теория экситонов. Подробно излагается теория экситонов в модели кристалла с неподвижными молекулами. Исследуются в координатном представлении и в представлении чисел заполнения энергетический спектр экситонных состояний и его соответствие с возбуждениями свободных молекул. Большое внимание уделяется теоретическому исследованию взаимодействия экситонов с колебаниями решетки и фотонами. Эти исследования проводятся на основе использования математического аппарата функций Грина. Излагается теория дисперсии и поглощения света молекулярными кристаллами при слабом и сильном взаимодействии электронных возбуждений с колебаниями решетки кристалла.

Основное внимание уделено изложению физических основ и математического аппарата теории. Экспериментальные исследования упоминаются только для иллюстрации некоторых выводов теории.

Книга рассчитана на научных работников, аспирантов и студентов старших курсов, специализирующихся в области физики твердого тела.

Таблиц 8, рисунков 38, библиография 205 назв.

548622

Библиографическое описание книги:

Давыдов Александр Сергеевич. ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭКСИТОНОВ. М., 1968 г., 296 стр. с илл.

Редактор В. А. Григорова
Техн. редактор С. Я. Шкляр Корректор Л. Н. Борогина

Сдано в набор 8/IV 1968 г. Подписано к печати 10/XII 1968 г. Бумага 60x90/16.
Физ. печ. л. 18,5. Условн. печ. л. 18,5. Уч.-изд. л. 17,02. Тираж 6500 экз.
Т-16180 Цена книги 1 р. 30 коп. Заказ № 567.

Издательство «Наука» Главная редакция физико-математической литературы
Москва, В-71, Ленинский проспект, 15

2-я типография издательства «Наука» Москва, Шубинский пер., 10

Предисловие	5
Глава I. Основы феноменологической теории электромагнитных волн в диэлектрических средах	7
§ 1. Макроскопическое тело и внешнее электромагнитное поле	7
§ 2. Диэлектрическая проницаемость макроскопического тела	11
§ 3. «Поперечный» тензор диэлектрической проницаемости	18
§ 4. Диэлектрическая проницаемость, определяющая отклик системы на внешнее воздействие	20
§ 5. Феноменологическая теория экситонов	23
Глава II. Элементарная теория экситонов в координатном представлении	28
§ 1. Экситоны Френкеля и экситоны Ванье	28
§ 2. Молекулярные экситоны в кристаллах с одной молекулой в элементарной ячейке	36
§ 3. Молекулярные экситоны в кристаллах с несколькими молекулами в элементарной ячейке	43
§ 4. Экситонные состояния и диэлектрическая проницаемость	51
§ 5. Вычисление матрицы резонансного взаимодействия	58
§ 6. Применение теории групп для качественной интерпретации свойств экситонных состояний	72
§ 7. Экспериментальные подтверждения наличия экситонных состояний в кристаллах	85
§ 8. Экситонная люминесценция	99
Глава III. Теория экситонных состояний в представлении вторичного квантования (неподвижные молекулы)	113
§ 1. Оператор энергии кристалла с неподвижными молекулами	113
§ 2. Гайтлер-лондоновское приближение в теории экситонов	119
§ 3. Теория экситонов без использования гайтлер-лондоновского приближения	126
§ 4. Экситонные состояния при учете нескольких близких молекулярных уровней	129
§ 5. Светоэкситоны	134
Глава IV. Взаимодействие экситонов с фононами и фотонами	149
§ 1. Оператор экситон-фононного взаимодействия	149
§ 2. Метод функций Грина в теории экситонов	164
§ 3. Связь диэлектрической проницаемости с запаздывающей функцией Грина фотонов	181
§ 4. Функции Грина для экситонов при абсолютном нуле	185
§ 5. Температурные мацубаровские гриновские функции взаимодействующих экситонов и фононов	199

§ 6. Запаздывающие двухвременные гриповские функции экситонов при конечных температурах	206
§ 7. Диэлектрическая проницаемость простейших молекулярных кристаллов при учете запаздывания взаимодействий	214
§ 8. Диэлектрическая проницаемость сложных молекулярных кристаллов при учете запаздывания	228
§ 9. Элементарные возбуждения в кристалле при полном учете запаздывания	234
Глава V. Диэлектрическая проницаемость молекулярных кристаллов при учете колебаний решетки	237
§ 1. Теория ширины экситонных полос поглощения в одномерных молекулярных кристаллах	237
§ 2. Дисперсия и поглощение света трехмерными молекулярными кристаллами	246
§ 3. Дисперсия и поглощение света при сильном взаимодействии электронных возбуждений с фононами	256
§ 4. Теория сильной связи электронных возбуждений с фононами в представлении вторичного квантования	267
§ 5. Экситоны в кристаллах малой толщины	271
§ 6. Элементарная теория правила Урбаха	278
Математические дополнения	285
А. Унитарное преобразование операторов	285
Б. Операторное тождество Вейля	286
В. Вычисление средних значений от бозевских операторов	288
Г. Средние статистические от фононных операторов	289
Литература	291

В последние годы достигнуты большие успехи в теоретическом и экспериментальном исследовании оптических свойств твердых тел. Эти успехи в значительной степени обусловлены широким использованием представления об экситонах, введенного еще в 1931 г. Я. И. Френкелем.

Интерес к теории экситонных состояний в твердых телах значительно усилился в связи с усовершенствованием техники эксперимента с поляризованным светом при низких температурах, улучшением методов выращивания монокристаллов, широким использованием люминесцентных кристаллов и выяснением большой роли процессов миграции энергии в твердых телах и биологических объектах. Теоретические исследования экситонных состояний получили особенно большое развитие в последнее время в связи с применением методов квантовой электродинамики в теории твердого тела.

К сожалению, успехи экспериментальных и теоретических исследований экситонных состояний в твердых телах не нашли еще полного отражения в монографической литературе. Монография автора «Теория поглощения света в молекулярных кристаллах» вышла в свет 17 лет назад (1951 г.). Хотя она была переведена в 1962 г. на английский язык под названием «Теория молекулярных экситонов», она отражает только начальный этап развития теории экситонов. В 1963 г. появилась монография Нокса «Теория экситонов» (русский перевод вышел в 1966 г.). Ноксу удалось в пределах небольшой книги дать изложение основных физических идей, лежащих в основе теории экситонов, обсудить предельные модели экситонов — экситоны Френкеля и экситоны Ванье — и изложить результаты ряда экспериментальных исследований, интерпретация которых требует привлечения представления об экситонах.

В недавно вышедшей книге Аграновича и Гинзбурга «Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов» на основе феноменологического рассмотрения исследовалась связь теории экситонов с кристаллооптикой. В этой книге, однако, не обсуждались достаточно полно методы расчета

энергетических зон экситонов и не исследовались роль и методы расчета взаимодействий экситонов с колебаниями решетки кристалла. Такие вопросы на основе микротехники излагаются в предлагаемой монографии.

Экситонные состояния — бестоковые коллективные электронные возбуждения — проявляются в твердых телах различного типа: в молекулярных, ионных, полупроводниковых кристаллах и в сложных органических соединениях. Об экситонах стали говорить даже при анализе свойств нормальных и сверхпроводящих металлов. Экситоны в различных твердых телах имеют много общих черт. Однако методы их экспериментального и теоретического исследования существенно отличаются в твердых телах различного типа. В этой монографии излагаются некоторые вопросы теории экситонов в молекулярных кристаллах. Монография не представляет обзора имеющейся литературы по теории экситонов. Основное внимание уделяется изложению тех вопросов теории, в разработке которых принимал участие сам автор. Литературные ссылки приведены в конце книги. Они не претендуют на полноту.

Теория экситонов в настоящее время интенсивно развивается. Это развитие идет в разных направлениях и разными методами. Авторы ряда работ высказывают неодинаковые и в некоторых случаях противоречивые мнения о природе наблюдаемых явлений. В этой монографии, естественно, отражена точка зрения автора. Большое внимание уделено математическому аппарату теории. Экспериментальные исследования излагаются только для иллюстрации некоторых выводов теории и несколько не претендуют на полноту.

Нумерация формул внутри каждой главы осуществляется двумя числами, разделенными запятой. Первое число указывает параграф данной главы, второе — номер формулы. Ссылки на формулы из других глав содержат римскую цифру, указывающую номер главы.

Автор надеется, что монография поможет дальнейшему развитию теории и установлению представлений, наиболее полно отображающих реальные явления, и окажется полезной для научных работников, аспирантов и студентов старших курсов, специализирующихся в области физики твердого тела.

Автор выражает искреннюю благодарность В. М. Аграновичу, А. Ф. Лубченко, В. А. Онищук, Э. Н. Мясникову и Б. М. Ницовичу, принимавшим участие в разработке некоторых вошедших в монографию вопросов, и Ю. И. Сиротину, прочитавшему рукопись и сделавшему полезные замечания.

А. С. Давыдов

ОСНОВЫ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СРЕДАХ

§ 1. Макроскопическое тело и внешнее электромагнитное поле

При не очень больших плотностях и внутренних энергиях (когда еще не происходят взаимопревращения фотонов и электронов) любое макроскопическое тело представляет собой совокупность взаимодействующих между собой электронов и атомных ядер. Свойства обычных макроскопических тел, со средним числом частиц в единице объема, не превышающим 10^{30} см^{-3} , определяются в основном электромагнитными взаимодействиями между составляющими его частицами. В телах космических масштабов (Земля, Солнце, звезды и т. д.) играют значительную роль гравитационные взаимодействия. В сверхплотных средах (например, белые карлики) макроскопические свойства весьма существенно зависят и от ядерных сил.

Вследствие конечной скорости передачи взаимодействия между частицами состояние системы не определяется расположением частиц в данный момент времени, а зависит от всей предыдущей истории их движения. Чтобы учесть запаздывание, можно рассматривать макроскопическое тело как систему электронов и ядер, взаимодействующих между собой через электромагнитное поле. Такое поле является неотъемлемой частью любого тела. В некоторых случаях, когда эффективный радиус взаимодействия между заряженными частицами меньше длины волны электромагнитного поля, при исследовании энергетических состояний системы электронов и ядер достаточно учесть только кулоновское взаимодействие между ними. В этом приближении обычно рассматриваются энергетические состояния атомов, молекул и некоторых твердых тел.

Мы будем интересоваться свойствами макроскопических тел по отношению к внешним электромагнитным полям (поле заряженных частиц, световые волны). Для теоретического исследования взаимодействия твердого тела с внешним электромагнитным полем необходимо рассмотреть систему, состоящую из внешнего поля и исследуемого макроскопического тела. Разделение полной системы на внешнее поле и исследуемое тело является

до некоторой степени условным. Такое разделение хорошо оправдывается только в том случае, когда взаимодействие между телом и внешним полем является слабым и теоретическое изучение допускает использование теории возмущений. Этот случай практически реализуется при исследовании взаимодействия электромагнитного поля с разреженным газом. Взаимодействие электромагнитного излучения с твердыми телами и жидкостями в общем случае нельзя относить к слабым взаимодействиям. В этом легко убедиться, если вспомнить, что фазовая скорость распространения электромагнитных волн в таких телах может отличаться в 1,5—2 раза от фазовой скорости их распространения в пустоте.

Хотя взаимодействие излучения (внешнее электромагнитное поле) с макроскопическим телом в общем случае не является слабым, разбиение полной системы на две подсистемы (тело и внешнее излучение) часто удобно в математическом отношении, так как такое разбиение позволяет исследовать вопрос о прохождении излучения через вещество в два этапа.

Для иллюстрации этого утверждения рассмотрим простой квантовомеханический пример. Пусть отыскание стационарных состояний полной системы, состоящей из двух подсистем A и B , сводится к определению собственных значений и собственных функций оператора Гамильтона вида

$$H = H_A(r) + H_B(R) + V(r, R), \quad (1,1)$$

где r — совокупность координат подсистемы A , R — совокупность координат подсистемы B ; $V(r, R)$ — оператор энергии взаимодействия обеих подсистем. Допустим, что мы предварительно нашли собственные функции и собственные значения только оператора энергии $H_A(r)$ подсистемы A , т. е. решили уравнение Шредингера

$$[H_A(r) - \varepsilon_n] \varphi_n(r) = 0.$$

Функции $\varphi_n(r)$ образуют полную ортонормированную систему функций (для простоты мы допустим, что спектр собственных значений оператора H_A дискретен), поэтому решение общего уравнения

$$\{H_A(r) + H_B(R) + V(r, R) - E\} \Psi = 0 \quad (1,2)$$

можно искать в виде

$$\Psi = \sum_n \Phi_n(R) \varphi_n(r). \quad (1,3)$$

Подставляя (1,3) в (1,2), находим систему уравнений

$$\{H_B(R) - [E - \varepsilon_n]\} \Phi_n(R) = - \sum_n V_{nm}(R) \Phi_n(R), \quad (1,4)$$

где

$$V_{nm} = \int \varphi_m^*(r) V(r, R) \varphi_n(r) dr.$$

Система уравнений (1,4) является точной. Поскольку эта система уравнений содержит только переменные R второй подсистемы, то иногда отыскание ее решений является более простой задачей, чем нахождение решений (1,2).

Решение уравнения (1,2) можно провести в два этапа и другим методом. Рассмотрим подсистему с оператором Гамильтона

$$H'(r, R) = H_A(r) + V(r, R),$$

где переменные R второй системы рассматриваются как параметры. Вычисление собственных функций и собственных значений $H'(r, R)$ сводится к решению уравнения Шредингера

$$[H'(r, R) - \varepsilon_n(R)] \varphi_n(r, R) = 0$$

при фиксированных значениях R . Отыскав систему функций φ_n , можно записать решение уравнения (1,2) в виде

$$\Psi = \sum_n \Phi_n(R) \varphi_n(r, R).$$

Если оператор взаимодействия $V(r, R)$ не содержит производных по координатам R , то отыскание функций $\Phi_n(R)$ сводится к решению системы уравнений

$$[E - \varepsilon_n(R)] \Phi_n(R) = \sum_n \tilde{H}_{nm}(R) \Phi_n(R),$$

где

$$\tilde{H}_{nm}(R) = \int \varphi_m^*(r, R) H_B(R) \varphi_n(r, R) dr$$

— новый оператор.

При теоретическом исследовании прохождения электромагнитного излучения через однородное макроскопическое тело часто используется некоторая разновидность второго из указанных выше методов. Рассматривается система, состоящая из диэлектрика и электромагнитного поля некоторой частоты. Длина электромагнитных волн, соответствующих оптическим частотам (видимая и ультрафиолетовая область спектра), значительно

превышает расстояние между атомами твердого тела. Электромагнитное поле, соответствующее таким волнам, будем называть *длинноволновым* или *макроскопическим полем*. По отношению к длинноволновому полю диэлектрик можно рассматривать как непрерывное тело. Исследование прохождения через диэлектрик электромагнитных волн оптических частот решается в два этапа. Вначале развивается микроскопическая теория поляризации и намагничивания диэлектрика, т. е. вычисляются средние удельные электрическая P и магнитная M поляризации диэлектрика под влиянием напряженностей электрического E и магнитного H полей электромагнитной волны, которая рассматривается как внешнее возмущение. В немагнитных диэлектриках $M = 0$ и значения P , E и H определяют плотность электрического тока, электрическую D и магнитную B индукции с помощью соотношений

$$j = \frac{\partial P}{\partial t}, \quad B = H, \quad D = E + 4\pi P. \quad (1,5)$$

Вторая часть задачи сводится к решению макроскопических уравнений Максвелла

$$\left. \begin{aligned} c \operatorname{rot} H &= \frac{\partial D}{\partial t}, & c \operatorname{rot} E &= -\frac{\partial B}{\partial t}, \\ \operatorname{div} D &= \operatorname{div} B = 0. \end{aligned} \right\} \quad (1,6)$$

Итак, указанный выше метод теоретического исследования распространения электромагнитной волны в немагнитной диэлектрической среде сводится к решению самосогласованной задачи: определению поляризации среды P под влиянием поля E , которое само зависит от P .

Обычно поле в среде имеет малую величину, поэтому возникающая удельная поляризация линейно зависит от поля. В этом случае системы уравнений (1,5), (1,6) линейны и однородны, поэтому их решения будут линейно зависеть от величины E . В некоторых случаях (например, излучение, испускаемое квантовыми генераторами) плотность излучения может достигать больших значений, тогда система уравнений (1,5) — (1,6) может оказаться нелинейной.

При вычислении удельной поляризации $P(E)$ диэлектрик можно рассматривать как систему, состоящую из большого числа нейтральных подсистем, которые образованы молекулами в молекулярных кристаллах или группами ионов в ионных кристаллах. Под влиянием электромагнитного поля оптических частот изменяется состояние движения электронов в подсистемах при фиксированном положении ядер атомов в подсистемах (адиабатическое приближение). Возникающие возбужденные состоя-

ния являются нестационарными. Через некоторое время энергия электронного возбуждения перераспределяется по всем степеням свободы — переходит в тепловое движение ядер атомов. Интенсивность такого перехода зависит от величины связи движения электронов и движения ядер атомов. Обычно эта связь возрастает при увеличении температуры кристалла. Кроме перераспределения энергии такая связь может служить причиной того, что частично движение ядер атомов будет участвовать и в непосредственном взаимодействии с электрическим полем световой волны. Оба процесса должны учитываться при вычислении $P(E)$.

Особенность указанного выше метода исследования электромагнитных волн в диэлектрике заключается в том, что в этом методе согласование электромагнитного поля с вызываемой им поляризацией диэлектрика производится на втором этапе вычислений, при решении уравнений Максвелла. Таким образом, это согласование производится после учета влияния движения ядер атомов.

Существует и второй метод теоретического исследования электромагнитных волн в диэлектрике. В этом методе вначале производится согласование электрического поля световой волны с вызываемой ею поляризацией диэлектрика при жестко закрепленных ядрах атомов. Электронная подсистема диэлектрика и электромагнитное поле рассматриваются как единое целое и исследуются элементарные возбуждения такой системы. На втором этапе вычислений включается взаимодействие с движением ядер атомов.

Оба метода имеют свои преимущества и свои недостатки.

§ 2. Диэлектрическая проницаемость макроскопического тела

Рассмотрим немагнитный диэлектрик, т. е. среду, у которой магнитная проницаемость равна единице, а статическая проводимость равна нулю. Длинноволновое электромагнитное излучение в такой среде ($\lambda \gg a$) определяется напряженностями электрического E и магнитного H полей и вектором электрической индукции

$$D = E + 4\pi P, \quad (2,1)$$

где P — вектор поляризации единицы объема диэлектрика. В изменяющихся с течением времени полях из-за эффектов запаздывания значение $P(r, t)$ зависит от значений E в точке r и ее ближайшей окрестности во все предыдущие времена. Поэтому

связь между вектором индукции \mathbf{D} и напряженностью поля для неограниченной пространственно однородной среды в линейном приближении выражается интегралом

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \int_0^{\infty} d\tau \int_{c\tau \geq |\rho|} S(\rho, t) E(t - \tau, \mathbf{r} + \rho) d^3\rho, \quad (2,2)$$

где $S(\rho, t)$ — вещественный тензор второго ранга, значение которого определяется свойствами среды, в частности, временем запаздывания процессов, приводящих к установлению диэлектрической поляризуемости среды. В согласии с принципом причинности и конечной скоростью распространения взаимодействий (передний фронт волны всегда распространяется со скоростью света c) интегрирование в (2,2) распространяется на область, находящуюся внутри обращенного в прошлое светового конуса. Вектор индукции $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$ не должен зависеть от значений \mathbf{E} в очень отдаленные времена и в очень удаленных точках пространства, поэтому необходимо, чтобы тензор $S(\rho, \tau)$ достаточно быстро стремился к нулю при τ и ρ , стремящихся к бесконечности.

Одной из задач квантовой теории твердого тела является установление зависимости типа (2,2) или ей эквивалентной [см. (2,7)]. Решение такой задачи для некоторых частных случаев будет рассмотрено в следующих главах этой книги. Теперь же рассмотрим вопрос о прохождении электромагнитной волны в диэлектрической среде, для которой тензор $S(\rho, \tau)$ предполагается известным.

Электромагнитное поле в немагнитной диэлектрической среде, лишенной свободных электрических зарядов, определяется уравнениями Максвелла (1,6). Предположим, что диэлектрик занимает большой объем в форме куба с ребром L . При достаточно большом L выбор граничных условий на поверхности этого объема не имеет существенного значения для исследования объемных свойств диэлектрика. Примем для простоты в качестве граничных условий условия периодичности с большим периодом L . В качестве базиса рассмотрим систему ортонормированных в этом объеме функций

$$\varphi_{\mathbf{Q}}(\mathbf{r}) = L^{-3/2} \exp\{i\mathbf{Q}\mathbf{r}\},$$

где компоненты вещественного волнового вектора \mathbf{Q} определяются равенствами

$$Q_i = L^{-1} 2\pi\nu_i, \quad i = 1, 2, 3, \quad \nu_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Решения системы уравнений (1,6) можно искать в виде

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{D} &= L^{-3/2} \sum_{\mathbf{Q}} \mathbf{D}(\mathbf{Q}) \exp\{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)\}, \\ \mathbf{E} &= L^{-3/2} \sum_{\mathbf{Q}} \mathbf{E}(\mathbf{Q}) \exp\{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)\}, \\ \mathbf{H} &= L^{-3/2} \sum_{\mathbf{Q}} \mathbf{H}(\mathbf{Q}) \exp\{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)\} \end{aligned} \right\} \quad (2,3)$$

для двух возможных типов электромагнитных волн в кристалле.

А. *Пространственно однородные, или нормальные, электромагнитные волны* в кристалле. В этом случае в выражениях (2,3) волновые векторы вещественны, так как $\mathbf{k} = \mathbf{Q}$, а частоты ω являются, вообще говоря, комплексными функциями вещественного вектора, т. е.

$$\omega_{\pm}^2 = \omega(\mathbf{Q}) - \frac{i}{2} \gamma(\mathbf{Q}), \quad (2,4)$$

где $\omega(\mathbf{Q})$ и $\gamma(\mathbf{Q})$ — вещественные функции волнового вектора. Амплитуды нормальных электромагнитных волн не зависят от пространственных координат, но изменяются с течением времени по закону

$$\exp\left\{-\frac{1}{2} \gamma(\mathbf{Q}) t\right\}.$$

В бесконечном объеме при фиксированном времени однородные волны можно нормировать к дельта-функциям.

Б. *Пространственно неоднородные электромагнитные волны* в кристалле. В этом случае в выражениях (2,3) частота ω вещественна и определяется внешними источниками, а волновой вектор \mathbf{k} в общем случае является комплексным, т. е.

$$\mathbf{k} = \mathbf{Q}(\omega) + i\mathbf{\Lambda}(\omega), \quad (2,5)$$

где $\mathbf{Q}(\omega)$ и $\mathbf{\Lambda}(\omega)$ — вещественные функции частоты ω . Пространственно неоднородные волны нельзя нормировать в бесконечном кристалле.

При отыскании решений уравнений (1,6) в виде (пространственно однородных) нормальных волн (случай А) задача сводится к вычислению закона их дисперсии, т. е. надо вычислить частоту $\omega(\mathbf{Q})$ и затухание $\gamma(\mathbf{Q})$ нормальных волн для каждого фиксированного значения вещественного волнового вектора \mathbf{Q} .

Частота пространственно неоднородных электромагнитных волн (случай Б) определяется внешними источниками. Поэтому

решение уравнений (1,6) в этом случае сводится к вычислению векторов

$$\mathbf{Q} = \mathbf{Q}(\omega) \quad \text{и} \quad \mathbf{A} = \mathbf{A}(\omega) \quad (2,6)$$

для каждой фиксированной вещественной частоты ω .

Нас в дальнейшем будут интересовать главным образом неоднородные электромагнитные волны, возникающие в кристалле при прохождении через него света определенной частоты.

Взаимодействие длинноволнового электромагнитного излучения с веществом описывается макроскопической диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$, которая определяет линейную связь

$$\mathbf{D}(\mathbf{Q}) = \varepsilon(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{Q}) \quad (2,7)$$

между векторами $\mathbf{D}(\mathbf{Q})$ и $\mathbf{E}(\mathbf{Q})$, входящими в выражения (2,3) (при условии $Qa \ll 1$). Если подставить выражения (2,3) и (2,7) в равенство (2,2), то получим явное выражение тензора диэлектрической проницаемости через тензор $S(\rho, \tau)$:

$$\varepsilon(\omega, \mathbf{k}) = 1 + \int_0^{\infty} d\tau \int_{c\tau > |\mathbf{Q}|} d^3\rho S(\rho, \tau) e^{-\Lambda\rho} \exp\{i[\omega\tau + \mathbf{Q}\rho]\}. \quad (2,8)$$

Тензор $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$ является аналитической функцией комплексного вектора \mathbf{k} и комплексной переменной ω , расположенной в верхней полуплоскости (т. е. при $\text{Im } \omega \geq 0$) [1,2].

При этом функция $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$ не имеет ни полюсов, ни нулей в верхней полуплоскости комплексной переменной ω . Используя это свойство, можно вычислять тензор $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$ для вещественных значений ω и $\mathbf{k} = \mathbf{Q}$ и аналитически его продолжать в область комплексных значений ω (при $\text{Im } \omega \geq 0$) или комплексных значений \mathbf{k} .

В среде без свободных электрических зарядов, описываемой уравнениями Максвелла (1,6), данной вещественной частоте ω соответствуют определенные функции (2,6), т. е. входящие в выражение (2,8) величины ω , \mathbf{Q} и \mathbf{A} связаны соотношениями (2,6). При наличии в среде свободных электрических зарядов величины ω и \mathbf{Q} могут принимать независимые значения. Например, поле электрического заряда, движущегося в среде со скоростью \mathbf{v} , характеризуется частотой $\omega = \mathbf{v}\mathbf{Q}$. Следовательно, при заданном \mathbf{Q} частота ω может принимать разные значения, пропорциональные скорости.

Зависимость тензора диэлектрической проницаемости от частоты ω называется *временной дисперсией*, а зависимость ее от

\mathbf{Q} называется *пространственной дисперсией*¹⁾. Пространственная дисперсия обусловлена нелокальностью связи (2,2) между векторами индукции и напряженности электрического поля: индукция в точке \mathbf{r} определяется значением напряженности электрического поля не только в точке \mathbf{r} , но и в некоторой ее окрестности. Временная (или частотная) дисперсия обусловлена временем установления электрической поляризации.

В некоторых случаях тензор $S(\rho, \tau)$ сводится к произведению вида

$$S(\rho, \tau) = S(\tau) \delta(\rho).$$

Тогда равенство (2,8) преобразуется к простому виду

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \int_0^{\infty} d\tau S(\tau) \exp(i\omega\tau). \quad (2,8a)$$

Следовательно, в этом случае тензор диэлектрической проницаемости является функцией только частоты (отсутствует пространственная дисперсия). В общем случае тензор $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$ является комплексным, удовлетворяющим вследствие вещественности тензора $S(\rho, \tau)$ равенству

$$\varepsilon(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon^*(-\omega, -\mathbf{k}^*).$$

Временная дисперсия играет большую роль в области частот, близких к резонансным частотам (ω_i) среды, так как зависимость тензора $\varepsilon(\mathbf{Q}, \omega)$ от ω определяется слагаемыми, пропорциональными отношению $\omega/(\omega_i - \omega)$. Роль пространственной дисперсии в оптически неактивных (негиротропных) кристаллах обычно очень мала, так как она зависит от малого параметра

$$p = \left(\frac{nR\omega}{c}\right)^2,$$

где R — линейные размеры области, охваченной возбуждением, n — показатель преломления среды при частоте ω . При наличии поглощения показатель преломления редко превышает 10, поэтому в области оптических частот $p \approx 10^{-2} \div 10^{-4}$.

Подставив выражения (2,3) в уравнения (1,6), находим систему уравнений для каждого волнового вектора \mathbf{Q} :

$$\mathbf{kD}(\mathbf{Q}) = 0, \quad \mathbf{kH}(\mathbf{Q}) = 0,$$

$$[\mathbf{k} \times \mathbf{E}(\mathbf{Q})] = \frac{\omega}{c} \mathbf{H}(\mathbf{Q}), \quad [\mathbf{k} \times \mathbf{H}(\mathbf{Q})] = -\frac{\omega}{c} \mathbf{D}(\mathbf{Q}).$$

¹⁾ Последовательному изложению кристаллооптики с учетом пространственной дисперсии посвящена монография Аграловича и Гинзбурга [1].

Исключив из двух последних уравнений напряженность магнитного поля, находим уравнение

$$\frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{D}(\mathbf{Q}) = \mathbf{k}^2 \mathbf{E}(\mathbf{Q}) - \mathbf{k}(\mathbf{kE}(\mathbf{Q})). \quad (2,9)$$

Если в равенство (2,9) подставить выражение (2,7), то получим однородное уравнение для напряженности электрического поля ¹⁾:

$$\left\{ \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{jl}(\omega, \mathbf{k}) + k_j k_l - \delta_{jl} k^2 \right\} E_l(\mathbf{Q}) = 0.$$

Условие нетривиальной разрешимости этого уравнения сводится к дисперсионному уравнению

$$\det \left\{ \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{jl}(\omega, \mathbf{k}) + k_j k_l - \delta_{jl} k^2 \right\} = 0. \quad (2,10)$$

Если в дисперсионном уравнении с известным тензором $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$ положить $\mathbf{k} = \mathbf{Q}$, то при комплексном $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$ оно определит дисперсию и временное затухание соответствующих нормальных электромагнитных волн с волновым вектором \mathbf{Q} (случай А). Если же нас интересуют пространственно неоднородные электромагнитные волны (случай Б), то дисперсионное уравнение (2,10) позволит определить значение $\mathbf{k} = \mathbf{Q}(\omega) + i\mathbf{\Lambda}(\omega)$ для каждой фиксированной вещественной частоты. При этом вектор $\mathbf{\Lambda}(\omega)$ определяет уменьшение амплитуды волны по мере ее распространения. Естественно, что при вещественном положительном тензоре $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$ оба типа волн тождественно совпадают, так как $\mathbf{\Lambda}(\omega) = 0$ и $\gamma(\mathbf{Q}) = 0$. В этом случае дисперсионное уравнение определяет либо функцию $\omega = \omega(\mathbf{Q})$, либо обратную функцию $\mathbf{Q} = \mathbf{Q}(\omega)$ в зависимости от того, фиксируется волновой вектор или частота.

Если для некоторых значений ω и \mathbf{Q} тензор $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$ веществен и отрицателен, то пространственно однородные нормальные волны с соответствующими значениями ω и \mathbf{Q} невозможны. Решения же типа Б при соответствующем аналитическом продолжении $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$ возможны и в этом случае. При этом они будут изображать пространственно затухающие волны (при отсутствии истинного поглощения).

В некоторых кристаллах при наличии поглощения [комплексный тензор $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$] направления векторов $\mathbf{Q}(\omega)$ и $\mathbf{\Lambda}(\omega)$ могут не совпадать. Мы будем, однако, рассматривать только случай «однородных» плоских волн, в которых эти векторы параллельны друг другу. В однородных плоских волнах плоскости постоян-

¹⁾ Здесь и во всей книге по дважды встречающимся тензорным индексам проводится суммирование.

ных значений индукции поля перпендикулярны вектору \mathbf{Q} , и можно написать

$$\mathbf{k} = \mathbf{Q} + i\mathbf{\Lambda} = \frac{\omega}{c} \mathbf{s}(n + i\kappa), \quad (2,11)$$

где \mathbf{s} — единичный вектор, n и κ — соответственно показатель преломления и коэффициент затухания ¹⁾ однородной плоской волны частоты ω , распространяющейся вдоль направления \mathbf{s} и имеющей определенное направление напряженности электрического поля.

Если в оптически изотропных кристаллах при некоторых частотах и направлениях \mathbf{s} выполняется равенство

$$\varepsilon(\omega, \mathbf{k}) = 0, \quad (2,12)$$

то согласно (2,7) и (2,9) индукция и напряженность электрического поля должны удовлетворять уравнениям

$$\mathbf{D}(\mathbf{Q}) = 0, \quad \mathbf{k}^2 \mathbf{E}(\mathbf{Q}) = \mathbf{k}(\mathbf{kE}(\mathbf{Q})). \quad (2,13)$$

Такие электромагнитные волны называются продольными, так как равенство (2,13) удовлетворяется при условии

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^{\parallel} \equiv \mathbf{sE}(\mathbf{Q}).$$

В оптически анизотропных кристаллах условие существования продольных волн, т. е. волн, для которых $\mathbf{E} = \mathbf{E}^{\parallel}(\mathbf{Q}) \neq 0$, при $\mathbf{D}(\mathbf{Q}) = 0$ сводится согласно уравнению (2,9) к системе трех уравнений:

$$\varepsilon_{ij}(\mathbf{Q}, \omega) E_j^{\parallel}(\mathbf{Q}) = 0.$$

Эти уравнения имеют решения, вообще говоря, только для избранных направлений \mathbf{Q} , при условии

$$\det \{ \varepsilon_{ij}(\mathbf{Q}, \omega) \} = 0, \quad (2,12a)$$

которое и определяет закон дисперсии продольных волн.

В общем случае $\det \{ \varepsilon(\omega, \mathbf{Q}) \} \neq 0$ и напряженность электрического поля волны имеет как поперечную $\mathbf{E}^{\perp}(\mathbf{Q})$, так и продольную $\mathbf{E}^{\parallel}(\mathbf{Q})$ составляющие:

$$\mathbf{E}(\mathbf{Q}) = \mathbf{E}^{\perp}(\mathbf{Q}) + \mathbf{E}^{\parallel}(\mathbf{Q}),$$

где

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{sE}^{\perp}(\mathbf{Q}) &= 0, & \mathbf{E}^{\parallel}(\mathbf{Q}) &= \mathbf{s}(\mathbf{sE}(\mathbf{Q})), \\ \mathbf{E}^{\perp}(\mathbf{Q}) &= \mathbf{E}(\mathbf{Q}) - \mathbf{s}(\mathbf{sE}(\mathbf{Q})). \end{aligned} \right\} \quad (2,14)$$

¹⁾ К сожалению, в литературе нет твердо установленного названия величины κ . Например, в книге Ландау и Лифшица [2] (§ 63) величина κ называется коэффициентом поглощения, а в книге Нокса [3] и в ряде других эту же величину называют коэффициентом экстинкции.

548622

Используя определения (2,11) и (2,14), можно преобразовать равенство (2,9) к виду

$$\mathbf{D}(\mathbf{Q}) = (n + i\kappa)^2 \mathbf{E}^\perp(\mathbf{Q}). \quad (2,15)$$

В равенстве (2,15) показатель преломления и коэффициент поглощения являются функциями вещественной частоты ω .

§ 3. «Поперечный» тензор диэлектрической проницаемости

В ряде случаев в диэлектриках без свободных зарядов удобно пользоваться не общим тензором диэлектрической проницаемости, определяющим связь (2,7) вектора индукции с полной напряженностью электрического поля, а вспомогательным «поперечным» тензором диэлектрической проницаемости $\varepsilon^\perp(\omega, \mathbf{k})$, который вводится условием

$$\mathbf{D}(\mathbf{Q}) = \varepsilon^\perp(\omega, \mathbf{k}) \mathbf{E}^\perp(\mathbf{Q}). \quad (3,1)$$

Равенство (3,1) связывает вектор индукции с поперечной частью вектора напряженности электрического поля. Поперечный тензор диэлектрической проницаемости впервые был введен Пекаром [4], Аграновичем и Гинзбургом [5].

Введение поперечного тензора диэлектрической проницаемости возможно только для тех направлений в кристалле, в которых могут распространяться однородные плоские волны.

В диэлектриках без свободных электрических зарядов вектор индукции всегда поперечен, $s\mathbf{D}(\mathbf{Q}) = 0$, т. е. лежит в плоскости, перпендикулярной вектору s . Для устранения неоднозначности в выборе $\varepsilon^\perp(\omega, \mathbf{k})$ потребуем выполнения равенства

$$s \varepsilon^\perp(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon^\perp(\omega, \mathbf{k}) s = 0 \quad (3,1a)$$

или

$$\varepsilon^\perp(\omega, \mathbf{k}) \mathbf{E}(\mathbf{Q}) = \varepsilon^\perp(\omega, \mathbf{k}) \mathbf{E}^\perp(\mathbf{Q}).$$

Учитывая полученное соотношение, можно переписать равенство (3,1) в виде

$$\mathbf{D}(\mathbf{Q}) = \varepsilon^\perp(\omega, \mathbf{k}) \mathbf{E}(\mathbf{Q}). \quad (3,2)$$

Поскольку векторы $\mathbf{D}(\mathbf{Q})$ и $\mathbf{E}^\perp(\mathbf{Q})$ лежат в плоскости, перпендикулярной волновому вектору \mathbf{Q} , то согласно (3,1) тензор $\varepsilon^\perp(\omega, \mathbf{k})$ можно рассматривать как тензор, действующий на векторы, лежащие в этой плоскости. Введем систему координат ξ, η, ζ , связанную с направлением волнового вектора так, чтобы ось ζ была направлена вдоль \mathbf{Q} , а оси ξ и η — вдоль главных

направлений тензора ε^\perp . Такую систему координатных осей назовем *системой координат волнового вектора*. В этой координатной системе

$$\varepsilon^\perp(\omega, \mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\xi\xi}^\perp & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\eta\eta}^\perp & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3,3)$$

Тензор $\varepsilon^\perp(\omega, \mathbf{k})$ полностью определяет свойства диэлектрика по отношению к плоским волнам, распространяющимся в данном направлении \mathbf{Q} . В частности, этот тензор сравнительно просто связан с показателем преломления и коэффициентом затухания этих волн. Действительно, из сравнения (2,15) и (3,1) имеем

$$\varepsilon^\perp(\omega, \mathbf{k}) \mathbf{E}^\perp(\mathbf{Q}) = (n + i\kappa)^2 \mathbf{E}^\perp(\mathbf{Q}). \quad (3,4)$$

В системе координат волнового вектора это уравнение сводится к двум уравнениям:

$$\varepsilon_{\xi\xi}^\perp(\omega, \mathbf{k}) E_{\xi}^\perp = (n_{\xi} + i\kappa_{\xi})^2 E_{\xi}^\perp,$$

$$\varepsilon_{\eta\eta}^\perp(\omega, \mathbf{k}) E_{\eta}^\perp = (n_{\eta} + i\kappa_{\eta})^2 E_{\eta}^\perp,$$

из которых следуют простые соотношения

$$\varepsilon_{\xi\xi}^\perp = (n_{\xi} + i\kappa_{\xi})^2, \quad \varepsilon_{\eta\eta}^\perp = (n_{\eta} + i\kappa_{\eta})^2. \quad (3,5)$$

Поскольку сам тензор ε^\perp является функцией волнового вектора \mathbf{Q} , который согласно (2,11) зависит от n , то система уравнений (3,5) относительно n и κ является в общем случае нелинейной и ее решение оказывается весьма сложным.

Под влиянием внешнего пространственно однородного поперечного электрического поля

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^\perp(\mathbf{Q}) \exp\{i(\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t)\}$$

согласно равенствам (2,4) и (3,1) в диэлектрике без свободных зарядов возникает удельный дипольный электрический момент \mathbf{P} , поперечная составляющая которого определяется с помощью «поперечного» тензора диэлектрической проницаемости соотношением ¹⁾

$$\mathbf{P}^\perp(\mathbf{Q}; \mathbf{r}, t) = \frac{\varepsilon^\perp(\mathbf{Q}, \omega) - 1}{4\pi} \mathbf{E}^\perp(\mathbf{Q}) \exp\{i(\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t)\}. \quad (3,6)$$

¹⁾ Здесь и ниже выражение $\varepsilon^\perp(\mathbf{Q}, \omega)$ используется для обозначения поперечной диэлектрической проницаемости, характеризующей отклик системы на внешнюю волну с фиксированным вещественным волновым вектором.

Соотношение (3,6) часто используется при квантовомеханическом вычислении тензора диэлектрической проницаемости диэлектриков.

В диэлектриках ($\rho_{\text{св}} = 0$) можно найти простую связь между полным и поперечным тензором диэлектрической проницаемости. Представим в равенстве (2,7) полное поле в виде суммы поперечного $E^\perp(Q)$ и продольного $sE^\parallel(Q)$ полей. Тогда получим

$$D(Q) = \varepsilon(k, \omega) [E^\perp(Q) + sE^\parallel(Q)]. \quad (3,7)$$

Из условия поперечности $sD(Q) = 0$ вектора $D(Q)$ с помощью равенства (3,7) выразим продольное поле через поперечное:

$$E^\parallel = -(s_i \varepsilon_{ij} E_j^\perp) (s_i \varepsilon_{ij} s_j)^{-1}.$$

Подставив полученное значение в равенство (3,7), имеем

$$D_i(Q) = \left[\varepsilon_{ii} - \frac{\varepsilon_{ij} s_j s_m \varepsilon_{ml}}{s_i \varepsilon_{ij} s_j} \right] E_i^\perp(Q). \quad (3,8)$$

Сравнивая равенства (3,8) и (3,4), находим искомую связь между компонентами тензоров:

$$\varepsilon_{ii}^\perp = \varepsilon_{ii} - \frac{\varepsilon_{ij} s_j s_m \varepsilon_{ml}}{s_i \varepsilon_{ij} s_j}. \quad (3,9)$$

Из соотношений (3,9) следуют равенства

$$s_i \varepsilon_{ij}^\perp = 0, \quad (3,10)$$

которые можно использовать для устранения неоднозначности в определении $\varepsilon^\perp(k, \omega)$ с помощью соотношения (3,4).

§ 4. Диэлектрическая проницаемость, определяющая отклик системы на внешнее воздействие

Кристалл представляет собой неоднородную среду, свойства которой остаются неизменными при смещении на любой вектор решетки

$$n = \sum_{i=1}^3 a_i n_i \quad (n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots),$$

где a_i — базисные векторы элементарной ячейки кристалла. Вопрос о возможности введения тензора диэлектрической проницаемости как макроскопической характеристики кристалла, определяющей его взаимодействие с макроскопическим (длинноволновым, $\lambda \gg a$) полем, уже обсуждался в литературе неодно-

кратно [1, 5-8]. Мы рассмотрим этот вопрос подробно в § 7 гл. IV, здесь же будем исходить из предположения, что при исследовании влияния внешнего длинноволнового воздействия кристалл можно рассматривать как непрерывную среду. При этом диэлектрическая проницаемость характеризует макроскопический отклик такой системы на внешнее воздействие.

Вычислим электромагнитное поле, создаваемое в диэлектрике заданными извне сторонними токами. Предположим вначале, что в диэлектрике нет свободных зарядов и плотность сторонних токов определяется выражением

$$j^{\text{ст}}(r, t) = \{j^\perp(Q) \exp[i(Qr - \omega t)] + \text{компл. сопр.}\} e^{\eta t}, \quad (4,1)$$

где

$$Qj^\perp(Q) = 0, \quad j^\perp(Q) = j^{*\perp}(-Q),$$

η — малая положительная величина, указывающая, что сторонний ток включается в бесконечном прошлом. В окончательных выражениях надо перейти к пределу $\eta \rightarrow 0$.

При отсутствии свободных электрических зарядов и при наличии сторонних токов уравнения Максвелла имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \text{rot } B - \frac{1}{c} \frac{\partial D}{\partial t} &= \frac{4\pi}{c} j^{\text{ст}}, \\ \text{rot } E + \frac{1}{c} \frac{\partial B}{\partial t} &= 0, \\ \text{div } D &= \text{div } B = 0. \end{aligned} \right\} \quad (4,2)$$

С помощью соотношений

$$E = -\frac{1}{c} \frac{\partial A}{\partial t} - \text{grad } \varphi, \quad B = \text{rot } A \quad (4,3)$$

выразим поля E и B через векторный потенциал A , удовлетворяющий кулоновской калибровке (см. §§ 2 и 6 в книге [9]):

$$\text{div } A = 0, \quad \nabla^2 \varphi = 0. \quad (4,4)$$

Положим

$$A(r, t) = \{A^\perp(Q) \exp[i(Qr - \omega t)] + \text{компл. сопр.}\}. \quad (4,5)$$

Из (4,4) следует, что векторный потенциал (4,5) поперечен, т. е. $Q A^\perp(Q) = 0$. Используя (4,3), имеем

$$E(r, t) = \{E^\perp(Q) \exp[i(Qr - \omega t)] + \text{компл. сопр.}\} - \text{grad } \varphi, \quad (4,6)$$

где

$$E^\perp(Q) = \frac{i\omega}{c} A^\perp(Q).$$

Теперь с помощью (3,4) можно написать

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \{\varepsilon^\perp(\omega, \mathbf{Q}) \mathbf{E}^\perp(\mathbf{Q}) \exp[i(\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t)] + \text{компл. сопр.}\}. \quad (4,7)$$

Подстановка (4,1), (4,6) и (4,7) в уравнение (4,2) дает

$$\left\{ -\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon^\perp(\omega, \mathbf{Q}) + \hat{I} \mathbf{Q}^2 \right\} \mathbf{A}^\perp(\mathbf{Q}) = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}^\perp(\mathbf{Q}), \quad (4,8)$$

где \hat{I} — единичный тензор с компонентами δ_{jl} . Из уравнения (4,8) следует, что сторонние токи создают в диэлектрике поле, компоненты векторного потенциала которого равны

$$A_l^\perp(\mathbf{Q}) = \frac{4\pi}{c} \left\{ -\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon^\perp(\omega, \mathbf{Q}) + \hat{I} \mathbf{Q}^2 \right\}_{lm}^{-1} j_m^\perp(\mathbf{Q}). \quad (4,9)$$

При этом согласно соотношению (4,6) векторный потенциал (4,9) определяет только поперечную составляющую напряженности электрического поля. Тензор диэлектрической проницаемости ε^\perp учитывает все кулоновское взаимодействие между зарядами, входящими в состав нейтральных молекул кристалла (см. более подробное обсуждение этого вопроса в § 7 гл. IV).

В более общем случае, при наличии в диэлектрике свободных зарядов, система уравнений Максвелла имеет вид

$$\left. \begin{aligned} \text{rot } \mathbf{B} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}^{\text{св}}, & \text{rot } \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} &= 0, \\ \text{div } \mathbf{B} &= 0, & \text{div } \mathbf{D} &= 4\pi \rho^{\text{св}}(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \right\} \quad (4,10)$$

Предположим, далее, что

$$\mathbf{j}^{\text{св}}(\mathbf{r}, t) = \{\mathbf{j}(\mathbf{Q}) \exp[i(\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t)] + \text{компл. сопр.}\},$$

$$\text{div } \mathbf{j}^{\text{св}} + \frac{\partial \rho^{\text{св}}}{\partial t} = 0.$$

Введем векторный потенциал \mathbf{A} с помощью соотношений

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}, \quad \text{div } \mathbf{A} \neq 0.$$

Положим, далее,

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \{\mathbf{A}(\mathbf{Q}) \exp[i(\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t)] + \text{компл. сопр.}\},$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \{\mathbf{E}(\mathbf{Q}) \exp[i(\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t)] + \text{компл. сопр.}\},$$

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \{\varepsilon(\omega, \mathbf{Q}) \mathbf{E}(\mathbf{Q}) \exp[i(\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t)] + \text{компл. сопр.}\},$$

где векторы $\mathbf{A}(\mathbf{Q})$ и $\mathbf{E}(\mathbf{Q})$ имеют отличные от нуля продольные составляющие. Тогда из уравнений (4,10) получим уравнение для амплитуд векторного потенциала:

$$\left\{ -\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{lm}(\omega, \mathbf{Q}) + \delta_{lm} \mathbf{Q}^2 - Q_l Q_m \right\} A_m(\mathbf{Q}) = \frac{4\pi}{c} j_l^{\text{св}}(\mathbf{Q}). \quad (4,11)$$

Уравнение (4,11) выражает через тензор полной диэлектрической проницаемости связь компонент векторного потенциала с плотностью сторонних токов, содержащих и продольные составляющие.

§ 5. Феноменологическая теория экситонов

В макроскопических уравнениях Максвелла (1,6) свойства среды характеризуются тензорами полной $\varepsilon(\mathbf{Q}, \omega)$ и поперечной $\varepsilon^\perp(\mathbf{Q}, \omega)$ диэлектрических проницаемостей. Диэлектрические проницаемости с помощью равенств (2,7) и (3,1) связывают вектор индукции электромагнитного поля

$$\mathbf{D}(\mathbf{Q}, \omega) = \mathbf{E}(\mathbf{Q}, \omega) + 4\pi \mathbf{P}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (5,1)$$

с векторами полного $\mathbf{E}(\mathbf{Q}, \omega)$ и поперечного $\mathbf{E}^\perp(\mathbf{Q}, \omega)$ электрического поля. При этом связь между вещественным волновым вектором $\mathbf{k} = \mathbf{Q}$ и частотой согласно уравнению (2,9) для различных типов элементарных возбуждений кристалла и заключенного в нем поля определяется системой уравнений

$$\frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{D}(\mathbf{Q}, \omega) = \mathbf{Q}^2 \mathbf{E}^\perp(\mathbf{Q}, \omega), \quad (5,2)$$

где

$$\mathbf{E}^\perp(\mathbf{Q}, \omega) = \mathbf{E}(\mathbf{Q}, \omega) - \mathbf{s}(\mathbf{s} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{Q}, \omega)), \quad \mathbf{s} = \frac{\mathbf{Q}}{|\mathbf{Q}|}. \quad (5,3)$$

При отсутствии поглощения уравнение (5,2) определяет стационарные состояния системы. В этих состояниях частота (энергия) является вещественной функцией вещественного волнового вектора. При наличии слабого поглощения элементарные возбуждения становятся квазистационарными, им соответствует комплексная частота.

По определению, данному еще Френкелем [10], экситоны соответствуют элементарным возбуждениям в кристалле, в которых учитывается только полное кулоновское взаимодействие между зарядами, входящими в состав молекул, и которые характеризуются определенным значением вещественного волнового вектора. Согласно квантовой теории излучения [9], чтобы учесть только кулоновское взаимодействие между зарядами системы, надо исключить из общего взаимодействия, переносимого электромагнитным полем, поперечную составляющую электрического поля. Следовательно, экситонные состояния с волновым вектором \mathbf{Q} являются элементарными возбуждениями, в которых отсутствует поперечное электрическое поле с тем же волновым

вектором \mathbf{Q} , т. е. экситонные состояния должны удовлетворять уравнению

$$E^\perp(\mathbf{Q}, \omega) = 0. \quad (5,4)$$

В соответствии с уравнениями (2,7), (3,4) и (5,2) возможны два типа экситонов.

1) *Продольные экситоны*, для которых $\mathbf{D}(\mathbf{Q}, \omega) = 0$. В этом случае согласно равенствам (5,1) и (5,4) удельная поляризация кристалла продольна, т. е.

$$\mathbf{P}(\mathbf{Q}, \omega) = -\frac{1}{4\pi} E^\parallel(\mathbf{Q}, \omega) \neq 0. \quad (5,5)$$

При условии $\mathbf{D}(\mathbf{Q}, \omega) = 0$ из равенств (2,7) и (5,4) следует система уравнений

$$\varepsilon(\mathbf{Q}, \omega) E^\parallel(\mathbf{Q}, \omega) = 0. \quad (5,6)$$

Система (5,6) имеет нетривиальные решения при условии

$$\det \{\varepsilon(\mathbf{Q}, \omega)\} = 0, \quad (5,7)$$

которое является уравнением дисперсии продольных экситонов, т. е. определяет связь между их частотой и волновым вектором. В анизотропных кристаллах продольные экситоны возможны только для избранных направлений \mathbf{Q} . В изотропном кристалле тензор $\varepsilon(\mathbf{Q}, \omega)$ вырождается в скаляр и уравнение (5,7) сводится к простому уравнению

$$\varepsilon(\mathbf{Q}, \omega) = 0. \quad (5,8)$$

Итак, согласно уравнениям (5,7) и (5,8) продольным экситонам соответствуют нули полного тензора диэлектрической проницаемости. Однако не всем нулям тензора $\varepsilon(\mathbf{Q}, \omega)$ соответствуют продольные экситоны, так как, кроме уравнения (5,7), должно выполняться уравнение (5,6) при $E^\parallel \neq 0$.

2) *Непродольные экситоны*. Элементарные возбуждения кристалла, в которых $E^\perp = 0$ и удельная поляризация \mathbf{P} содержит отличную от нуля поперечную составляющую, будем называть просто экситонами. Из уравнения (5,1) следует, что при $\mathbf{P}^\perp \neq 0$ и $E^\perp = 0$ вектор индукции не может равняться нулю,

$$\mathbf{D}(\mathbf{Q}, \omega) \neq 0. \quad (5,9)$$

Из (5,2) находим, что при условии $E^\perp = 0$ неравенство (5,9) может выполняться только в пределе очень длинных волн $\left(\frac{\omega a}{c} \rightarrow 0\right)$, т. е. при пренебрежении эффектом запаздывания. Следовательно экситоны являются идеализированными элементарными возбуждениями кристалла, при рассмотрении которых пренебрегают

эффектом запаздывания — учитывают только кулоновское взаимодействие. Такая идеализация оказывается весьма полезной при теоретическом исследовании на первом этапе вычислений. Эффект запаздывания может быть учтен дополнительно. В ряде случаев, например при сильном взаимодействии электронных возбуждений с фононами, эффект запаздывания играет малую роль. Перепишем равенство (3,4) в виде

$$E^\perp(\mathbf{Q}, \omega) = \{\varepsilon^\perp(\mathbf{Q}, \omega)\}^{-1} \mathbf{D}(\mathbf{Q}, \omega). \quad (5,10)$$

Тогда из условий (5,4) и (5,9) следует, что экситонные состояния кристалла определяются системой уравнений

$$\{\varepsilon^\perp(\mathbf{Q}, \omega)\}^{-1} \mathbf{D}(\mathbf{Q}, \omega) = 0. \quad (5,11)$$

Условие

$$\det \{\{\varepsilon^\perp(\mathbf{Q}, \omega)\}^{-1}\} = 0 \quad (5,12)$$

нетривиальной разрешимости системы уравнений (5,11) является уравнением дисперсии экситонов.

Итак, частоты (энергии) экситонов соответствуют нулям тензора $\{\varepsilon^\perp(\mathbf{Q}, \omega)\}^{-1}$, или полюсам тензора $\varepsilon^\perp(\mathbf{Q}, \omega)$. Справедливо и обратное утверждение: если энергия экситона определяется величиной $E(\mathbf{Q})$, то в окрестности одного полюса диэлектрическую проницаемость можно представить в виде

$$\varepsilon^\perp(\mathbf{Q}, \omega) = \varepsilon_0 + A \{E(\mathbf{Q}) - \hbar\omega\}^{-1}. \quad (5,13)$$

При наличии слабого поглощения диэлектрическая проницаемость является комплексной величиной и в однополюсном приближении для изотропного кристалла изображается функцией

$$\varepsilon^\perp(\mathbf{Q}, \omega) = \varepsilon_0 + A \left\{ E(\mathbf{Q}) - \hbar\omega - \frac{i\hbar}{2} \Gamma(\mathbf{Q}) \right\}^{-1}. \quad (5,14)$$

Полюс функции $\varepsilon^\perp(\mathbf{Q}, \omega)$ находится в нижней полуплоскости комплексной энергии экситонов

$$E(\mathbf{Q}) - \frac{i}{2} \hbar \Gamma(\mathbf{Q}). \quad (5,15)$$

Мнимая часть энергии экситонов (5,15) определяет закон временного затухания ($\sim \exp[-\Gamma(\mathbf{Q})t]$) экситонных состояний с энергией $E(\mathbf{Q})$.

Светоэкситоны. Элементарные возбуждения кристалла и поля, содержащие и поперечную составляющую напряженности электрического поля, будем называть *светоэкситонами*. Для отыскания элементарных возбуждений, в которых $E^\perp(\mathbf{Q}, \omega) \neq 0$, преобразуем уравнения (5,2) и (3,4) к виду

$$\left\{ \zeta^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon^\perp(\mathbf{Q}, \omega) \right\} E^\perp(\mathbf{Q}, \omega) = 0. \quad (5,16)$$

Тогда условие

$$\det \left\{ \mathbf{Q}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \boldsymbol{\varepsilon}^\perp(\mathbf{Q}, \omega) \right\} = 0 \quad (5,17)$$

нетривиальной разрешимости системы однородных уравнений будет уравнением дисперсии фотоэкситонов¹⁾.

В частности, в изотропных кристаллах уравнение (5,17) сводится к уравнению

$$\Phi(\mathbf{Q}, \omega) \equiv \left[\frac{c^2 \mathbf{Q}^2}{\omega^2} - \varepsilon^\perp(\mathbf{Q}, \omega) \right] = 0. \quad (5,18)$$

Другими словами, частоты фотоэкситонов $\omega_l(\mathbf{Q})$ как функции вещественных волновых векторов \mathbf{Q} являются нулями функции $\Phi(\mathbf{Q}, \omega)$, определяемой уравнением (5,18).

В области частот ω , где диэлектрическая проницаемость вещественна и изображается в однополюсном приближении выражением (5,13), уравнение (5,18) переходит в уравнение второй степени относительно ω^2 . При этом каждому значению $E(\mathbf{Q})$ будут соответствовать два элементарных возбуждения, т. е. две ветви фотоэкситонов $\omega_1^2(\mathbf{Q})$ и $\omega_2^2(\mathbf{Q})$ с энергиями

$$\mathcal{E}_l(\mathbf{Q}) = \hbar \omega_l(\mathbf{Q}), \quad l = 1, 2. \quad (5,19)$$

При наличии поглощения диэлектрическая проницаемость изотропного кристалла является комплексной величиной и ее можно представить в виде

$$\varepsilon^\perp(\mathbf{Q}, \omega) = \varepsilon'(\mathbf{Q}, \omega) + i\varepsilon''(\mathbf{Q}, \omega), \quad (5,20)$$

где ε' и ε'' — вещественные функции. При условии слабого поглощения $\varepsilon' \gg \varepsilon''$ и решения уравнения (5,18) можно представить в виде

$$\omega_l = \omega_l(\mathbf{Q}) - i \frac{1}{2} \gamma_l(\mathbf{Q}), \quad l = 1, 2. \quad (5,21)$$

В первом приближении частоты фотоэкситонов, т. е. функции $\omega_l(\mathbf{Q})$, являются решениями уравнения

$$\frac{c^2 \mathbf{Q}^2}{\omega^2} - \varepsilon'(\mathbf{Q}, \omega) = 0, \quad (5,22)$$

а мнимая часть выражения (5,21) характеризует временное затухание

¹⁾ Согласно (4,8) уравнение дисперсии фотоэкситонов совпадает с условием нетривиальной разрешимости уравнений Максвелла для поперечного поля при отсутствии внешних поперечных токов. Следовательно, задача отыскания элементарных возбуждений в виде фотоэкситонов эквивалентна (при отсутствии поглощения) решению упомянутой в § 1 самосогласованной задачи.

вание ($\sim \exp \{ -\gamma(\mathbf{Q}) t \}$) фотоэкситонов и определяется приближенным равенством

$$\gamma_l(\mathbf{Q}) = \frac{\omega \varepsilon''(\mathbf{Q}, \omega_l(\mathbf{Q}))}{\varepsilon'(\mathbf{Q}, \omega_l(\mathbf{Q}))}. \quad (5,23)$$

В частности, в однополюсном приближении, когда диэлектрическая проницаемость определяется выражением (5,14), каждому экситонному состоянию с энергией (5,17) соответствуют две ветви фотоэкситонов, частоты $\omega(\mathbf{Q})$ которых вычисляются из уравнения

$$\frac{c^2 \mathbf{Q}^2}{\omega^2(\mathbf{Q})} = \varepsilon_0 + \frac{A[E(\mathbf{Q}) - \hbar \omega(\mathbf{Q})]}{[E(\mathbf{Q}) - \hbar \omega(\mathbf{Q})]^2 + \frac{1}{4} \hbar^2 \Gamma^2(\mathbf{Q})}.$$

Временное затухание фотоэкситонов в этом приближении выражается формулой

$$\gamma_l(\mathbf{Q}) = \frac{\hbar \omega_l(\mathbf{Q}) \Gamma(\mathbf{Q})/2}{\varepsilon_0 \left\{ [E(\mathbf{Q}) - \hbar \omega_l(\mathbf{Q})]^2 + \frac{1}{4} \hbar^2 \Gamma^2(\mathbf{Q}) \right\} + A[E(\mathbf{Q}) - \hbar \omega_l(\mathbf{Q})]}.$$

ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕОРИЯ ЭКСИТОНОВ В КООРДИНАТНОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ

§ 1. Экситоны Френкеля и экситоны Ванье

Стационарные внутренние состояния атомов и молекул характеризуются дискретными наборами физических величин (энергия, угловой момент, четность и др.), которые имеют определенные значения в этих состояниях. В твердых телах из-за наличия трансляционной симметрии одной из величин, характеризующих стационарные состояния, является вещественный волновой вектор \mathbf{k} (или квазиимпульс $\hbar\mathbf{k}$).

Трансляционная симметрия кристалла бесконечных размеров проявляется в инвариантности оператора энергии H кристалла при смещении на любой вектор решетки \mathbf{n} , определяемый с помощью равенства

$$\mathbf{n} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i, \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1,1)$$

через три некопланарных базисных вектора \mathbf{a}_i элементарной ячейки кристалла. *Элементарной ячейкой* кристалла называется наименьшая часть кристалла, смещением которой на базисные векторы можно образовать весь кристалл. В этой книге везде, кроме § 6 гл. II, элементарная ячейка кристалла выбирается в виде параллелепипеда со сторонами $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ и объемом $v = \mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]$. Такой выбор элементарной ячейки является одним из простейших. Недостатком этого выбора является то, что такая элементарная ячейка не отражает всех свойств симметрии кристалла. Если желательно учесть и другие свойства симметрии кристалла, то удобно пользоваться *вигнер-зейцевской элементарной ячейкой*. Если из некоторой центральной точки кристалла провести линии ко всем ближайшим эквивалентным, т. е. получаемым путем смещения на вектор трансляции, точкам решетки, то ячейка Вигнера — Зейца будет ограничена плоскостями, делящими эти линии пополам и перпендикулярными им.

Пусть $T_{\mathbf{n}}$ — оператор трансляции на вектор решетки \mathbf{n} . Действие оператора трансляции на волновую функцию, зависящую

от радиуса-вектора \mathbf{r} , определяется равенством

$$T_{\mathbf{n}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{n}). \quad (1,2)$$

Вследствие трансляционной симметрии кристалла оператор трансляции $T_{\mathbf{n}}$ коммутирует с оператором энергии кристалла. Поэтому собственные функции всех стационарных состояний кристалла являются одновременно собственными функциями оператора трансляции. Собственные функции $\psi_{\mathbf{k}}$ и собственные значения $t_{\mathbf{n}}$ оператора трансляции определяются уравнением

$$T_{\mathbf{n}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = t_{\mathbf{n}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Сравнивая это уравнение с равенством (1,2), находим

$$t_{\mathbf{n}} = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}), \quad \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = A \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (1,3)$$

где A — множитель нормировки, \mathbf{k} — произвольный вещественный вектор, который называют *волновым вектором*. Совокупность всех значений волновых векторов образует трехмерное векторное пространство, которое мы будем называть *\mathbf{k} -пространством*.

Волновой вектор в выражениях (1,3) определен с точностью до преобразования

$$\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{g}_m,$$

где

$$\mathbf{g}_m = 2\pi \sum_{i=1}^3 m_i \mathbf{b}_i; \quad (1,4)$$

индекс m в \mathbf{g}_m указывает совокупность трех целых чисел m_i ; \mathbf{b}_i — базисные векторы *обратной решетки* кристалла, определяемые через базисные векторы прямой решетки с помощью соотношений

$$\mathbf{b}_1 = v^{-1}[\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3], \quad \mathbf{b}_2 = v^{-1}[\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1], \quad \mathbf{b}_3 = v^{-1}[\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2], \\ v = \mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3].$$

Они удовлетворяют равенствам

$$\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = \delta_{ij}. \quad (1,5)$$

Используя определения (1,1), (1,4) и равенства (1,5), легко убедиться в эквивалентности векторов \mathbf{k} и $\mathbf{k} + \mathbf{g}_m$.

Совокупность всех векторов \mathbf{g}_m (1,4) образует в \mathbf{k} -пространстве решетку с базисными векторами $2\pi\mathbf{b}_1, 2\pi\mathbf{b}_2, 2\pi\mathbf{b}_3$. Вследствие эквивалентности векторов \mathbf{k} и $\mathbf{k} + \mathbf{g}_m$ для однозначной классификации собственных значений (1,3) оператора трансляции можно рассматривать только векторы \mathbf{k} , лежащие в первой зоне Бриллюэна. Эта зона представляет собой часть \mathbf{k} -пространства,

ограниченную плоскостями, которые делят пополам и перпендикулярны линиям, соединяющим точку $\mathbf{k} = 0$ и ближайшие точки, определяемые векторами \mathbf{g}_m . Выбор основной области неэквивалентных (приведенных) волновых векторов не является однозначным. Вместо первой зоны Бриллюэна, которая в общем случае изображается довольно сложным многогранником, можно выбрать основную область \mathbf{k} -пространства в виде параллелепипеда, образованного векторами $2\pi\mathbf{b}_1$, $2\pi\mathbf{b}_2$, $2\pi\mathbf{b}_3$, центр которого находится в точке $\mathbf{k} = 0$. При таком выборе основной области в \mathbf{k} -пространстве приведенные волновые векторы принимают все возможные значения, удовлетворяющие неравенствам

$$-\pi < \mathbf{k}\mathbf{a}_i \leq \pi, \quad i = 1, 2, 3. \quad (1,6)$$

В этой книге везде, кроме § 6 гл. II, будет использован второй способ определения приведенных волновых векторов. Область \mathbf{k} -пространства, определяемую неравенствами (1,6), будем называть *основной ячейкой \mathbf{k} -пространства*. В простой кубической решетке основная ячейка в \mathbf{k} -пространстве совпадает с первой зоной Бриллюэна.

На границах кристалла конечных размеров трансляционная симметрия нарушается. Если интересуются только объемными эффектами, то в кристаллах, линейные размеры которых велики по сравнению с постоянной решетки, можно сохранить трансляционную симметрию искусственным образом, путем введения циклических граничных условий. Пусть кристалл имеет форму параллелепипеда с ребрами $N_i\mathbf{a}_i$, где N_i — большие числа. Тогда циклические граничные условия сводятся к требованиям, чтобы функции $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ удовлетворяли условиям

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_1\mathbf{a}_1) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_2\mathbf{a}_2) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_3\mathbf{a}_3).$$

Подставляя в эти равенства явный вид собственных функций (1,3), мы убедимся, что циклические условия выполняются, если волновой вектор принимает дискретные значения, определяемые равенством

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{2\pi}{N_i} v_i \mathbf{b}_i, \quad (1,7)$$

где v_i — целые числа, удовлетворяющие неравенствам

$$-\frac{1}{2} N_i < v_i \leq \frac{1}{2} N_i, \quad i = 1, 2, 3.$$

Число возможных значений волновых векторов, определяемых равенством (1,7), равно числу элементарных ячеек в кристалле $N = N_1 N_2 N_3$.

В основном состоянии кристалла волновой вектор $\mathbf{k} = 0$. Энергии элементарных возбужденных состояний кристалла $E_f(\mathbf{k})$ обычно отсчитываются от энергии основного состояния. Энергия каждого элементарного возбуждения зависит от волнового вектора и совокупности квантовых чисел f , которые вместе с \mathbf{k} полностью определяют состояние возбуждения.

Итак, волновые функции всех стационарных состояний идеального кристалла можно характеризовать значениями волновых векторов \mathbf{k} (лежащих в основной ячейке \mathbf{k} -пространства). При этом

$$T_n \psi_{\mathbf{k}f}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}) \psi_{\mathbf{k}f}(\mathbf{r}),$$

$$H \psi_{\mathbf{k}f}(\mathbf{r}) = E_f(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}f}(\mathbf{r}),$$

где значком f указываются другие квантовые числа, определяющие возбужденное состояние.

В диэлектрических кристаллах первые электронные возбужденные состояния не приводят к появлению электрической проводимости кристалла в постоянном электрическом поле. Такие «бестоковые» возбужденные состояния в диэлектрических кристаллах можно разделить на три типа.

1) *Фононные возбуждения* — элементарные коллективные возбуждения, соответствующие колебаниям «решетки» кристалла, т. е. колебаниям около положений равновесия ионов в ионных решетках, колебаниям и вращательным качаниям около положений равновесия молекул в молекулярных кристаллах. Эти возбуждения соответствуют сравнительно малым частотам — от нуля до нескольких сотен обратных сантиметров¹).

2) *Экситоны* — бестоковые коллективные возбуждения, соответствующие изменению состояния движения слабо связанных электронов в ионах и молекулах кристаллов. Этим возбуждениям соответствуют частоты порядка десятков тысяч обратных сантиметров. К экситонам часто относят и возбуждения в молекулярных кристаллах, соответствующие внутримолекулярным колебаниям с частотами, превышающими 100 см^{-1} .

3) *Высокочастотные возбуждения*, соответствующие изменению состояния движения «внутренних», сильно связанных электронов в атомах или ионах. Таким возбуждениям соответствуют частоты порядка сотен тысяч обратных сантиметров.

Представление об экситонах было впервые введено в физику Френкелем [1,2] в 1931 г. После первой работы Френкеля появился ряд работ, в которых развивалась эта идея [3,4] и проводилось

¹) Значения частот в обратных секундах получаются умножением на $3 \cdot 10^{10} \text{ см/сек}$ частот, выраженных в обратных сантиметрах.

теоретическое исследование [5, 6] возможности существования экситонов. В работе Ванье [4] было показано, что в ионных кристаллах состояние экситона можно рассматривать как связанное водородоподобное состояние взаимодействующих по закону Кулона электрона и дырки.

В этой книге будут исследоваться элементарные возбужденные состояния кристаллов, соответствующие экситонам. Теоретическое исследование экситонных состояний обычно проводится в адиабатическом приближении, которое базируется на допущении, что частоты экситонов значительно превышают частоты фононов. Тогда в нулевом приближении можно считать, что молекулы (атомы, ионы) жестко закреплены в некоторых равновесных положениях, определяющих пространственную решетку кристалла. В этом приближении энергии $E_f(\mathbf{k})$ элементарных возбуждений кристалла — экситонов — являются собственными значениями оператора Гамильтона H_{ex} , содержащего операторы кинетической энергии электронов и операторы кулоновского взаимодействия электронов кристалла и закрепленных в положениях равновесия ядер атомов.

Значения $E_f(\mathbf{k})$, относящиеся к различным \mathbf{k} при фиксированном f , образуют f -ую экситонную зону элементарных возбужденных состояний кристалла. Каждое элементарное возбуждение с определенным значением \mathbf{k} распределено по всему кристаллу в целом. В кристаллах конечных размеров число различных возможных значений \mathbf{k} , и следовательно число подуровней в каждой зоне, равно числу элементарных ячеек в кристалле. В общем случае при фиксированном f энергия $E_f(\mathbf{k})$ зависит от направления и абсолютной величины \mathbf{k} . Для кристаллов с центром симметрии при фиксированном направлении $s = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$ в области малых значений \mathbf{k} ($ka_i \ll 1$) энергию экситонов можно записать в виде

$$E_f(s\mathbf{k}) = E_f(s) + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*s} + \dots \quad (1,8)$$

Согласно выражению (1,8) энергия экситона при малых \mathbf{k} совпадает с энергией квазичастицы с «эффективной массой» $m^*(s)$ и «внутренней энергией» $E_f(s)$, которые в общем случае зависят от направления s .

Эффективная масса экситона может быть как положительной, так и отрицательной. В первом случае при возрастании квазиимпульса $\hbar\mathbf{k}$ энергия экситона возрастает, во втором случае — убывает. Квазиимпульс экситона $\hbar\mathbf{k}$ в некотором отношении аналогичен вектору импульса свободной частицы. Следует, однако, иметь в виду, что эта аналогия далеко не полная. Квазиимпульс $\hbar\mathbf{k}$ неоднозначен, так как векторы \mathbf{k} и $\mathbf{k} + \mathbf{g}$ эквивалентны; да-

лее, собственные функции $\psi_{\mathbf{k}f}$ не являются собственными функциями оператора импульса $-i\hbar\nabla$.

В соответствии с выбором базисных функций для построения электронных «бестоковых» состояний кристалла принято различать два предельных типа экситонов: экситоны Френкеля и экситоны Ванье.

Экситоны Френкеля — экситоны «малого радиуса» — вводятся для описания элементарных коллективных электронных возбуждений молекулярных кристаллов, состоящих из слабо взаимодействующих молекул. В этом случае в первом приближении каждому элементарному коллективному возбуждению кристалла — экситону — можно сопоставить внутримолекулярное электронное возбуждение свободной молекулы. Основными базисными функциями являются волновые функции стационарных состояний молекул. При этом предполагается, что волновые функции соседних молекул перекрываются слабо, поэтому область, в которой отличны от нуля базисные волновые функции, примерно совпадает с элементарной ячейкой кристалла. Из базисных молекулярных функций образуются многоэлектронные волновые функции, определяющие основное и возбужденные состояния всего кристалла в целом. Экситоны Френкеля часто называют *молекулярными экситонами*. Основная задача теории молекулярных экситонов сводится к определению характера изменения внутримолекулярных возбуждений при образовании из молекул кристалла.

Как мы увидим ниже, особенности молекулярных экситонов существенно зависят от структуры кристалла. Поэтому исследование молекулярных экситонов может служить одним из методов изучения структуры молекулярных кристаллов и ее изменения при различных внешних механических воздействиях. С другой стороны, зная, как меняется в кристалле спектр возбужденных состояний молекулы, можно путем исследования возбужденных состояний кристалла судить о некоторых свойствах возбужденных состояний сложных молекул.

Модель экситонов Френкеля широко использовалась Давыдовым [7-9] при построении теории поглощения света в сложных молекулярных кристаллах. Первые убедительные экспериментальные исследования экситонов Френкеля выполнены в работах Прихотько [10, 11], Мак-Клора, Крейга и других исследователей [12, 13]. Первые обзоры экспериментальных работ, в которых исследовались спектры экситонного поглощения света, можно найти в статьях Мак-Клора [14] и Вольфа [15].

Экситоны Ванье [4, 16-18] обычно вводятся для описания коллективных электронных возбужденных состояний полупроводников и диэлектриков с большой диэлектрической проницаемостью.

В нулевом приближении бестоковое электронное возбуждение ионных кристаллов соответствует перемещению электрона с одного иона на другие, что на языке зонной теории соответствует перемещению электрона из заполненной валентной зоны в пустую зону проводимости. Вследствие больших значений диэлектрической проницаемости ϵ таких кристаллов взаимодействие между перешедшим в зону проводимости электроном и оставшейся в валентной зоне «дыркой», соответствующей положительному заряду, значительно ослабляется. Возбужденные состояния такой «системы» соответствуют возбуждениям водородоподобного атома с зарядом $Z=1/\epsilon$ и приведенной массой $1/\mu = (1/m_e^*) + (1/m_h^*)$, где m_e^* — эффективная масса электрона в зоне проводимости соответствующего кристалла, m_h^* — эффективная масса «дырки» в валентной зоне того же кристалла. Таким образом, «внутренняя энергия», т. е. энергия покоящегося экситона Ванье, в нулевом приближении определяется выражением

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2 n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (4,9)$$

Если еще учесть трансляционную симметрию кристалла, то к внутренней энергии (4,9) надо добавить «кинетическую энергию» экситона. Следовательно, энергия экситона

$$E_n(\mathbf{k}) = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2 n^2} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2(m_e^* + m_h^*)}. \quad (4,10)$$

Боровский радиус «внутреннего» состояния экситона с квантовым числом n выражается формулой

$$R_n = \frac{n^2 \epsilon m_e}{\mu} a_B, \quad (4,11)$$

где m_e — масса свободного электрона,

$$a_B = \hbar^2 (m_e e^2)^{-1} \approx 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$$

— боровский радиус атома водорода. В кристалле CdS значение $R_1 \approx 30a_B$; в кристалле Cu_2O значение $R_1 \approx 17a_B$. Следовательно, в этих кристаллах двухчастичная волновая функция внутренних состояний экситона действительно распределена по области, радиус которой значительно превышает постоянную решетки.

При более точных расчетах следует учесть, что эффективные массы m_e^* и m_h^* являются тензорными величинами и что взаимодействие между электроном и «дыркой» сводится к оператору $e^2/\epsilon r$ только при r , значительно превышающих постоянную решетки.

Основные усилия теоретиков при исследовании экситонов Ванье направляются на вычисление «внутренних» возбужденных состояний экситонов с учетом сложной структуры валентной зоны и зоны проводимости (наличие вырождения, анизотропия, наличие экстремумов зон при $\mathbf{k} \neq 0$ и т. д.), см., например, [17, 19]. Обзор основных методов вычисления этих состояний изложен в книге Нокса [20], в которой даны ссылки и на оригинальные работы.

Экспериментальное доказательство существования экситонов Ванье было, по-видимому, получено Гроссом с сотрудниками [21]. Представление об экситонах Ванье использовалось в работе Жузе и Рывкина [22] для объяснения внутреннего фотоэффекта в записи меди, в работах Апкера и Тафта [23] для объяснения экспериментов по внешнему фотоэффекту и в ряде других работ. Прямое доказательство перемещения экситонов в кристаллах было получено в работе Хопфилда и Томаса [24].

Экситоны Френкеля и экситоны Ванье являются двумя предельными моделями элементарных коллективных бестоковых возбуждений диэлектриков, при которых возбуждение распределено по большой области кристалла. В ряде случаев реализуются возбужденные состояния промежуточного типа. Например, в случае молекулярных кристаллов, составленных из атомов инертных газов [20, 25, 26], переход атомов в возбужденное состояние сопряжен с значительным увеличением эффективного радиуса распределения электронной волновой функции. Вследствие этого электрон в возбужденном состоянии частично движется в области, занятой другими атомами.

Несмотря на различия моделей двух предельных типов экситонов, некоторые их свойства являются весьма общими. К общим свойствам экситонных состояний относятся следующие:

1) энергия экситонных состояний в кристаллах зависит от волнового вектора, т. е. энергетические состояния образуют квазинепрерывные зоны;

2) в стационарных состояниях возбуждение (экситон) распределено по всему кристаллу;

3) свойства экситонов зависят от структуры кристалла в целом;

4) каждому стационарному состоянию можно сопоставить квазимпульс.

Указанные особенности экситонных состояний определяют их общие свойства при взаимодействии со светом, с колебаниями решетки и другими возмущениями.

В этой монографии в основном будут исследоваться экситонные состояния на примере молекулярных кристаллов, для которых применима модель экситонов Френкеля — молекулярных экситонов.

§ 2. Молекулярные экситоны в кристаллах с одной молекулой в элементарной ячейке

Молекулярными кристаллами называются твердые тела, образованные из молекул (или атомов инертных газов), силы взаимодействия между которыми являются ван-дер-ваальсовыми. Энергия таких молекулярных взаимодействий весьма мала по сравнению с энергией связи электронов в молекулах. Типичными молекулярными кристаллами являются кристаллы, образованные из анизотропных молекул ароматических соединений: антрацена, нафталина, бензола и др.

Теория должна объяснить, как изменяются энергетические состояния свободных молекул при образовании кристалла и каковы будут свойства таких кристаллов по отношению к взаимодействию с электромагнитным излучением. В кристалле, в отличие от газа, молекулы располагаются в определенном порядке близко друг от друга. Если бы можно было, сохраняя порядок расположения молекул, устремить силы межмолекулярного взаимодействия к нулю, то мы получили бы модель ориентированного газа, которая иногда используется для объяснений некоторых оптических свойств молекулярных кристаллов в нулевом приближении. Однако, как мы увидим ниже, даже наличие малых межмолекулярных взаимодействий приводит в ряде случаев к весьма своеобразным особенностям реального кристалла, отличающим его от модели ориентированного газа. Эти особенности существенно проявляются при исследовании возбужденных состояний кристалла. В кристалле могут возникнуть экситонные или коллективные возбужденные состояния, не являющиеся простой суммой возбужденных состояний свободных молекул.

Экситонные состояния в твердом теле не являются стационарными. Энергия возбуждения излучается или переходит в тепловую энергию. В некоторых случаях излучается часть энергии элементарного возбуждения, а остальная часть переходит в тепловую энергию, т. е. перераспределяется по многим степеням свободы с малыми частотами, соответствующими колебаниям молекул около равновесных положений. Чтобы упростить расчеты, мы вначале пренебрежем взаимодействием внутримолекулярных возбуждений с колебаниями молекул. Для этого будем считать, что молекулы жестко закреплены в своих равновесных положениях. В этом параграфе будут рассмотрены кристаллы, содержащие по одной молекуле в каждой элементарной ячейке кристалла.

Элементарная ячейка представляет собой параллелепипед с тремя некопланарными базисными векторами a_1, a_2, a_3 . Путем периодического повторения элементарной ячейки вдоль направлений трех базисных векторов образуется пространственная ре-

шетка кристалла. Положение узлов пространственной решетки определяется вектором решетки

$$\mathbf{n} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i, \quad (2,1)$$

где n_i — целые числа.

В кристаллах с одной молекулой в каждой элементарной ячейке все молекулы одинаковы и имеют одинаковую ориентацию относительно базисных векторов. Молекулы находятся в узлах пространственной решетки, поэтому положение их центров инерции можно характеризовать векторами решетки. Предположим, что кристалл представляет собой большой параллелепипед с ребрами $N_1 a_1, N_2 a_2, N_3 a_3$. Тогда общее число молекул в кристалле равно $N = N_1 N_2 N_3$. В кристаллах больших размеров числа N_i можно считать четными, так как $N \approx N + 1$. Положение молекул (предполагается жесткое закрепление) в такой решетке будет определяться векторами решетки (2,1) при значениях n_i , удовлетворяющих неравенствам

$$-\frac{1}{2} N_i < n_i \leq \frac{N_i}{2}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (2,2)$$

При исследовании объемных свойств в больших кристаллах выбор граничных условий на поверхности кристалла не играет существенной роли. Обычно в качестве граничных условий принимают условия периодичности с большими периодами $N_i a_i$.

Пусть H_n — оператор энергии молекулы, занимающей узел \mathbf{n} , а V_{nm} — оператор энергии взаимодействия двух молекул, находящихся в узлах \mathbf{n} и \mathbf{m} . Тогда полный оператор энергии кристалла

$$H = \sum_{\mathbf{n}} H_{\mathbf{n}} + \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} V_{\mathbf{nm}}. \quad (2,3)$$

Суммирование в (2,3) выполняется по всем значениям векторов решетки \mathbf{n} и \mathbf{m} , определяемых равенствами (2,1), при условиях (2,2). Штрих у второй суммы здесь и в дальнейшем указывает, что в сумме отсутствуют члены с $\mathbf{n} = \mathbf{m}$.

Исследуем вначале часть оператора (2,3) без взаимодействия между молекулами. Такое приближение соответствует модели ориентированного газа с правильным расположением молекул. Пусть операторы энергии H_n молекул имеют систему собственных функций $\varphi_n^j(\xi_n)$, соответствующих собственным значениям энергии ε_j . Энергии ε_j характеризуют внутренние электронные возбуждения молекулы. Символом ξ_n в скобках указана совокупность координат, соответствующих внутренним степеням сво-

боды молекулы, занимающей узел \mathbf{n} . Знаком f отмечается совокупность квантовых чисел каждого стационарного состояния. Основное состояние молекулы соответствует значению $f = 0$. Вначале для упрощения будем предполагать, что стационарные состояния свободных молекул не имеют вырождения.

В основном и возбужденных состояниях при энергии возбуждения, меньшей энергии ионизации, волновые функции соседних молекул в молекулярных кристаллах перекрываются слабо. Нас будут интересовать только малые электронные возбуждения. Поэтому во избежание значительных усложнений будем пренебрегать перекрыванием волновых функций соседних молекул. Это приближение особенно хорошо выполняется в кристаллах, состоящих из молекул ароматических соединений (бензол, нафталин, антрацен и др.). В таких молекулах переходы в первые электронные возбужденные состояния соответствуют изменениям движения π -электронов атомов углерода молекулы. На периферии молекулы располагаются атомы водорода, которые удерживаются в молекуле σ -связями. Первые электронные переходы в таких молекулах происходят между состояниями, в которых пространственные распределения плотностей π -электронов мало различаются. π -электроны ароматических молекул в некотором смысле напоминают электроны $4f$ -оболочек в атомах редкоземельных элементов.

Основное состояние кристалла с оператором энергии $H_0 = \sum_n H_n$ имеет энергию $N\varepsilon_0$ и описывается волновой функцией

$$\psi^0 = \prod_n \varphi_n^0. \quad (2,4)$$

Возбужденные состояния, соответствующие f -му возбуждению одной молекулы кристалла, имеют энергию $(N-1)\varepsilon_0 + \varepsilon_f$. Эти состояния N -кратно вырождены, так как любая из N молекул кристалла может находиться в f -м возбужденном состоянии. Если возбуждена молекула \mathbf{n} , то соответствующая волновая функция имеет вид

$$\psi_n^f = \varphi_n^f \prod_m \varphi_m^0, \quad \mathbf{m} \neq \mathbf{n}. \quad (2,5)$$

Функции (2,4) и (2,5) должны быть антисимметризованными по всем электронам. Такая антисимметризация приводит к дополнительным энергетическим членам, содержащим интегралы перекрывания волновых функций соседних молекул (см. [8]). В молекулярных кристаллах ароматического типа эти члены малы и в дальнейшем мы их учитывать не будем.

Все молекулы в кристалле одинаковы, поэтому вместо функций (2,5), указывающих место возбужденной молекулы в кристалле, можно ввести N новых ортонормированных функций

$$|\mathbf{k}f\rangle = N^{-1/2} \sum_n \psi_n^f \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}), \quad (2,6)$$

различающихся значениями волнового вектора \mathbf{k} , определяемого соотношениями

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{2\pi}{N_i} \nu_i \mathbf{b}_i, \quad -\frac{N_i}{2} < \nu_i \leq \frac{N_i}{2}, \quad (2,7)$$

где \mathbf{b}_i — базисные векторы обратной решетки, связанные с базисными векторами прямой решетки равенствами $\mathbf{b}_i \mathbf{a}_j = \delta_{ij}$. Совокупность всех векторов (2,7) образует в \mathbf{k} -пространстве первую элементарную ячейку. Функции $\Omega(\mathbf{k}, \mathbf{n}) = N^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n})$ составляют полную систему функций, удовлетворяющих соотношениям

$$\sum_{\mathbf{k}} \Omega(\mathbf{k}, \mathbf{n}) \Omega^*(\mathbf{k}, \mathbf{m}) = \delta_{\mathbf{n}, \mathbf{m}}; \quad \sum_{\mathbf{n}} \Omega(\mathbf{k}, \mathbf{n}) \Omega^*(\mathbf{k}', \mathbf{n}) = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$$

Преобразование (2,6) можно рассматривать как унитарное преобразование к новому представлению волновых функций.

В системе с оператором H_0 все состояния (2,6), различающиеся значениями волнового вектора \mathbf{k} , имеют одинаковую энергию. Это вырождение снимается, если учесть взаимодействия между молекулами. В молекулярных кристаллах взаимодействие между молекулами является малым, поэтому в первом приближении теории возмущений энергия кристалла равна среднему значению оператора (2,3) в состояниях, соответствующих волновым функциям (2,4) и (2,6) нулевого приближения. Таким образом получаем энергию основного состояния и энергии возбужденных состояний кристалла, соответствующих функциям (2,6). Взяв их разность, находим энергию возбуждения кристалла при переходе из основного состояния (2,4) в возбужденное состояние (2,6):

$$E_f(\mathbf{k}) = \Delta\varepsilon_f + D_f + L_f(\mathbf{k}), \quad (2,8)$$

где $\Delta\varepsilon_f$ — энергия возбуждения свободной молекулы;

$$D_f = \sum_m \left\{ \int |\varphi_n^f|^2 V_{nm} |\varphi_m^0|^2 d\tau - \int |\varphi_n^0|^2 V_{nm} |\varphi_m^0|^2 d\tau \right\} \quad (2,9)$$

— изменение энергии взаимодействия одной молекулы со всеми окружающими молекулами при переходе ее в f -е возбужденное состояние;

$$L_f(\mathbf{k}) = \sum_m M_{nm}^f \exp\{i\mathbf{k}(\mathbf{n} - \mathbf{m})\} \quad (2,10)$$

— добавка к энергии возбуждения, зависящая от волнового вектора возбужденного состояния. При этом матричный элемент

$$M_{nm}^f = \int \varphi_n^0 \varphi_m^{*f} V_{nm} \varphi_m^0 \varphi_n^f d\tau \quad (2,11)$$

определяет переход возбуждения f с молекулы n на молекулу m . В начальном состоянии $\varphi_m^0 \varphi_n^f$ молекула m не возбуждена, а молекула n находится в f -м возбужденном состоянии. В конечном состоянии $\varphi_n^0 \varphi_m^f$ возбуждение с молекулы n перешло на молекулу m . В связи с такой интерпретацией будем называть M_{nm}^f *матричным элементом* или *интегралом обмена возбуждением* между молекулами n и m .

Обычно возбужденная молекула взаимодействует с окружающими молекулами сильнее невозбужденной, поэтому поправка (2,9) к энергии возбуждения кристалла имеет отрицательный знак и приводит к уменьшению энергии возбуждения кристалла. Третье слагаемое в (2,8) зависит от N значений волнового вектора \mathbf{k} .

Итак, невырожденному возбужденному состоянию свободной молекулы в кристалле соответствует N различных возбужденных состояний. В кристаллах больших размеров соседние значения \mathbf{k} мало отличаются друг от друга, поэтому N значений энергии возбуждения (2,8) образуют квазинепрерывную полосу возбужденных состояний кристалла, состоящую из N подуровней. Каждое из этих возбужденных состояний, относящееся к определенному значению волнового вектора \mathbf{k} , является коллективным возбужденным состоянием всего кристалла. Такие элементарные возбуждения впервые были рассмотрены Френкелем [1] и получили название *экситонов*.

Экситонные состояния кристалла характеризуются квазимпульсом $\hbar\mathbf{k}$ и энергией (2,8). Волновая функция экситона с учетом ее зависимости от времени может быть представлена в виде

$$\Phi_{kf}(\dots \xi_n \dots) = N^{-1/2} \sum_n \psi_n^f(\dots \xi_n \dots) \exp \{i[\mathbf{k}n - \omega_f(\mathbf{k})t]\}, \quad (2,12)$$

где $\omega_f(\mathbf{k}) = \hbar^{-1}E_f(\mathbf{k})$. Из вида функции (2,12) следует, что в образовании экситонного состояния все молекулы кристалла играют одинаковую роль. Другими словами, возбуждение кристалла, соответствующее экситонному состоянию (2,12), распределено по всему кристаллу, а не сосредоточено на одной молекуле.

Состояния кристалла, соответствующие возбуждению некоторой области кристалла, изображаются волновыми пакетами.

т. е. линейными комбинациями функций (2,12), например

$$\Psi = \sum_{\mathbf{k}} w(\mathbf{k}) \Phi_{kf}, \quad (2,13)$$

где функции $w(\mathbf{k})$ отличны от нуля только для значений \mathbf{k} , удовлетворяющих условиям

$$k_x^0 - \Delta k \leq k_x \leq k_x^0 + \Delta k, \quad k_y = k_y^0, \quad k_z = k_z^0.$$

Возбуждения, описываемые волновыми пакетами (2,13), не имеют определенной энергии и определенного значения волнового вектора. Чем меньше область возбуждения Δx , тем больше неопределенность значений Δk_x ,

$$\Delta x \Delta k_x \approx 2\pi. \quad (2,14)$$

Согласно (2,7) в кубическом кристалле полный интервал изменения k_x в одной зоне равен $2\pi/a$. Предположим, что $\Delta k_x = \xi \cdot 2\pi/a$, где $\xi \leq 1$. Тогда из (2,14) следует $\Delta x = a/\xi$. Таким образом, если $\xi = 0,1$, т. е. неопределенность значений \mathbf{k} составляет 0,1 возможных значений \mathbf{k} в одной зоне, то эффективная область, охваченная возбуждением в кристалле, равна 10 постоянным решеткам.

При действии на кристалл электромагнитного излучения возбуждаемая область в кристалле имеет линейные размеры порядка длины волны излучения. Для видимого и ультрафиолетового света длина волны значительно больше постоянной решетки, следовательно, $\Delta x \gg a$ и $\Delta k \ll 2\pi/a$. Поэтому образующиеся под действием света возбужденные состояния кристалла описываются волновыми пакетами с очень малым разбросом значений волновых векторов \mathbf{k} . Такие возбуждения можно с хорошим приближением отнести к идеализированным экситонным состояниям (2,12), соответствующим определенному значению \mathbf{k} .

Явная зависимость энергии экситонных состояний кристалла от волнового вектора определяется суммой (2,10). В § 5 будут указаны методы вычисления таких сумм. В кристаллах с центром симметрии в области малых значений \mathbf{k} для каждого заданного направления, которое мы будем отмечать единичным вектором \mathbf{s} , энергия возбуждения (2,8) квадратично зависит от абсолютного значения \mathbf{k} :

$$E(\mathbf{s}k) = E(\mathbf{s}) + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*(\mathbf{s})}. \quad (2,15)$$

Эффективная масса экситона $m^*(\mathbf{s})$ может быть как положительной, так и отрицательной.

Возбуждение, охватывающее некоторую область кристалла и описываемое волновым пакетом (2,13), в котором $w(\mathbf{k})$ отлично от нуля только для \mathbf{k} , направленного вдоль s и имеющего абсолютное значение в некотором небольшом интервале значений около k_0 , перемещается по кристаллу вдоль направления s с групповой скоростью

$$v(sk_0) = \left\{ s \frac{d\omega_f(k)}{dk} \right\}_{k=k_0} = s \frac{\hbar k_0}{m^*(s)}.$$

Для грубой оценки эффективной массы и групповой скорости экситона можно рассмотреть кристалл, элементарная ячейка которого образована тремя взаимно перпендикулярными базисными векторами \mathbf{a}_i . В этом случае выражение (2,10) можно представить (см. § 5) в виде

$$L(\mathbf{k}) \approx \frac{4\pi(\mathbf{d}\mathbf{k})^2}{v\mathbf{k}^2} + \sum_{i=1}^3 M_i \cos(\mathbf{k}\mathbf{a}_i), \quad (2,16)$$

где v — объем элементарной ячейки кристалла, \mathbf{d} — эффективный дипольный момент квантового перехода в молекуле. Следовательно, эффективная масса экситона, движущегося вдоль \mathbf{a}_i , равна

$$m_i^* = -\hbar^2 (M_i \mathbf{a}_i^2)^{-1} \quad \text{при} \quad \mathbf{k}\mathbf{a}_i \ll 1, \quad (2,17)$$

а групповая скорость

$$|v_i| = \hbar^{-1} |M_i| k \mathbf{a}_i^2. \quad (2,18)$$

Время перемещения возбуждения на одну постоянную решетки в направлении \mathbf{a}_i равно

$$\tau = \frac{|\mathbf{a}_i|}{|v_i|} = \frac{\hbar}{|M_i| k \mathbf{a}_i^2}. \quad (2,19)$$

В использованном приближении ширины экситонных зон для экситонов с волновыми векторами, параллельными \mathbf{a}_i , равны

$$\Delta L_i \equiv |L(0) - L(\pi/a)| = 2 |M_i|.$$

Абсолютные значения эффективных масс экситонов (2,17) можно выразить через ширины экситонных зон:

$$|m_i^*| = 2\hbar^2 (\mathbf{a}_i^2 \Delta L_i)^{-1}. \quad (2,20)$$

В трехмерных оптически изотропных кристаллах основное состояние молекул относится к полносимметричному представлению, а первое электронное возбужденное состояние трехкратно вырождено (таковы, например, состояния $1s$ и $2p$ экситонов Ванье в кубических кристаллах). Возникающий в таких молеку-

лах под действием света электронный дипольный момент всегда направлен перпендикулярно волновому вектору \mathbf{k} , независимо от направления последнего. Поэтому в оптически изотропных кристаллах возникающие под действием света экситоны поперечны и в формулах (2,16) — (2,18) значения $M_1 = M_2 = M_3 > 0$. При других способах возбуждения кристалла возможно образование и продольных экситонов, у которых дипольный момент перехода параллелен вектору \mathbf{k} . Энергия продольных экситонов в кубических кристаллах обычно лежит выше энергии поперечных экситонов (см. § 5). Вблизи значений $\mathbf{k} \approx 0$ энергия продольных экситонов превышает энергию поперечных экситонов (см. § 5) на величину $4\pi \mathbf{d}^2 / v\epsilon_0$, где v — объем элементарной ячейки кристалла, \mathbf{d} — дипольный электрический момент квантового перехода молекулы в f -е электронное состояние, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость, обусловленная всеми электронными состояниями молекул, кроме f -го.

Эффект разницы энергий продольных и поперечных экситонов обусловлен дальнедействующими диполь-дипольными резонансными взаимодействиями молекул кристалла. При расчетах энергии экситонов этот эффект был исследован Геллером и Маркусом [27] и неоднократно обсуждался [28–31] без учета ϵ_0 . Влияние дальнедействующего диполь-дипольного взаимодействия на энергию экситонов исследовалось Аграновичем и Гинзбургом [31] на основе феноменологических уравнений Максвелла. В некубических кристаллах разделение экситонов на продольные и поперечные возможно только для некоторых направлений волнового вектора. Однако и в этих кристаллах энергия экситонов является неаналитической функцией волнового вектора при $\mathbf{k} \approx 0$ (см. [32–34] и § 5).

§ 3. Молекулярные экситоны в кристаллах с несколькими молекулами в элементарной ячейке

Пусть кристалл содержит σ молекул в элементарной ячейке и положения молекул в кристалле определяются векторами

$$\mathbf{R}_{n\alpha} = \mathbf{n} + \rho_\alpha, \quad \alpha = 1, 2, \dots, \sigma, \quad (3,1)$$

где вектор решетки \mathbf{n} указывает место элементарной ячейки, а вектор ρ_α определяет положение молекулы номера α в элементарной ячейке. Будем предполагать, что указание индекса α одновременно характеризует и ориентацию молекулы. Молекулы, имеющие одинаковые индексы α , совмещаются при трансляциях с периодами решетки, поэтому их называют *трансляционно-эквивалентными*.

Оператор энергии кристалла с закрепленными молекулами можно записать в виде

$$H = \sum_{n, \alpha} H_{n\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{n, \alpha; m, \beta} V_{n\alpha, m\beta}. \quad (3,2)$$

Суммирование в (3,2) выполняется по всем $6N$ молекулам кристалла. Штрих у второй суммы указывает, что в сумме отсутствуют члены, у которых одновременно $n = m$ и $\alpha = \beta$. Операторы $H_{n\alpha}$ определяют внутренние состояния молекул, занимающих места $n\alpha$ в кристалле. Мы практически не знаем операторов свободных молекул и их собственные значения и собственные функции, поэтому удобно рассматривать операторы $H_{n\alpha}$ как операторы молекул, учитывающие возможные деформации молекул в кристалле, обусловленные их нерезонансным взаимодействием с ближайшим окружением. В частности, операторы $H_{n\alpha}$ должны отражать симметрию не свободных молекул, а местную симметрию молекул, находящихся в местах $n\alpha$ решетки. В этом случае операторы $V_{n\alpha, m\beta}$ должны учитывать только остаточную часть взаимодействия между молекулами $n\alpha$ и $m\beta$, которую нельзя включить в операторы $H_{n\alpha}$. При такой трактовке собственные значения ε_f операторов $H_{n\alpha}$ и некоторые комбинации матричных элементов операторов $V_{n\alpha, m\beta}$, которые следовало бы вычислять с помощью собственных функций $\varphi_{n\alpha}^f$ операторов $H_{n\alpha}$, можно рассматривать как феноменологические параметры теории.

Если все молекулы кристалла одинаковы, то волновая функция основного состояния кристалла в нулевом приближении (т. е. без учета $V_{n\alpha, m\beta}$) имеет вид

$$\Psi^0 = \prod_{n\alpha} \varphi_{n\alpha}^0. \quad (3,3)$$

Энергия этого состояния в первом приближении равна

$$\varepsilon_0 = N\varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum' \int |\varphi_{n\alpha}^0|^2 V_{n\alpha, m\beta} |\varphi_{m\beta}^0|^2 d\tau.$$

Состояния кристалла, в которых возбуждена только одна молекула $n\alpha$, изображаются в нулевом приближении волновой функцией

$$\Psi_{n\alpha}^f = \varphi_{n\alpha}^f \prod_{m, \beta} \varphi_{m\beta}^0, \quad m, \beta \neq n, \alpha. \quad (3,4)$$

Удобнее вместо системы функций (3,4) рассмотреть другую систему ортонормированных функций,

$$\Psi_{n\alpha}^f(\mathbf{k}) = N^{-1/2} \sum_n \varphi_{n\alpha}^f \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}), \quad (3,5)$$

где волновой вектор определен равенствами (2,7).

Возбужденные состояния кристалла определяются оператором энергии

$$\Delta H = H - \varepsilon_0,$$

где H дается выражением (3,2). Оператор ΔH в представлении волновых функций (3,5) имеет вид матрицы с матричными элементами

$$L_{\alpha\beta}^f(\mathbf{k}) \equiv \langle \alpha | \Delta H | \beta \rangle = (\Delta\varepsilon_f + D_f) \delta_{\alpha\beta} + L_{\alpha\beta}^f(\mathbf{k}), \quad (3,6)$$

где

$$D_f = \sum_{n, \alpha} \left\{ \int |\varphi_{m\beta}^f|^2 V_{n\alpha, m\beta} |\varphi_{n\alpha}^0|^2 d\tau - \int |\varphi_{m\beta}^0|^2 V_{n\alpha, m\beta} |\varphi_{n\alpha}^f|^2 d\tau \right\}, \quad (3,6a)$$

$$L_{\alpha\beta}^f(\mathbf{k}) = \sum_n M_{0\beta, n\alpha}^f \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}). \quad (3,7)$$

В формуле (3,7)

$$M_{0\beta, n\alpha}^f = \int \varphi_{n\alpha}^{*0} \varphi_{0\beta}^{*f} V_{n\alpha, 0\beta} \varphi_{0\beta}^0 \varphi_{n\alpha}^f d\tau \quad (3,8)$$

— матричные элементы передачи возбуждения f с молекулы $n\alpha$ на молекулу $m\beta$. Эти элементы действительны и симметричны относительно индексов $n\alpha$ и 0β .

Матричные элементы (3,7) образуют эрмитовую матрицу. Если учесть, что матричные элементы (3,8) действительны и симметричны, то из (3,7) следует

$$L_{\alpha\beta}^f(\mathbf{k}) = L_{\beta\alpha}^{*f}(\mathbf{k}) = L_{\alpha\beta}^f(-\mathbf{k}).$$

Эрмитовую матрицу, образованную из матричных элементов (3,7), будем называть *матрицей резонансного взаимодействия*.

Собственные значения оператора ΔH с матричными элементами (3,6) определяют энергию экситонных состояний в кристалле. Для отыскания этих собственных значений надо перейти от базисных функций (3,5) к новым базисным функциям $\Phi_{\alpha}^f(\mathbf{k})$, относительно которых оператор ΔH является диагональным. Такой переход осуществляется с помощью унитарного преобразования

$$\Psi_{\alpha}^f(\mathbf{k}) = \sum_{\mu=1}^{\sigma} u_{\alpha\mu} \Phi_{\mu}^f(\mathbf{k}), \quad (3,9)$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\sigma} u_{\alpha\mu}^* u_{\alpha\nu} = \delta_{\mu\nu}. \quad (3,9a)$$

В общем случае коэффициенты унитарного преобразования (3,9)

являются комплексными функциями волнового вектора. Они определяются из равенств

$$\sum_{\alpha, \beta} u_{\alpha\nu}^* \mathcal{L}_{\alpha\beta}^f(\mathbf{k}) u_{\beta\mu} = E_{\mu}^f(\mathbf{k}) \delta_{\nu\mu},$$

или эквивалентных им равенств

$$\sum_{\beta=1}^{\sigma} \mathcal{L}_{\alpha\beta}^f(\mathbf{k}) u_{\beta\mu} = E_{\mu}^f(\mathbf{k}) u_{\alpha\mu}.$$

Таким образом, σ коэффициентов $u_{\alpha\mu}$ при фиксированном μ образуют собственные функции матричного эрмитового оператора $\mathcal{L}_{\alpha\beta}$ для собственного значения $E_{\mu}^f(\mathbf{k})$. Для определения этих собственных значений и собственных функций надо решить систему однородных уравнений

$$\sum_{\beta=1}^{\sigma} \mathcal{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) u_{\beta} = E^f(\mathbf{k}) u_{\alpha}. \quad (3,10)$$

Условие нетривиальной разрешимости этой системы сводится к уравнению степени σ относительно $E^f(\mathbf{k})$. Вследствие эрмитовости $\mathcal{L}_{\alpha\beta}$ все корни этого уравнения $E_{\mu}^f(\mathbf{k})$, $\mu = 1, 2, \dots, \sigma$, являются действительными функциями \mathbf{k} . Следовательно, каждому возбужденному состоянию молекулы в кристалле будет соответствовать σ полос квазинепрерывных возбужденных состояний кристалла. Полосе $E_{\mu}^f(\mathbf{k})$ соответствует согласно (3,9) волновая функция

$$\Phi_{\mu}^f(\mathbf{k}) = \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}^f(\mathbf{k}) u_{\alpha\mu}^*. \quad (3,11)$$

При $\mathbf{k} \neq 0$ матричные элементы (3,7) являются, вообще говоря, комплексными функциями волнового вектора. В кристаллах с центром симметрии часто удобно рассматривать действительные симметричные относительно индексов α и β матричные элементы $\tilde{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$, которые вводятся унитарным преобразованием

$$\tilde{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = L_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) e^{ik(\rho_{\alpha} - \rho_{\beta})} = \sum_n M_{0\beta, n\alpha}^f e^{ikr_n}, \quad (3,12)$$

где

$$\mathbf{r}_n = \mathbf{n} + \rho_{\alpha} - \rho_{\beta}$$

— радиус-вектор, проведенный из молекулы 0β к молекуле $n\alpha$. Одновременно с унитарным преобразованием (3,12) надо

провести преобразование функций

$$\tilde{u}_{\alpha} = u_{\alpha} \exp(ik\rho_{\alpha}). \quad (3,13)$$

Тогда система уравнений (3,10) преобразуется к виду

$$\sum_{\beta=1}^{\sigma} \{(\Delta\varepsilon_f + D_f) \delta_{\alpha\beta} + \tilde{L}_{\alpha\beta}^f(\mathbf{k})\} \tilde{u}_{\beta} = E^f(\mathbf{k}) \tilde{u}_{\alpha}, \quad (3,14)$$

где

$$\tilde{L}_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) = L_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}).$$

Решения $\tilde{u}_{\alpha}(\mathbf{k})$ уравнений (3,14) будут действительными функциями \mathbf{k} . При этом волновые функции экситонных состояний (3,11) записываются в виде

$$\Phi_{\mu}(\mathbf{k}) = \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}^f(\mathbf{k}) \tilde{u}_{\alpha\mu} \exp(-ik\rho_{\alpha}). \quad (3,15)$$

В качестве иллюстрации приведенных выше соотношений рассмотрим моноклинные кристаллы типа антрацена, нафталина и др., которые имеют центр симметрии и содержат по две одинаковые молекулы в элементарной ячейке. Матричные элементы (3,6) оператора возбужденных состояний кристалла после унитарного преобразования (3,12) образуют квадратную матрицу второго порядка

$$\begin{pmatrix} \Delta\varepsilon_f + D_f + \tilde{L}_{11}(\mathbf{k}), & \tilde{L}_{12}(\mathbf{k}) \\ \tilde{L}_{12}(\mathbf{k}), & \Delta\varepsilon_f + D_f + \tilde{L}_{22}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (3,16)$$

Как будет показано в § 5, для направлений волнового вектора, перпендикулярных или параллельных плоскости симметрии кристалла, имеется равенство

$$\tilde{L}_{11}(\mathbf{k}) = \tilde{L}_{22}(\mathbf{k}).$$

В этом случае диагонализация матрицы (3,16) оператора энергии возбужденных состояний кристалла осуществляется матрицей преобразования, не зависящей от вектора \mathbf{k} :

$$(\tilde{u}_{\alpha\mu}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1, & 1 \\ 1, & -1 \end{pmatrix}. \quad (3,17)$$

При этом согласно (3,14) и (3,15) молекулярному возбуждению $\Delta\varepsilon_f$ в кристалле соответствуют две полосы возбужденных состояний:

1) Экситонная полоса

$$E_1^f(\mathbf{k}) = \Delta\varepsilon_f + D_f + \tilde{L}_{11}(\mathbf{k}) + \tilde{L}_{12}(\mathbf{k}) \quad (3,18)$$

с волновыми функциями (с точностью до общего фазового множителя)

$$\Phi_1^i(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_1^i(\mathbf{k}) + \psi_2^i(\mathbf{k}) e^{i\varphi(\mathbf{k})} \}, \quad (3,18a)$$

где

$$\exp \{ i\varphi(\mathbf{k}) \} = \exp \{ ik(\rho_1 - \rho_2) \} = \frac{L_{12}(\mathbf{k})}{|L_{12}(\mathbf{k})|}. \quad (3,19)$$

2) Экситонная полоса

$$E_2^i(\mathbf{k}) = \Delta \varepsilon_f + D_f + \tilde{L}_{11}(\mathbf{k}) - \tilde{L}_{12}(\mathbf{k}) \quad (3,20)$$

волновыми функциями

$$\Phi_2^i(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_1^i(\mathbf{k}) - \psi_2^i(\mathbf{k}) e^{i\varphi(\mathbf{k})} \}. \quad (3,20a)$$

В общем случае (см. § 5) матричные элементы \tilde{L}_{11} и \tilde{L}_{12} не являются аналитическими функциями \mathbf{k} в области $\mathbf{k} \approx 0$ и их нельзя разложить в ряд в окрестности этой точки. Однако при фиксированном направлении \mathbf{k} такое разложение провести можно. Пусть s — единичный вектор, определяющий одно из направлений, для которого справедливы (3,18) и (3,20). Тогда $\mathbf{k} = sk$, и в области малых k можно написать

$$E_1(sk) = E_1(s) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_1^*(s)}, \quad E_2(sk) = E_2(s) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_2^*(s)},$$

где $m_1^*(s)$ и $m_2^*(s)$ — эффективные массы экситонных состояний в направлении s , определяемые равенствами

$$[m_1^*(s)]^{-1} = \hbar^{-2} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial k^2} [\tilde{L}_{11}(sk) + \tilde{L}_{12}(sk)] \right\}_{k=0},$$

$$[m_2^*(s)]^{-1} = \hbar^{-2} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial k^2} [\tilde{L}_{11}(sk) - \tilde{L}_{12}(sk)] \right\}_{k=0}.$$

Вообще говоря, значение эффективной массы экситона зависит от направления его движения и от номера экситонной зоны. Если выполняется неравенство

$$\left| \left\{ \frac{\partial^2}{\partial k^2} \tilde{L}_{11}(sk) \right\}_{k=0} \right| < \left| \left\{ \frac{\partial^2}{\partial k^2} \tilde{L}_{12}(sk) \right\}_{k=0} \right|,$$

то эффективные массы экситонов в обеих зонах в области значений $k \approx 0$ имеют противоположные знаки. Если выполняется обратное неравенство, то обе эффективные массы имеют одинаковый знак.

Если элементарная ячейка кристалла содержит две неодинаковые молекулы или направление волнового вектора не перпен-

дикулярно плоскости симметрии или не лежит в этой плоскости, то $\tilde{L}_{11}(\mathbf{k})$ может не равняться $\tilde{L}_{22}(\mathbf{k})$ и система уравнений (3,14) преобразуется к виду

$$\sum_{\beta=1}^2 \tilde{\mathcal{L}}_{\alpha\beta}^i(\mathbf{k}) \tilde{u}_\beta = E(\mathbf{k}) \tilde{u}_\alpha, \quad (3,21)$$

где

$$\tilde{\mathcal{L}}_{\alpha\beta}^i(\mathbf{k}) \equiv (\Delta \varepsilon_f + D_f) \delta_{\alpha\beta} + \tilde{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}).$$

Решая систему уравнений (3,21), находим энергии экситонных состояний

$$E_\mu(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \{ \mathcal{L}_{11}(\mathbf{k}) + \mathcal{L}_{22}(\mathbf{k}) - (-1)^\mu [(\mathcal{L}_{11} - \mathcal{L}_{22})^2 + 4\tilde{L}_{12}^2]^{1/2} \} \quad (3,22)$$

и матрицу преобразования

$$(\tilde{u}_{\alpha\mu}) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\gamma}{2} & \sin \frac{\gamma}{2} \\ \sin \frac{\gamma}{2} & -\cos \frac{\gamma}{2} \end{pmatrix}, \quad (3,23)$$

где $\alpha, \mu = 1, 2$ и угол γ определяется уравнением

$$\operatorname{tg} \gamma = 2\tilde{L}_{12}(\mathbf{k}) [\mathcal{L}_{11}(\mathbf{k}) - \mathcal{L}_{22}(\mathbf{k})]^{-1}.$$

Согласно (3,15), волновые функции экситонных состояний, соответствующих энергиям (3,22), имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \Phi_1(\mathbf{k}) &= \psi_1(\mathbf{k}) \cos \frac{\gamma}{2} + \psi_2(\mathbf{k}) e^{i\varphi(\mathbf{k})} \sin \frac{\gamma}{2}, \\ \Phi_2(\mathbf{k}) &= \psi_1(\mathbf{k}) \sin \frac{\gamma}{2} - \psi_2(\mathbf{k}) e^{i\varphi(\mathbf{k})} \cos \frac{\gamma}{2}, \end{aligned} \right\} \quad (3,24)$$

где значение $\varphi(\mathbf{k})$ определено равенством (3,19).

Если выполняется неравенство $|\mathcal{L}_{11} - \mathcal{L}_{22}| \ll |\tilde{L}_{12}|$, то значение $\gamma \approx \pi/2$ и волновые функции (3,24) и энергии возбуждения (3,22) мало отличаются от соответствующих величин, определяемых выражениями (3,18) и (3,20). Если же выполняется неравенство

$$|\mathcal{L}_{11} - \mathcal{L}_{22}| \gg |\tilde{L}_{12}|,$$

то значение $\gamma \approx 0$ и возбужденные состояния кристалла определяются выражениями

$$E_1(\mathbf{k}) = \Delta \varepsilon_1 + D_1 + L_{11}(\mathbf{k}) + \frac{\tilde{L}_{12}^2(\mathbf{k})}{|\mathcal{L}_{11} - \mathcal{L}_{22}|},$$

$$E_2(\mathbf{k}) = \Delta \varepsilon_2 + D_2 + L_{22}(\mathbf{k}) - \frac{\tilde{L}_{12}^2(\mathbf{k})}{|\mathcal{L}_{11} - \mathcal{L}_{22}|}$$

и соответствуют функциям

$$\Phi_1(\mathbf{k}) \approx \psi_1(\mathbf{k}), \quad \Phi_2(\mathbf{k}) = \psi_2(\mathbf{k}).$$

В этом случае молекулы сорта (или ориентации) 1 участвуют в образовании возбужденных состояний кристалла практически независимо от молекул сорта (или ориентации) 2.

Итак, одному невырожденному возбужденному состоянию свободной молекулы в кристаллах, содержащих по две одинаковые молекулы в каждой элементарной ячейке, соответствует не одна, а две полосы возбужденных состояний. Такое расщепление впервые было рассмотрено автором [7,8,33,33], и обычно его называют (см. [14,37-41]) Davydov splitting, чтобы отличить это расщепление от исследованного Бете [42] расщепления вырожденных энергетических уровней атомов и молекул в кристаллах под действием внутренних электрических полей кристалла, снимающих вырождение, которое обычно называют Bethe splitting.

В частном случае, когда энергия экситонных состояний кристалла определяется выражениями (3,18) и (3,20), абсолютная величина расщепления при фиксированном значении волнового вектора равна

$$|\Delta E(\mathbf{k})| = 2|\tilde{L}_{12}(\mathbf{k})|. \quad (3,25)$$

Если в элементарной ячейке кристалла содержится σ одинаковых молекул, то энергия возбуждения кристалла распадается на σ полос возбужденных состояний, энергии которых и волновые функции (3,14) определяются при решении системы σ однородных уравнений (3,10) для каждого значения волнового вектора \mathbf{k} . В общем случае такие вычисления сложны. Однако они значительно упрощаются в частных случаях. Например, в кристаллах, обладающих центром симметрии и состоящих из одинаковых молекул, систему уравнений (3,10) можно заменить системой уравнений (3,14), содержащих только вещественные симметричные матричные элементы $\tilde{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$. В этом случае решения (3,14) выражаются через вещественные матрицы $(\tilde{u}_{\alpha\mu})$. Для направлений волновых векторов, перпендикулярных плоскости симметрии кристалла или лежащих в этой плоскости, все диагональные матричные элементы $L_{\alpha\alpha}(\mathbf{k})$ равны друг другу. В этих случаях все матричные элементы унитарной матрицы $(\tilde{u}_{\alpha\mu})$ не зависят от \mathbf{k} и имеют одинаковые абсолютные значения, что вместе с условием унитарности приводит к системе уравнений

$$\sum_{\alpha} \tilde{u}_{\alpha\mu} \tilde{u}_{\alpha\nu} = \delta_{\mu\nu}, \quad \tilde{u}_{\alpha\mu}^2 = \text{const},$$

которые однозначно определяют все значения $\tilde{u}_{\alpha\mu}$. Например, для кристаллов с четырьмя одинаковыми молекулами в элементарной ячейке

$$(\tilde{u}_{\alpha\mu}) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \end{pmatrix}.$$

§ 4. Экситонные состояния и диэлектрическая проницаемость

Экситонные состояния в кристаллах проявляются при поглощении света кристаллом и при некоторых других способах возбуждения кристаллов. Под влиянием монохроматической световой волны в кристалле возникает переменная удельная поляризация \mathbf{P} (или переменная плотность тока $\mathbf{j} = \partial\mathbf{P}/\partial t$), пропорциональная напряженности электрического поля световой волны. Коэффициент пропорциональности зависит от диэлектрической проницаемости кристалла (см. гл. I, §§ 2 и 3), которая в свою очередь определяется спектром и свойствами возбужденных состояний кристалла. Рассмотрим вклад в диэлектрическую проницаемость, вносимый экситонными состояниями. Для этого надо исследовать, как меняются состояния кристалла под действием поля внешней световой волны частоты ω . Будем предполагать, что частота ω соответствует области прозрачности кристалла. В этом случае можно не учитывать взаимодействие экситонов с фононами, которое является причиной поглощения света кристаллом (см. гл. IV).

Если не учитывать взаимодействие экситонов с фононами, то электронное состояние кристалла будет описываться оператором (3,2), не учитывающим движение молекул кристалла. Обозначим этот оператор H_{ex} . Допустим, что мы знаем собственные значения $\hbar\omega_l$ и собственные функции оператора H_{ex} . Поле световой волны частоты ω и волнового вектора \mathbf{Q} определяется поперечным векторным потенциалом

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}(\mathbf{Q}) \exp\{i(\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t)\} + \text{компл. сопр.}, \quad (4,1)$$

где

$$\text{div } \mathbf{A} = 0, \quad \mathbf{A}(\mathbf{Q}) = \frac{c}{i\omega} \mathbf{E}^{\perp}(\mathbf{Q}); \quad (4,2)$$

c — скорость света; $\mathbf{E}^{\perp}(\mathbf{Q})$ — поперечная часть напряженности электрического длинноволнового поля световой волны, которое рассматривается как внешнее (возмущающее) поле. Все остальное электромагнитное поле (включая полное кулоновское) в

кристалле характеризует взаимодействие между электронами и ядрами атомов кристалла. Предполагается, что оно учитывается в операторе H_{ex} .

Оператор взаимодействия световой волны с кристаллом можно записать в виде

$$H_{int} = -\frac{1}{c} \mathbf{A}(\mathbf{Q}) \mathbf{J}_{\perp}(\mathbf{Q}) e^{-i\omega t} + \text{эрм. сопр.}, \quad (4,3)$$

где

$$\mathbf{J}_{\perp}(\mathbf{Q}) \equiv \frac{e}{m} \sum_{n,j} \mathbf{p}_{nj}^{\perp} \exp\{i\mathbf{Q}(\mathbf{n} + \mathbf{x}_{nj})\}; \quad (4,4)$$

e , m — заряд и масса электрона; \mathbf{x}_{nj} — проведенный из узла \mathbf{n} решетки радиус-вектор j -го электрона, входящего в состав молекулы n -й элементарной ячейки; \mathbf{p}_{nj}^{\perp} — поперечная составляющая оператора импульса того же электрона. Будем предполагать, что оператор взаимодействия (4,3) адиабатически включается в бесконечном прошлом. Для этого достаточно положить, что частота ω в (4,3) содержит малую положительную мнимую часть $i\eta$. Во всех конечных результатах следует переходить к пределу $\eta \rightarrow +0$.

Пусть в момент времени $t = -\infty$ кристалл находился в состоянии Φ_0 . Тогда к моменту t под влиянием оператора возмущения (4,3) кристалл адиабатически перейдет в состояние, которое в первом порядке теории возмущений описывается функцией

$$|t\rangle = \{\Phi_0 + \varphi e^{-i\omega t} + \chi e^{i\omega^* t}\} e^{-i\omega t}, \quad (4,5)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \varphi &= -\frac{1}{c} [\hbar(\omega_0 + \omega) - H_{ex}]^{-1} \mathbf{A}(\mathbf{Q}) \mathbf{J}_{\perp}(\mathbf{Q}) \Phi_0, \\ \chi &= -\frac{1}{c} [\hbar(\omega_0 - \omega^*) - H_{ex}]^{-1} \mathbf{A}^+(\mathbf{Q}) \mathbf{J}_{\perp}^+(\mathbf{Q}) \Phi_0. \end{aligned} \right\} \quad (4,6)$$

Для вычисления плотности тока в состоянии, изображаемом функцией (4,5), рассмотрим оператор плотности тока $\hat{\mathbf{j}}_{\perp}$. В присутствии поля, определяемого поперечным потенциалом \mathbf{A} , можно написать

$$\hat{\mathbf{j}}_{\perp}(\mathbf{r}) = \frac{e}{m} \sum_{n,j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{n} - \mathbf{x}_{nj}) [\mathbf{p}_{nj}^{\perp} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{n} + \mathbf{x}_{nj}; t)].$$

Используя представление дельта-функции

$$\delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}),$$

где V — объем кристалла, \mathbf{k} — волновой вектор (2,7), преобразуем $\hat{\mathbf{j}}_{\perp}(\mathbf{r})$ к виду

$$\hat{\mathbf{j}}_{\perp}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \mathbf{J}_{\perp}(-\mathbf{k}) - \frac{e^2 n_e}{mc} \{\mathbf{A}(\mathbf{Q}) e^{i(\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t)} + \text{эрм. сопр.}\},$$

здесь n_e — число электронов в единице объема кристалла; оператор $\mathbf{J}_{\perp}(\mathbf{k})$ определен равенством (4,4).

В линейном приближении среднее значение плотности тока в состоянии (4,5) равно

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{\perp}(\mathbf{r}, t) &\equiv \langle t | \hat{\mathbf{j}}_{\perp}(\mathbf{r}) | t \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \langle t | \hat{\mathbf{j}}_{\perp}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | t \rangle - \\ &= \frac{e^2 n_e}{mc} \{\mathbf{A}(\mathbf{Q}) \exp[i(\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t)] + \text{эрм. сопр.}\}, \end{aligned} \quad (4,7)$$

где

$$\begin{aligned} \langle t | \hat{\mathbf{j}}_{\perp}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | t \rangle &= \frac{1}{cV} \sum_l \left[\frac{\langle \Phi_0 | \mathbf{J}_{\perp}(-\mathbf{k}) | \Phi_l \rangle \langle \Phi_l | \mathbf{A}(\mathbf{Q}) \mathbf{J}_{\perp}(\mathbf{Q}) | \Phi_0 \rangle}{\hbar(\omega_l - \omega)} + \right. \\ &\left. + \frac{\langle \Phi_0 | \mathbf{A}(\mathbf{Q}) \mathbf{J}_{\perp}(\mathbf{Q}) | \Phi_l \rangle \langle \Phi_l | \mathbf{J}_{\perp}(-\mathbf{k}) | \Phi_0 \rangle}{\hbar(\omega_l + \omega)} \right] e^{-i\omega t + i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \text{эрм. сопр.} \quad (4,8) \end{aligned}$$

$\omega_l = \omega_l - \omega_0$; знак штрих у суммы указывает, что суммирование выполняется по всем состояниям l , не совпадающим с основным электронным состоянием 0.

Применим полученное выражение (4,7) для случая экситонных состояний кристалла, содержащего σ одинаковых молекул в элементарной ячейке. В нашем приближении (жесткое закрепление молекул в решетке) возбужденные состояния характеризуются набором трех величин: f , μ , \mathbf{k} , из которых f указывает соответствующее молекулярное возбуждение, μ — номер экситонной зоны и \mathbf{k} — волновой вектор экситонного состояния. Волновые функции экситонных состояний, соответствующих энергии возбуждения $\epsilon_{\mu\mathbf{k}}$

$$\hbar\epsilon_{\mu\mathbf{k}} = \epsilon_{\mu}^f(\mathbf{k}), \quad (4,9)$$

согласно формулам (3,5) и (3,14) имеют вид

$$\Phi_{f\mu}^{\mathbf{k}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{V^{\frac{1}{2}} N} \sum_{n,\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} \Psi_{n\alpha}^f u_{\mu\alpha}^*(\mathbf{k}). \quad (4,10)$$

В дипольном приближении (см. [43], § 78, стр. 333)

$$\langle \Psi_{n\alpha}^f | e^{i\mathbf{Q}\mathbf{x}_{n\alpha}} \frac{e}{m} \mathbf{p}_{n\alpha}^{\perp} | \Psi_{n\alpha}^0 \rangle = i\Omega_f \mathbf{d}_{f\alpha}. \quad (4,11)$$

где $x_{n\alpha}^{\perp}$ и $\mathbf{p}_{n\alpha}^{\perp}$ — суммарные поперечные к вектору \mathbf{k} составляющие радиуса-вектора и оператора импульса всех электронов

молекулы α ; Ω_f — частота внутримолекулярного перехода $0 \rightarrow f$;

$$d_{f\alpha}^{\perp} \equiv \langle \Psi_{f\alpha}^{\perp} | e \mathbf{x}_{f\alpha}^{\perp} | \Psi_{0\alpha}^0 \rangle \quad (4,12)$$

— поперечная к вектору \mathbf{k} составляющая электрического дипольного момента перехода $0 \rightarrow f$ в молекуле α , поэтому, подставляя значения (4,9) и (4,10) в выражение (4,8), получим

$$\langle t | \mathbf{j}_k(\mathbf{r}) | t \rangle = \frac{1}{cv} \sum_{f, \mu} \left[\left\{ \frac{p_{f\mu}^{*\perp} (A(Q) p_{f\mu}^{\perp})}{E_{\mu}^f(k) - \hbar\omega} e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{Q} + 2\mu\mathbf{b}\nu) + \frac{(A(Q) p_{f\mu}^{*\perp}) p_{f\mu}^{\perp}}{E_{\mu}^f(k) + \hbar\omega} e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{Q} + 2\mu\mathbf{b}\nu) \right\} \Omega_f^2 e^{-i\omega t} + \text{эрм. сопр.} \right], \quad (4,13)$$

где v — объем элементарной ячейки кристалла,

$$p_{f\mu}^{\perp} \equiv \sum_{\alpha} d_{f\alpha}^{\perp} u_{\alpha\mu}^*(\mathbf{k}) \quad (4,14)$$

— поперечная составляющая дипольного электрического момента элементарной ячейки кристалла, возникающая при переходе кристалла из основного состояния в экситонное состояние μ, \mathbf{k} , соответствующее внутримолекулярному возбуждению f ; \mathbf{b} — вектор обратной решетки; $\nu = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Из (4,13) следует, что экситоны возбуждаются монохроматической электромагнитной волной (4,4) только при одновременном выполнении следующих трех условий:

а) Когда скалярное произведение поперечной к вектору \mathbf{Q} составляющей вектора дипольного электрического момента (4,14) одной элементарной ячейки и вектора $A(\mathbf{Q})$ отлично от нуля (условие поляризации).

б) Когда выполняется закон сохранения квазиимпульса: $\mathbf{k} = \mathbf{Q}$. Для видимого и ультрафиолетового света $Qa_i \ll 1$. Значения $\mathbf{k} = \mathbf{Q} \pm 2\mu\mathbf{b}\nu$ при $\nu \neq 0$ соответствуют коротковолновым полям. При исследовании оптических свойств кристаллов в видимой и ультрафиолетовой частях спектра в выражении (4,13) следует учитывать только значения $\nu = 0$, так как вклад коротковолновых полей весьма мал (см. § 7 гл. IV).

в) Когда выполняется закон сохранения энергии

$$E_{\mu}^f(Q) = \hbar\omega.$$

Дипольный электрический момент и его поперечная составляющая (4,14) квантового перехода в одной элементарной ячейке легко вычисляются, если известны коэффициенты $u_{\alpha\mu}$ и направления дипольных моментов $d_{f\alpha}$ молекул, входящих в состав элементарной ячейки. Например, в кристалле антрацена, принадлежащем к моноклинной сингонии [44], с двумя молекулами в

элементарной ячейке, вектор решетки определяется выражением

$$\mathbf{n} = a n_1 + b n_2 + c n_3, \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$i = 1, 2, 3$; $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ — три базисных вектора основной решетки, из которых \mathbf{b} совпадает с моноклинной осью кристалла; $\mathbf{a}\mathbf{b} = \mathbf{b}\mathbf{c} = 0$; $\mathbf{a}\mathbf{c} = ac \cos 125^\circ$. Центры масс молекул в кристалле определяются вектором

$$\mathbf{n} + \rho_{\alpha}, \quad \alpha = 1, 2, \quad (4,15)$$

где

$$\rho_{\alpha} = \begin{cases} 0, & \text{если } \alpha = 1; \\ \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b}), & \text{если } \alpha = 2. \end{cases}$$

В этом случае согласно формулам (3,13) и (3,17) матрица преобразования имеет вид

$$u_{\alpha\mu} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & \exp\left[-\frac{i\mathbf{k}}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})\right] \\ 1 & -\exp\left[-\frac{i\mathbf{k}}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})\right] \end{pmatrix}.$$

Поэтому переходам в экситонные состояния (3,18) и (3,20) соответствуют дипольные моменты

$$\left. \begin{aligned} p_{f1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(d_{f1} + d_{f2} \exp\left\{ik \frac{\mathbf{a} + \mathbf{b}}{2}\right\} \right) \text{ в полосе } E_1^f(\mathbf{k}), \\ p_{f2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(d_{f1} - d_{f2} \exp\left\{ik \frac{\mathbf{a} + \mathbf{b}}{2}\right\} \right) \text{ в полосе } E_2^f(\mathbf{k}). \end{aligned} \right\} \quad (4,15a)$$

При фиксированном значении \mathbf{k} скалярное произведение этих векторов равно

$$(p_{f1} p_{f2}) = 2(d_{f1} d_{f2}) \sin\left[\frac{\mathbf{k}}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})\right]. \quad (4,16)$$

Для всех направлений вектора \mathbf{k} , перпендикулярных вектору $\mathbf{a} + \mathbf{b}$, в частности перпендикулярных плоскости спайности \mathbf{ab} кристалла, дипольные моменты переходов в две зоны $[E_1^f(\mathbf{k})$ и $E_2^f(\mathbf{k})]$ взаимно ортогональны. Эта ортогональность приближенно выполняется и для всех \mathbf{k} , удовлетворяющих неравенству $\mathbf{k}(\mathbf{a} + \mathbf{b}) \ll 1$, в частности при $\mathbf{k} = \mathbf{Q}$.

Итак, возбуждения, соответствующие разным полосам экситонных состояний, хотя и относятся к одному энергетическому невырожденному состоянию в свободной молекуле, имеют не только разную энергию, но и разную поляризацию. Поляризация характеризуется свойствами симметрии кристалла и подчер-

квивает коллективный характер экситонных состояний, обусловленный взаимодействиями между молекулами. Если бы молекулярный кристалл являлся простой совокупностью ориентированных анизотропных молекул (модель ориентированного газа), то указанная выше поляризация отсутствовала бы.

На рис. 1 приведена схематическая иллюстрация этого утверждения. Слева рассмотрен случай, соответствующий модели ориентированного газа.

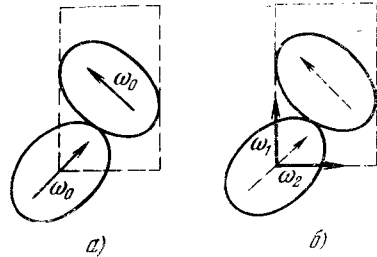


Рис. 1. Схема дипольных переходов в молекулярном кристалле: а) для модели ориентированного газа; б) при учете экситонных состояний.

сплошная стрелка) образуется путем сложения дипольных моментов переходов в молекулах (пунктирные стрелки). Частота ω_2 соответствует коллективному возбуждению, при котором дипольный момент элементарной ячейки кристалла равен разности дипольных моментов переходов в молекулах. Следовательно, частоты ω_1 и ω_2 будут проявляться в разных компонентах поляризованного света.

Перейдем теперь к вычислению оптических свойств кристалла. Подставляя матричный элемент (4,13) в выражение (4,7) и учитывая равенство (4,2), находим

$$\langle t | \hat{j}_{\perp}(\mathbf{r}) | t \rangle = \frac{\partial \mathbf{P}^{\perp}}{\partial t} = -i\omega\beta \mathbf{E}^{\perp}(\mathbf{Q}) e^{i(\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t)} + \text{эрм. сопр.}, \quad (4,17)$$

где

$$\mathbf{P}^{\perp} = \mathbf{P}^{\perp}(\mathbf{Q}) \exp\{i[\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t]\} + \text{эрм. сопр.};$$

$$\mathbf{P}^{\perp}(\mathbf{Q}) = \beta \mathbf{E}^{\perp}(\mathbf{Q}) \quad (4,18)$$

— вектор удельной электрической поляризации кристалла; β — тензор, компоненты которого определяются равенствами

$$\beta_{xy} = -\frac{e^2 n_e}{m\omega^2} \delta_{xy} + \frac{1}{v} \sum_{i, \mu} \frac{\Omega_i^2}{\omega^2} \left\{ \frac{P_{i\mu}^{*1x} P_{i\mu}^{1y}}{E_{i\mu}^1(\mathbf{Q}) - \hbar\omega} + \frac{P_{i\mu}^{1x} P_{i\mu}^{*1y}}{E_{i\mu}^1(\mathbf{Q}) + \hbar\omega} \right\}. \quad (4,19)$$

Полученное выражение справедливо только в области частот вне полюсов, т. е. при $\omega \neq \hbar^{-1} E_{\mu}^1(\mathbf{Q})$.

Из условия поперечности

$$\mathbf{s} \cdot \mathbf{D}(\mathbf{Q}) = 0, \quad \mathbf{s} = \frac{\mathbf{Q}}{Q}$$

вектора индукции

$$\mathbf{D}(\mathbf{Q}) = \mathbf{E}(\mathbf{Q}) + 4\pi \mathbf{P}(\mathbf{Q}) \quad (4,20)$$

следует, что продольные составляющие электрического поля и удельного электрического дипольного момента связаны равенством

$$E^{\parallel}(\mathbf{Q}) = -4\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{Q}). \quad (4,21)$$

Из равенств (4,20) и (4,21) находим

$$\mathbf{D}(\mathbf{Q}) = \mathbf{E}^{\perp}(\mathbf{Q}) + 4\pi \mathbf{P}^{\perp}(\mathbf{Q}). \quad (4,22)$$

Теперь, используя равенства (4,18), получаем связь вектора индукции с поперечным электромагнитным полем

$$\mathbf{D}(\mathbf{Q}) = (1 + 4\pi\beta) \mathbf{E}^{\perp}(\mathbf{Q}). \quad (4,23)$$

Наконец, сравнение равенств (4,23) и (I; 3,1) позволяет написать

$$\epsilon_{xy}^{\perp}(\mathbf{Q}, \omega) = 1 + 4\pi\beta_{xy}^{\perp} + \gamma \cdot s_x s_y, \quad (4,24)$$

где γ — произвольная постоянная. Следовательно, равенства (4,23) и (I; 3,1) определяют тензор ϵ_{\perp}^{\perp} не однозначно. Выберем постоянную γ так, чтобы выполнялось соотношение (I; 3,1а), тогда

$$\epsilon_{xy}^{\perp} = \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) \eta_{xy} + \frac{4\pi}{c} \sum_{i, \mu} \frac{\Omega_i^2}{\omega^2} \left\{ \frac{P_{i\mu}^{1x}(\mathbf{Q}) P_{i\mu}^{1y}(\mathbf{Q})}{E_{i\mu}^1(\mathbf{Q}) - \hbar\omega} + \frac{P_{i\mu}^{1x}(\mathbf{Q}) P_{i\mu}^{1y}(\mathbf{Q})}{E_{i\mu}^1(\mathbf{Q}) + \hbar\omega} \right\}, \quad (4,25)$$

где $\omega_p^2 = 4\pi e^2/mv$ — квадрат плазменной частоты, η — тензор «поперечного» проектирования, компоненты которого определены соотношением

$$\eta_{xy} = \delta_{xy} - s_x s_y. \quad (4,26)$$

Легко видеть, что действие тензора η на вектор $\mathbf{E}(\mathbf{Q})$ сводится к выделению его поперечной части

$$\mathbf{E}^{\perp}(\mathbf{Q}) = \eta \mathbf{E}(\mathbf{Q}).$$

В системе координат волнового вектора \mathbf{Q} [когда $\mathbf{s} = (0, 0, 1)$,

см. гл. I, § 3) компоненты тензора поперечного проектирования определяются матрицей

$$(\eta_{xy}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Поэтому в системе координат волнового вектора тензорное равенство (4,26) сводится к двум равенствам между диагональными элементами тензоров

$$\varepsilon_{xx}^{\perp} = 1 + 4\pi\beta_{xx}, \quad \varepsilon_{yy}^{\perp} = 1 + 4\pi\beta_{yy},$$

которые вместе с равенствами (I; 3,5) позволяют выразить показатель преломления и коэффициент поглощения плоских волн через компоненты вспомогательного тензора (4,22):

$$(n_x + i\kappa_x)^2 = 1 + 4\pi\beta_{xx}, \quad (n_y + i\kappa_y)^2 = 1 + 4\pi\beta_{yy}. \quad (4,27)$$

Используя приближенное равенство $E_p^f \approx \hbar\omega_f$, тождество

$$\left\{ \frac{E_p^f}{\hbar\omega \sqrt{(E_p^f)^2 - \hbar^2\omega^2}} \right\}^2 = \{[E_p^f]^2 - \hbar^2\omega^2\}^{-1} + (\hbar\omega)^{-2}$$

и правило сумм

$$\frac{2m}{e^2\hbar} \sum_{p, f} E_p^f(Q) p_{ip}^x p_{fp}^y = \delta_{xy},$$

можно преобразовать выражение (4,25) к более простому виду

$$\varepsilon_{xy}^{\perp} = \eta_{xy} + \sum_{p, f} \frac{8\pi\hbar\omega_f p_{fp}^{+x}(Q) p_{ip}^{+y}(Q)}{v [(E_p^f(Q))^2 - \hbar^2\omega^2]}.$$

§ 5. Вычисление матрицы резонансного взаимодействия

В § 3 было показано, что в экситонных состояниях с волновым вектором \mathbf{k} эффект взаимодействия между молекулами кристалла проявляется через величины D_f и матричные элементы матрицы резонансного взаимодействия $L_{\alpha\beta}^f(\mathbf{k})$, определяемые суммами (3,7). Обычно при вычислении этих величин оператор энергии взаимодействия $V_{n\alpha, m\beta}$ двух молекул, характеризующий кулоновское взаимодействие электронов и ядер обеих молекул, разлагают в ряд по обратным степеням расстояния между центрами молекул. Отдельные члены такого ряда характеризуют мультиполь-мультипольные взаимодействия различных порядков. Если молекулы нейтральны, то первый член ряда в операторе взаимодействия соответствует диполь-дипольному взаимо-

действию. Согласно (3,6а) величина D_f зависит от средних значений электрических мультипольных моментов в основном и возбужденных состояниях взаимодействующих молекул. В молекулах, обладающих центром симметрии, в стационарных состояниях средние значения дипольных моментов (и всех других нечетных моментов) равны нулю, следовательно, вклад в D_f будут давать только члены, начинающиеся квадруполь-квадрупольным взаимодействием. В этом случае энергии взаимодействия между двумя молекулами и их изменения при возбуждении одной из них убывают при возрастании молекулярного расстояния R как R^{-5} . Поэтому при вычислении D_f можно учитывать взаимодействие данной молекулы только с ее ближайшими соседями. К сожалению, волновые функции стационарных состояний молекул в кристалле известны плохо, не известны и квадрупольные моменты соответствующих состояний, поэтому приходится величину D_f рассматривать как некоторый феноменологический параметр, дающий вклад в смещение энергии стационарных состояний кристалла по отношению к энергии соответствующих состояний молекул.

При указанном выше разложении оператора $V_{n\alpha, m\beta}$ матричные элементы матрицы резонансного взаимодействия

$$L_{\alpha\beta}^f(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{n}} M_{\alpha\beta, n\alpha}^f \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}) \quad (5,1)$$

также представляются в виде ряда. Если дипольный электрический момент перехода (4,12) в молекуле, находящейся в кристалле, отличен от нуля, то в этом ряду обычно сохраняют только первый член ряда, соответствующий диполь-дипольному взаимодействию дипольных моментов перехода (4,12). В таком приближении

$$M_{\alpha\beta, n\alpha}^f = \frac{1}{r_n^5} \{(\mathbf{d}_{\alpha f} \mathbf{d}_{\beta f}) \cdot \mathbf{r}_n^2 - 3(\mathbf{d}_{\alpha f} \mathbf{r}_n)(\mathbf{d}_{\beta f} \mathbf{r}_n)\}, \quad (5,2)$$

где

$$\mathbf{r}_n = \mathbf{n} + \rho_{\alpha} - \rho_{\beta}$$

— радиус-вектор, проведенный из молекулы 0β к молекуле $n\alpha$. Здесь и ниже в этом параграфе рассматривается только одно возбужденное состояние молекулы, поэтому индекс f будем опускать.

В частности, для кристаллов с одной молекулой в элементарной ячейке $\mathbf{r}_n = \mathbf{n}$, $\mathbf{d}_{\alpha} = \mathbf{d}$ и матричный элемент (5,2) имеет вид

$$M_{0n} = d^2 |\mathbf{n}|^{-3} (1 - 3\cos^2 \varphi), \quad (5,2a)$$

где φ — угол между векторами \mathbf{d} и \mathbf{n} . При этом матрица резонансного взаимодействия (5,1) сводится к одному элементу

$$L'(\mathbf{k}) = 2 \sum_{\mathbf{n} (\neq 0)} M_{0\mathbf{n}} \cos(\mathbf{k}\mathbf{n}). \quad (5,3)$$

Иногда удобно матричные элементы (5,2) записывать в другой форме. Для этого введем прямоугольную систему координат x, y, z с осью z , направленной вдоль вектора \mathbf{r}_n , и обозначим через $\cos \theta_{0\beta}^x, \dots, \cos \theta_{n\alpha}^z$ косинусы углов между осями x, y, z и электрическими моментами переходов в соответствующих молекулах; тогда

$$M_{0\beta, n\alpha} = |\mathbf{r}_n|^{-3} \mathbf{d}_z^2 \{ \cos \theta_{0\beta}^x \cos \theta_{n\alpha}^x + \cos \theta_{0\beta}^y \cos \theta_{n\alpha}^y - 2 \cos \theta_{0\beta}^z \cos \theta_{n\alpha}^z \}. \quad (5,4)$$

Если все молекулы элементарной ячейки кристалла одинаковы, то величина \mathbf{d}_z^2 не зависит от индекса α и может быть выражена через силу осциллятора F соответствующего перехода в одной молекуле, циклическую частоту перехода Ω , массу электрона m и его заряд e :

$$\mathbf{d}_z^2 = \frac{e^2 \hbar F}{2m\Omega}. \quad (5,5)$$

Из выражения (5,4) непосредственно следует, что матричные элементы действительны, симметричны и в дипольном приближении пропорциональны силе осциллятора молекулярного перехода и геометрическому фактору, зависящему от расстояния между молекулами и их взаимной ориентации.

В молекулярном кристалле молекулы находятся в непосредственном соприкосновении друг с другом. В связи с этим может возникнуть сомнение в закономерности разложения оператора кулоновского взаимодействия $V_{0\beta, n\alpha}$ в ряд по обратным степеням расстояния между центрами молекул. Следует, однако, учесть, что в действительности параметром малости в этом случае является не отношение размеров молекул к их взаимному расстоянию (это отношение близко к единице для соседних молекул), а отношение η длины $l = d_\alpha/e$ дипольного момента перехода (4,12) к межмолекулярному расстоянию R . В табл. 1 приведены соответствующие величины для некоторых типичных электронных переходов в молекулах ароматических соединений.

Из таблицы видно, что даже в случае очень сильных переходов, имеющих в далекой ультрафиолетовой области в антраcene, параметр η является малым и для соседних молекул. Малость отношений η характерна для кристаллов, состоящих из

ароматических молекул, в которых, как это уже отмечалось в § 2, π -электроны, ответственные за первые возбужденные состояния молекул, являются внутренними.

Таблица 1

Частоты и силы осцилляторов внутримолекулярных переходов

Молекула	Частота перехода, см ⁻¹	Сила осциллятора	10 ⁸ R, см	10 ⁸ l, см	$\eta = \frac{l}{R}$
Антрацен	~40 000	2,3	~9	1,3	0,14
Антрацен	~26 000	0,23	~9	1,0	0,11
Нафталин	~32 000	0,001	~7	0,03	0,004

Матричные элементы матрицы резонансного взаимодействия (5,4) образуют эрмитову матрицу для каждого значения волнового вектора. Как уже отмечалось в § 3, в кристаллах с центром

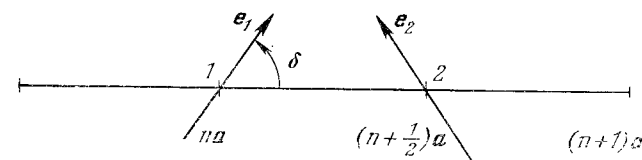


Рис. 2. Схема расположения дипольных моментов кваптовых переходов в одномерном кристалле, содержащем две молекулы в элементарной ячейке.

симметрии удобно вместо матричных элементов (5,4) рассматривать действительные, симметричные относительно индексов α и β матричные элементы

$$\tilde{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{n}} M_{0\beta, n\alpha} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_n). \quad (5,6)$$

Суммирование в равенстве (5,6) при $\alpha \neq \beta$ выполняется по всем векторам решетки, включая и $\mathbf{n} = 0$; при $\alpha = \beta$ суммирование выполняется по всем векторам решетки $\mathbf{n} \neq 0$.

Вычислим матричные элементы (5,6) матрицы резонансного взаимодействия для одномерного кристалла бесконечных размеров, содержащего по две молекулы в элементарной ячейке и обладающего центром симметрии. Центры тяжести молекул n -й

ячейки (рис. 2) расположены в узлах $\mathbf{p}_1 = n\mathbf{a}$; $\mathbf{p}_2 = (n + \frac{1}{2}) \mathbf{a}$; $n = 0, \pm 1, \dots$. Положения электрических дипольных переходов в молекулах определяются единичными векторами \mathbf{e}_1 и \mathbf{e}_2 , при этом

$$a\mathbf{e}_1 = -a\mathbf{e}_2 = a \cos \delta.$$

Используя формулы (5,6), (5,2) и (5,5), получим

$$\tilde{L}_{11} = \sum_n M_{01, n2} e^{i\mathbf{k}a n} = M_1 \sum_{n=1}^{\infty} n^{-3} \cos(\mathbf{k}a n), \quad (5,7)$$

где

$$M_1 = \frac{e^2 \hbar F}{m\omega a^3} (1 - 3 \cos^2 \delta); \quad (5,8)$$

F — сила осциллятора квантового перехода в молекуле.

Недиагональный матричный элемент определяется равенством

$$\tilde{L}_{12} = \sum_n M_{01, n2} e^{i\mathbf{k}a(n+\frac{1}{2})} = M_2 \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)^{-3} \cos\left\{\mathbf{k}a\left(n + \frac{1}{2}\right)\right\}, \quad (5,9)$$

где

$$M_2 = \frac{8e^2 \hbar F}{m\omega a^3} (1 + \cos^2 \delta). \quad (5,10)$$

Волновой вектор в (5,7) и (5,9) направлен вдоль базисного вектора \mathbf{a} кристалла и принимает непрерывные значения, лежащие в интервале

$$-\pi \leq \mathbf{k}a \leq \pi. \quad (5,11)$$

Согласно (3,18), (3,20), (5,7) и (5,9) находим энергии двух экситонных полос, соответствующих одному внутримолекулярному возбуждению:

$$\mathcal{E}_1(\mathbf{k}) \equiv \frac{E_1(\mathbf{k}) - \Delta\varepsilon - D}{M_2} = \chi(\delta) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(\mathbf{k}a n)}{n^3} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\cos[\mathbf{k}a(n + \frac{1}{2})]}{(2n+1)^3}, \quad (5,12a)$$

$$\mathcal{E}_2(\mathbf{k}) \equiv \frac{E_2(\mathbf{k}) - \Delta\varepsilon - D}{M_2} = \chi(\delta) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(\mathbf{k}a n)}{n^3} - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\cos[\mathbf{k}a(n + \frac{1}{2})]}{(2n+1)^3}, \quad (5,12b)$$

где

$$\chi(\delta) = \frac{M_1}{M_2} = \frac{1 - 3 \cos^2 \delta}{8(1 + \cos^2 \delta)}$$

— функция, монотонно возрастающая от значения $-\frac{1}{8}$ до $\frac{1}{8}$ при изменении δ от 0 до 90°. При $\delta = 54^\circ 44'$ эта функция обращается в нуль. На рис. 3 изображены изменения энергий (в единицах $8e^2 \hbar F / m\omega a^3$) экситонов в двух зонах (5,12) в зависимости от значений $\mathbf{k}a$ в интервале $0 \leq \mathbf{k}a \leq \pi$. Сплошные кривые — при $\delta = 30^\circ$, пунктирные кривые — при $\delta = 60^\circ$. Значения энергий для отрицательных волновых векторов определяются с помощью равенства

$$\mathcal{E}_i(-\mathbf{k}) = \mathcal{E}_i(\mathbf{k}).$$

Дипольные электрические моменты квантовых переходов в состоянии (5,12) определяются согласно (4,15a) в каждой элементарной ячейке выражениями

$$\mathbf{p}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_1 + d_2 e^{i \frac{\mathbf{k}a}{2}}),$$

$$\mathbf{p}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_1 - d_2 e^{i \frac{\mathbf{k}a}{2}}).$$

При $\mathbf{k}a \ll 1$ вектор \mathbf{p}_1 направлен перпендикулярно, а вектор \mathbf{p}_2 — параллельно базисному вектору \mathbf{a} кристалла. Волновой вектор экситонов всегда параллелен базисному вектору, поэтому экситонную зону $\mathcal{E}_1(\mathbf{k})$ можно назвать зоной поперечных экситонов, а экситонную зону $\mathcal{E}_2(\mathbf{k})$ — зоной продольных экситонов. Эффективная масса поперечных экситонов отрицательна, а продольных — положительна. Свет, распространяющийся вдоль кристалла, может возбуждать только поперечные экситоны.

Если одномерный кристалл содержит по одной молекуле в элементарных ячейках, то каждому электронному внутримолекулярному возбуждению в кристалле соответствует одна квазипрерывная полоса возбужденных состояний. Энергии подуровней в этой полосе определяются выражением

$$E(\mathbf{k}) = \Delta\varepsilon + D + L(\mathbf{k}), \quad (5,13)$$

где $\Delta\varepsilon$ — энергия возбуждения молекулы; D — изменение энергии взаимодействия одной молекулы со всеми остальными при

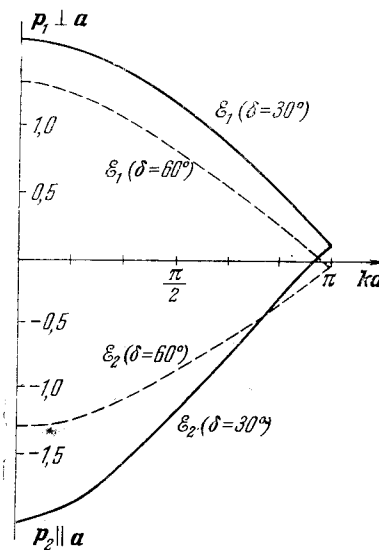


Рис. 3. Энергия экситонов в одномерном кристалле в зависимости от значений $\mathbf{k}a$.

ее переходе в возбужденное состояние:

$$\left. \begin{aligned} L(\mathbf{k}) &= M_1 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos \mathbf{k} \mathbf{a} n}{n^3} \approx M_1 \cos \mathbf{k} \mathbf{a}, \\ M_1 &= \frac{e^2 \hbar F}{m \omega a^3} (1 - 3 \cos^2 \delta). \end{aligned} \right\} \quad (5.13a)$$

При малых \mathbf{k} и $\delta < 54^\circ 44'$ масса экситона положительна, при $\delta > 54^\circ 44'$ масса экситона отрицательна.

Первые теоретические вычисления энергетических уровней экситонов в сложных трехмерных анизотропных молекулярных кристаллах для одного фиксированного направления \mathbf{k} были выполнены на основе теории [7,8] в работах [12,43-49]. В этих работах расчет сумм резонансных взаимодействий между молекулами производился только для значений $\mathbf{k} = 0$. Вычисления велись численно путем суммирования резонансных взаимодействий некоторой молекулы кристалла со всеми молекулами, лежащими в сферах все возрастающего радиуса¹⁾. При этом обычно ограничивались учетом ближайших молекул [45] или молекул, находящихся внутри сферы радиуса 20-30 Å [46].

Такое приближение оправдывается только для экситонных состояний кристалла, соответствующих дипольно запрещенным внутримолекулярным переходам. В случае же дипольно разрешенных внутримолекулярных переходов это приближение не является удовлетворительным с двух точек зрения. Во-первых, суммы резонансных диполь-дипольных взаимодействий по мере увеличения радиуса R сферы сходятся очень плохо потому, что число слагаемых возрастает пропорционально R^2 , а абсолютная величина каждого слагаемого убывает как R^{-3} . Поэтому при малых, не равных нулю, значениях \mathbf{k} вклад, вносимый в суммы молекулами, находящимися на значительном удалении, оказывается весьма большим. Этот вклад приводит (при $R = \infty$) к появлению в $L_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ неаналитических слагаемых [32]. Во-вторых, при конечных значениях R и $\mathbf{k} = 0$ резонансные (диполь-дипольные) суммы оказываются весьма малыми (в простых кубических кристаллах они равны нулю) и не могут объяснить экспериментально наблюдающихся величин экситонных расщеплений при $\mathbf{k} = \mathbf{Q} \neq 0$. В связи с этим в работах [46-50] постулировалось, что наряду с диполь-дипольными резонансными взаимодействиями могут играть значительную роль октуполь-октупольные

¹⁾ Учет бесконечного числа молекул при вычислении дипольных сумм был выполнен методом Эвальда [32] в работе Крейга и Уолла [51] также для значения $\mathbf{k} = 0$.

взаимодействия, введение которых трудно было оправдать независимо¹⁾.

Вычисление матричных элементов (5,6) резонансного взаимодействия в диполь-дипольном приближении для всех значений \mathbf{k} было сделано в работе Давыдова и Шеки [33] для экситонных состояний в кристалле антрацена, соответствующих первому электронному возбуждению молекулы ($27\,570\text{ см}^{-1}$). Элементарная ячейка кристалла антрацена образована [44] тремя базисными векторами \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , длины которых равны $a = 8,56\text{ Å}$, $b = 6,04\text{ Å}$ и $c = 11,16\text{ Å}$. При этом $\mathbf{ab} = \mathbf{cb} = 0$; $\mathbf{ac} = ac \cos 125^\circ$. Положения центров тяжести молекул $n\alpha$ определяются радиусами-векторами (4,15). Молекулы, занимающие в решетке места, соответствующие $\alpha = 1$, ориентированы так, что их средние (M) и длинные (L) оси образуют с базисными векторами \mathbf{a} , \mathbf{b} и $\mathbf{c}' = [\mathbf{a} \times \mathbf{b}]$ углы, соответственно равные

	M	L
\mathbf{a}	$71,3^\circ$	$119,7^\circ$
\mathbf{b}	$26,6^\circ$	$97,0^\circ$
\mathbf{c}'	$71,8^\circ$	$30,6^\circ$

Ориентацию молекул с индексом $\alpha = 2$ можно получить путем отражения в плоскости ac молекул $\alpha = 1$.

Простым дифференцированием можно убедиться, что (5,6) преобразуется к виду

$$\tilde{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = -\{(d_\alpha \nabla)(d_\beta \nabla) S_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\}_{r=0}, \quad (5.14)$$

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_n \frac{\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_n)}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}|}. \quad (5.15)$$

Вычисление суммы (5,15) для кристаллов бесконечных размеров можно выполнить по методу Эвальда [53]. Для этого, используя интегральное представление

$$(|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}|)^{-1} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \exp(-\gamma^2 |\mathbf{r}_n - \mathbf{r}|^2) d\gamma$$

¹⁾ Проведенные в работе Райса и др. [52] на основе метода молекулярных орбит вычисления показали, что в молекулах антрацена наряду с диполь-дипольными могут иметь существенное значение и короткодействующие взаимодействия октупольного типа. Следует, однако, отметить, что вычисления молекулярных волновых функций на основе метода молекулярных орбит являются весьма грубыми. Поэтому такие численные оценки не являются достаточно убедительными.

и разбивая область интегрирования на два интервала, преобразуем (5,15) к виду

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_n' e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_n} \int_{\gamma_0}^{\infty} e^{-\gamma^2(\mathbf{r}_n - \mathbf{r})^2} d\gamma + \\ + \int_0^{\gamma_0} F_{\gamma}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\gamma - \frac{2\delta_{\alpha\beta}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\gamma_0} e^{-\gamma^2 r^2} d\gamma, \quad (5,16)$$

где

$$F_{\gamma}(\mathbf{r}) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_n' \exp\{-\gamma^2(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)^2 - i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)\}$$

— периодическая функция, обладающая периодами решетки, поэтому ее можно представить в виде суммы по векторам обратной решетки:

$$F_{\gamma}(\mathbf{r}) = \frac{2\pi}{v\gamma^3} \sum_{\mathbf{g}} \exp\left\{i\mathbf{g}\mathbf{r} - \left(\frac{\mathbf{g} + \mathbf{k}}{2\gamma}\right)^2\right\}, \quad (5,17)$$

где $v = a[\mathbf{b} \times \mathbf{c}]$ — объем элементарной ячейки;

$$\mathbf{g} = 2\pi \sum_{i=1}^3 \nu_i \mathbf{b}_i, \quad \nu_i = 0, \pm 1, \dots; \quad (5,18)$$

\mathbf{b}_i — базисные векторы обратной решетки кристалла, такие, что

$$\mathbf{b}_1 = \frac{1}{v} [\mathbf{b} \times \mathbf{c}], \quad \mathbf{b}_2 = \frac{1}{v} [\mathbf{c} \times \mathbf{a}], \quad \mathbf{b}_3 = \frac{1}{v} [\mathbf{a} \times \mathbf{b}].$$

Суммирование в (5,17) проводится по всем возможным значениям векторов \mathbf{g} в соответствии с (5,18).

Подставляя (5,17) в (5,16), производя интегрирование и вводя функцию

$$G(\xi) \equiv \xi^{-1} [1 - \Phi(\xi)], \quad (5,19)$$

где

$$\xi = \gamma_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|; \\ \Phi(\xi) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} e^{-z^2} dz \quad (5,20)$$

— интеграл вероятности ошибок, преобразуем (5,16) к виду

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \gamma_0 \sum_n' e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_n} G(\xi) - \frac{2\delta_{\alpha\beta}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\gamma_0} e^{-\gamma^2 r^2} d\gamma + \\ + \frac{4\pi}{v} \sum_{\mathbf{g}} (\mathbf{g} + \mathbf{k})^2 \exp\left\{-\left(\frac{\mathbf{g} + \mathbf{k}}{2\gamma_0}\right)^2 + i(\mathbf{g} + \mathbf{k})\mathbf{r}\right\}. \quad (5,21)$$

Надлежащим выбором значения γ_0 можно обеспечить быструю сходимость обоих рядов в (5,21). После подстановки (5,21) в (5,14) и выполнения дифференцирований при учете (5,20) получаем окончательное выражение для матричных элементов матрицы резонансного взаимодействия в кристалле бесконечного размера:

$$\tilde{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{4\pi d^2}{v} \sum_{\mathbf{g}} \frac{(s_{\alpha}[\mathbf{g} + \mathbf{k}])(s_{\beta}[\mathbf{g} + \mathbf{k}])}{(\mathbf{g} + \mathbf{k})^2} \exp\left\{-\left(\frac{\mathbf{g} + \mathbf{k}}{2\gamma_0}\right)^2\right\} - \\ - \gamma_0^3 d^2 \left\{ \sum_n' \left[(s_{\alpha} s_{\beta}) \frac{1}{\xi_n} \frac{\partial G(\xi_n)}{\partial \xi_n} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{(s_{\alpha} \mathbf{r}_n)(s_{\beta} \mathbf{r}_n)}{r_n^2} \left(\frac{\partial^2 G(\xi_n)}{\partial \xi_n^2} - \frac{1}{\xi_n} \frac{\partial G(\xi_n)}{\partial \xi_n} \right) \right] e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_n} - \frac{4\delta_{\alpha\beta}}{3\sqrt{\pi}} \right\}, \quad (5,22)$$

где

$$s_{\alpha} = \frac{d_{\alpha}}{|d_{\alpha}|}, \quad s_{\beta} = \frac{d_{\beta}}{|d_{\beta}|}, \quad \xi_n = \gamma_0 |\mathbf{r}_n|. \quad (5,23)$$

Из первой суммы (5,22) можно выделить слагаемое, соответствующее $\mathbf{g} = 0$, имеющее вид

$$\frac{4\pi}{v k^2} (d_{\alpha} \mathbf{k})(d_{\beta} \mathbf{k}) e^{-i^2/4\gamma_0^2}. \quad (5,24)$$

Это выражение является неаналитической функцией \mathbf{k} при малых \mathbf{k} , так как его предельное значение (при $\mathbf{k} \rightarrow 0$) зависит от направления \mathbf{k} . Остальная часть матричного элемента $\tilde{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ является аналитической функцией \mathbf{k} . В частности, диагональные матричные элементы можно записать в виде

$$\tilde{L}_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{v} \frac{(d_{\alpha} \mathbf{k})^2}{k^2} e^{-i^2/4\gamma_0^2} + \Phi_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}), \quad (5,25)$$

где функция $\Phi_{\alpha\alpha}(\mathbf{k})$ не зависит от значения α . Выражение (5,25) остается правильным и для других кристаллов с центром симметрии, содержащих σ одинаковых молекул в элементарной ячейке. Первое слагаемое в (5,25) зависит от ориентации вектора \mathbf{k} относительно направления \mathbf{d}_{α} дипольного момента квантового перехода в молекуле α . Молекулы, входящие в состав одной элементарной ячейки, имеют, вообще говоря, разную ориентацию и разное направление \mathbf{d}_{α} . Поэтому при произвольном направлении вектора \mathbf{k} скалярное произведение $\mathbf{k} \mathbf{d}_{\alpha}$ не равно скалярному произведению $\mathbf{k} \mathbf{d}_{\beta}$. Однако для всех направлений векторов \mathbf{k} , перпендикулярных или параллельных плоскости симметрии кристалла, выполняются условия

$$(\mathbf{k} \mathbf{d}_{\alpha}) = (\mathbf{k} \mathbf{d}_{\beta}) \quad \text{для всех } \alpha, \beta = 1, 2, \dots, \sigma.$$

В этом случае выполняются равенства

$$\tilde{L}_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) = \tilde{L}_{\beta\beta}(\mathbf{k}) \text{ для } \alpha, \beta = 1, 2, \dots, \sigma. \quad (5,26)$$

Во всех предыдущих формулах учитывалось только одно возбужденное состояние молекулы. На энергию же экситонов оказывают влияние и другие возбужденные состояния. Эффективный учет этого влияния, как показали Давыдов и Мясников [34], сводится к уменьшению оператора диполь-дипольного взаимодействия между молекулами на величину ϵ_0 . При этом ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость кристалла в области частоты учтенного в (5,22) f -го внутримолекулярного перехода, обусловленная всеми электронными состояниями молекул, за исключением f -го. Формально грубый учет этого эффекта можно провести в формулах (5,22), (5,24) и (5,25) путем замены дипольного момента перехода \mathbf{d}_α на эффективное значение, равное

$$\mathbf{d}_{\text{эфф}} \approx [\epsilon_0]^{-1/2} \mathbf{d}_\alpha. \quad (5,27)$$

В анизотропных кристаллах следует учитывать тензорный характер ϵ_0 и, следовательно, возможное несовпадение направлений векторов $\mathbf{d}_{\text{эфф}}$ и \mathbf{d} .

В работе Давыдова и Шеки [33] проводились численные расчеты матричных элементов (5,22) без учета эффекта ϵ_0 . Были вычислены матричные элементы (5,22) для следующих значений волновых векторов, удовлетворяющих условиям (5,26): а) векторы \mathbf{k}_c , направленные перпендикулярно плоскости \mathbf{ab} , т. е. направленные вдоль вектора $[\mathbf{a} \times \mathbf{b}]$ и принимающие все значения в интервале $-\pi \leq \mathbf{ck}_c \leq \pi$; б) векторы \mathbf{k}_a , направленные вдоль вектора $[\mathbf{b} \times \mathbf{c}]$ и принимающие все значения в интервале $-\pi \leq \mathbf{ak}_a \leq \pi$; в) векторы \mathbf{k}_b , направленные вдоль вектора $[\mathbf{c} \times \mathbf{a}]$ и принимающие все значения в интервале $-\pi \leq \mathbf{bk}_b \leq \pi$. При вычислении матричных элементов (5,22) значение параметра γ_0 было выбрано равным $2,65 \cdot 10^7$, что обеспечило достаточно быструю сходимость сумм по векторам прямой и обратной решеток. Вычисленные значения $\tilde{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ для указанных направлений волновых векторов были использованы для определения закона дисперсии в двух экситонных зонах $E_1(\mathbf{k})$ и $E_2(\mathbf{k})$, определяемых выражениями

$$E_\mu(\mathbf{k}) - \Delta\epsilon - D = \tilde{L}_{11}(\mathbf{k}) - (-1)^\mu \tilde{L}_{12}(\mathbf{k}), \quad \mu = 1, 2.$$

На рис. 4 изображены полученные значения с учетом поправки на величину ϵ_0 , которая принималась равной 2,5. Значение силы осциллятора молекулярного перехода в антрацене принималось равным 0,23. Кривые для интервала значений $-\pi, 0$ получаются из изображенных на рис. 4 путем вращения на 180°

вокруг вертикальной оси, проходящей через точку $\mathbf{k} = 0$. Для значений $\mathbf{k} \approx 0$ на рисунке указаны направления дипольных моментов квантовых переходов в соответствующие экситонные состояния. В частности, кривые с индексом $\mu = 2$ относятся к

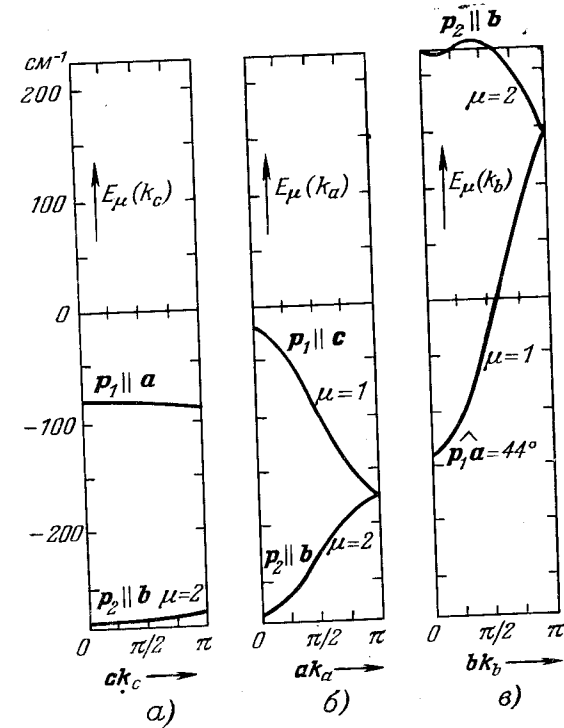


Рис. 4. Энергии двух экситонных зон (смещенные на величину $\Delta\epsilon + D$) в антраценовом кристалле для трех направлений волновых векторов: вектор \mathbf{k}_c перпендикулярен плоскости \mathbf{ab} ; \mathbf{k}_a перпендикулярен плоскости \mathbf{bc} ; \mathbf{k}_b перпендикулярен плоскости \mathbf{ac} ; \mathbf{p}_μ — вектор, определяющий направление дипольного момента перехода в соответствующее экситонное состояние.

одной экситонной зоне и соответствуют дипольному моменту перехода, направленному вдоль оси \mathbf{b} кристалла. Энергию возбужденных состояний экситонов в этой зоне можно аппроксимировать приближенной формулой

$$E_2(\mathbf{k}) = E_0 + A \cos^2 \varphi + M_a \cos(\mathbf{ka}) + M_b \cos(\mathbf{kb}) + M_c \cos(\mathbf{kc}),$$

где φ — угол между векторами \mathbf{k} и \mathbf{b} ; $E_0 = 25\,240 \text{ см}^{-1}$; $A = 220 \text{ см}^{-1}$; $M_a = -23,2 \text{ см}^{-1}$, $M_c = -1 \text{ см}^{-1}$, $M_b = 15 \text{ см}^{-1}$.

Поперечные экситоны ($\mathbf{k} \perp \mathbf{b}$) в этой зоне имеют положительную эффективную массу, а продольные ($\mathbf{k} \parallel \mathbf{b}$) — отрицательную.

В кристаллах, составленных из молекул, возбужденные состояния которых трехкратно вырождены, светом возбуждаются только поперечные экситоны ($\mathbf{k}\mathbf{d} = 0$) и неаналитические слагаемые (5,24) в матричных элементах (5,22) играют малую роль. Однако в анизотропных молекулярных кристаллах, как правило, $\mathbf{k}\mathbf{d} \neq 0$ и неаналитические слагаемые (5,24) принимают большие значения, обуславливая значительные разрывы экситонных зон в точке $\mathbf{k} = 0$ (см. рис. 4).

Появление неаналитических слагаемых в (5,22) связано с математической идеализацией задачи, сводящейся к распространению суммы (5,6) на бесконечное число удаленных молекул. Вследствие плохой сходимости сумм (5,6) вклады от большого числа далеких молекул оказываются весьма существенными. Каждое слагаемое в (5,6) является аналитической функцией. Реальные кристаллы содержат конечное, хотя и очень большое число молекул. Суммы конечного числа аналитических функций сводятся к аналитическим функциям.

Первые вычисления суммы (5,6) (при $\alpha = \beta = 1$) для конечного, но достаточно большого числа молекул в простых кубических решетках, содержащих по одной молекуле в элементарной ячейке, были проведены Коэном и Кеффером [54]. Они показали, что при учете взаимодействия молекулы со всеми находящимися в сфере радиуса R молекулами простого кубического кристалла с постоянной решетки, равной a , при $kR \ll 1$, суммы типа (5,6) определяются выражением

$$L^{(R)}(\mathbf{k}) = \frac{4\pi d^2}{a^3} \left[\frac{(sk)^2}{k^2} - \frac{1}{3} \right] \left(1 - \frac{3j_1(kR)}{kR} \right), \quad (5,28)$$

где $s = d/|\mathbf{d}|$; $j_1(x)$ — сферическая функция Бесселя. Учитывая, что при $kR \ll 1$

$$\left(1 - \frac{3j_1(kR)}{kR} \right) \approx 0,1 (kR)^2,$$

мы убедимся, что при конечных значениях R и $\mathbf{k} \rightarrow 0$

$$\lim L^{(R)}(\mathbf{k}) = 0.$$

С другой стороны, при $x \gg 1$ $j_1(x) = -\frac{\cos x}{x}$, поэтому при малых, но не равных нулю значениях \mathbf{k} и при $R \rightarrow \infty$

$$L^\infty(\mathbf{k}) = \frac{4\pi d^2}{a^3} \left[\frac{(sk)^2}{k^2} - \frac{1}{3} \right]. \quad (5,29)$$

В оптически изотропных кубических кристаллах, при $ka \ll 1$, для любого направления \mathbf{k} возможны два типа экситонов: *попе-*

речные экситоны, $(\mathbf{d}\mathbf{k}) = 0$, и продольные экситоны, $\mathbf{d} \parallel \mathbf{k}$. Из соотношений (5,13) и (5,29) следует, что при $R \rightarrow \infty$ и $ka \ll 1$ энергии поперечных (E^\perp) и продольных (E^\parallel) экситонов соответственно равны

$$E_{\infty}^{\perp} = \Delta\varepsilon + D - \frac{4\pi d^2}{3a^2}, \quad E_{\infty}^{\parallel} = \Delta\varepsilon + D + \frac{8\pi d^2}{3a^2}. \quad (5,30)$$

При конечных значениях R в точке $\mathbf{k} = 0$ энергии обоих типов экситонов равны $\Delta\varepsilon + D$. При возрастании \mathbf{k} энергии поперечных

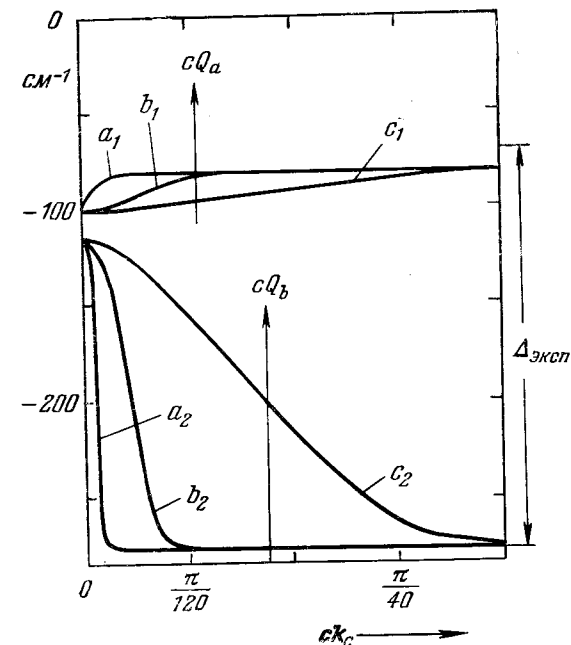


Рис. 5. Энергии экситонов для малой области значений волнового вектора \mathbf{k}_c при учете конечного радиуса R_0 эффективной области взаимодействий между молекулами.

и продольных экситонов приближаются (тем быстрее, чем больше R) к соответствующим значениям (5,30). Таким образом, размеры области взаимодействия между молекулами существенно сказываются на значениях $L^{(R)}(\mathbf{k})$ при малых значениях \mathbf{k} .

Вычисления сумм (5,6) для моноклинных кристаллов антрацена при обрезании взаимодействия на расстоянии R_0 были проведены в цитированной выше работе Давыдова и Шеки [33].

Результаты вычислений $E_p^{(R)}(\mathbf{k})$ при учете резонансного взаимодействия каждой молекулы кристалла с окружающими ее в сфере радиуса R_0 молекулами представлены для волнового вектора $\mathbf{k} = \mathbf{k}_c$ на рис. 5. Энергия экситонов указана (при учете эффекта ϵ_0) при малых значениях k_c для трех радиусов R_0 эффективной области взаимодействия: кривые a_1 и a_2 — для $R_0 = 1$ мк; кривые b_1 и b_2 — для $R_0 = 0,1$ мк; кривые c_1 и c_2 — для $R_0 = 0,05$ мк. Максимумы кривых поглощения должны соответствовать пересечению этих кривых с вертикальными стрелками cQ_a и cQ_b , соответствующими значениям cQ_c для волновых векторов фотонов поляризации a и b . Сравнивая разности энергий

$$\Delta = E(Q_a) - E(Q_b)$$

с экспериментальным [55] значением, равным 220 см^{-1} , мы убедимся, что теоретические расчеты приближенно согласуются с экспериментом, если считать, что радиус области эффективного взаимодействия между молекулами больше или равен $0,1$ мк. В работе [33], не учитывая роли ϵ_0 , делалось заключение, что радиус области эффективного взаимодействия порядка $0,05$ мк.

§ 6. Применение теории групп для качественной интерпретации свойств экситонных состояний

В предыдущих параграфах рассматривались экситонные состояния, соответствующие невырожденным возбужденным состояниям свободной молекулы. В таких случаях вычисление энергии и волновых функций экситонов сводилось к решению системы уравнений (3,14). Если молекула обладает вырожденными возбужденными состояниями и кристалл характеризуется сложной симметрией, такие вычисления становятся громоздкими даже для выделенных направлений волнового вектора. Можно, однако, установить ряд качественных свойств экситонных состояний в кристаллах, не прибегая к явным вычислениям волновых функций кристалла, а учитывая свойства симметрии кристалла и молекулы путем использования методов теории групп. Применение теории групп значительно облегчает и проведение прямых расчетов. Для качественной интерпретации свойств экситонных состояний в молекулярных кристаллах теория групп применялась в работах Давыдова [8], Уинстона [37], Лубченко и Рашбы [56] и в ряде других работ.

Волновые функции $\psi_{\text{на}}$ стационарных состояний одной молекулы относятся к различным неприводимым представлениям группы симметрии молекулы, находящейся в кристалле. Вообще говоря, эта группа симметрии может отличаться от группы сим-

метрии свободной молекулы. Малые искажения формы молекул в кристалле рассчитать трудно. Мы будем предполагать, что функции $\psi_{\text{на}}$ уже учитывают такие искажения, и исследуем роль коллективных эффектов, обусловленных правильным расположением молекул в кристалле и их резонансным взаимодействием. Уинстон [37] предложил называть группу симметрии молекулы, находящейся в кристалле, *местной группой*, т. е. группой симметрии того места в кристалле, которое занимает молекула.

Использование теории групп [57-61] при исследовании экситонных состояний в кристаллах существенно связано с учетом симметрии кристаллов. К основным элементам симметрии кристаллов неограниченных размеров относятся: параллельные переносы в некоторых направлениях на определенные расстояния, повороты вокруг некоторых направлений на определенные углы, зеркальные отражения, винтовые оси и плоскости скольжения¹⁾. Совокупность всех элементов симметрии кристалла образует *пространственную группу*.

Всего существует 230 различных пространственных групп [57] для трехмерных кристаллов, 17 групп для двумерных кристаллов и две — для одномерных. Каждая пространственная группа имеет подгруппу трансляций, образованную всеми век-

торами решетки $\mathbf{n} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i$. Если взять в кристалле произвольную точку и произвести над ней трансляции, определяемые всеми векторами \mathbf{n} , то получим совокупность точек, которую называют *простой решеткой Браве*.

Совокупность всех операций симметрии простой решетки Браве, т. е. совокупность всех преобразований (инверсия, повороты и отражения²⁾), которые переводят любой вектор \mathbf{n} подгруппы трансляций в вектор \mathbf{n}' той же подгруппы, образует некоторую *точечную группу*³⁾ симметрии подгруппы трансляций. Имеется всего семь таких точечных групп (все они содержат операцию

1) Винтовыми осями и плоскостями скольжения называются элементы симметрии кристалла, которые представляют собой вращения, или отражения, сочетающиеся с трансляциями на некоторую часть периода решетки. Смещение в случае винтового преобразования параллельно оси вращения, а в случае плоскости скольжения — параллельно плоскости отражения. Например, винтовая ось второго порядка представляет поворот на 180° и смещение вдоль оси вращения на половину периода решетки. Винтовые оси и плоскости скольжения имеются, например, в пространственной решетке алмаза, в гексагональной решетке и в ряде молекулярных кристаллов.

2) Возможны только вращения на углы, кратные 60° и 90° , вокруг различных осей и комбинации указанных вращений с инверсией.

3) Точечная группа содержит такие преобразования, которые оставляют неподвижной по крайней мере одну точку.

инверсии). В связи с этим подгруппа трансляций по свойствам симметрии направлений подразделяется на семь сингоний: триклинную (S_2), моноклинную (C_{2h}), ромбическую или ортогональную (D_{2h}), ромбоэдрическую или тригональную (D_3), тетрагональную или квадратную (D_{4h}), гексагональную (D_{6h}) и кубическую (O_h). Наряду с кристаллами, которым соответствуют простые решетки Браве, имеются кристаллы с более сложными решетками Браве, относящиеся по свойствам симметрии группы трансляций к тем же семи сингониям. Триклинная, ромбоэдрическая и гексагональная сингонии имеют только по одной (простой) решетке Браве. Другие сингонии, кроме простой, имеют более сложные решетки Браве: моноклинная — одну, ромбоэдрическая — три, тетрагональная — одну, кубическая — две. Таким образом, всего имеется только 14 различных решеток Браве.

Кроме трансляционной симметрии, кристаллы обладают некоторой симметрией направлений (повороты на углы, кратные 60° и 90° , инверсия и их сочетания). Совокупность элементов симметрии, переводящих каждое направление в кристалле в ему эквивалентное, образует точечную группу направлений — *точечную группу кристалла*. Точечная группа решетки Браве (точечная группа подгруппы трансляций), как правило, выше точечной группы кристалла. В частности, например, точечная группа решетки Браве всегда имеет центр симметрии (инверсия), точечная группа кристалла может его не иметь.

Точечная группа кристалла содержит все вращательные части элементов симметрии полной пространственной группы. Однако элементы симметрии точечной группы кристалла не обязательно совпадают с элементами симметрии пространственной группы кристалла. Например, винтовая ось второго порядка в пространственной группе соответствует повороту на 180° и обязательному последующему смещению вдоль оси поворота на половину периода решетки. Соответствующий элемент в точечной группе кристалла содержит только поворот на 180° . Элементы симметрии точечной группы кристалла переводят каждое направление в кристалле в ему эквивалентное; с другой стороны, элементы симметрии пространственной группы кристалла должны переводить все точки кристалла в эквивалентные им точки. Существуют 32 точечные группы, соответственно которым кристаллы подразделяются на 32 *кристаллических класса* [57].

Все элементы симметрии пространственной группы кристалла можно представить в виде произведения трансляций на элементы симметрии некоторой группы, которую называют *фактор-группой* пространственной группы по подгруппе трансляций. Весьма существенно, что фактор-группа пространственной группы кри-

сталла по подгруппе трансляций изоморфна ¹⁾ точечной группе кристалла, которая содержит вращательную часть всех операторов полной пространственной группы [59,60]. Вследствие изоморфизма любое представление точечной группы кристалла автоматически является также представлением фактор-группы. Поэтому при исследовании неприводимых представлений вместо фактор-группы можно рассматривать точечную группу кристалла. Пространственные группы кристаллов, не содержащих элементов симметрии, соответствующих винтовым осям и плоскостям скольжения, называются *простыми пространственными группами*. Всего имеется 73 простых пространственных групп. Простые пространственные группы замечательны тем, что их точечные группы являются подгруппами полной пространственной группы [60].

Согласно общим правилам квантовой механики [43,59,61] волновые функции стационарных состояний квантовой системы являются базисами для неприводимых представлений группы операций симметрии, оставляющих неизменным оператор Гамильтона системы. Оператор Гамильтона кристалла инвариантен относительно всех операций симметрии пространственной группы кристалла. Из этого следует, что волновые функции стационарных состояний, в частности волновые функции (3,11) экситонных состояний, образуют базис для различных неприводимых представлений пространственной группы кристалла. Поэтому мы можем обозначать и описывать состояния кристалла, имеющие определенную энергию, указывая относящиеся к ним неприводимые представления пространственной группы кристалла.

Неприводимые представления пространственных групп рассмотрены в книге Костера [60]. Знание неприводимых представлений пространственных групп кристалла позволяет установить свойства симметрии волновых функций экситонных состояний, определить правила отбора и упрощает проведение вычислений. В связи с тем, что пространственная группа содержит подгруппу трансляций, классификацию стационарных состояний можно проводить по неприводимым представлениям подгруппы трансляций. Вследствие взаимной коммутации элементов симметрии подгруппы трансляций она является абелевой группой и все ее неприводимые представления одномерны. Каждое неприводимое представление подгруппы трансляций характеризуется волновым вектором k .

При теоретико-групповом исследовании свойств возбужденных состояний кристалла удобно использовать первую зону Бриллюэна.

¹⁾ Две группы изоморфны, если между их элементами имеется взаимно однозначное соответствие.

люэна (см. § 1 гл. II) для определения приведенных волновых векторов, характеризующих неприводимые представления подгруппы трансляций.

Волновая функция основного состояния кристалла имеет $k = 0$ и принадлежит к полносимметричному представлению пространственной группы кристалла. В § 3 функции основного (3,3) и возбужденных (3,4) состояний кристалла выражались через волновые функции молекул. Волновые функции молекул классифицируются по неприводимым представлениям группы симметрии молекул, точнее — по неприводимым представлениям «местной группы».

Местная группа симметрии кристалла характеризует свойства симметрии места, в котором находится молекула в кристалле. Местная группа является подгруппой фактор-группы кристалла и изоморфной с ней точечной группы симметрии кристалла. Следовательно, в местную группу кристалла входят все те элементы симметрии молекулы, которые совпадают с элементами симметрии точечной группы. Местная группа симметрии молекул учитывает бетевское расщепление молекулярных термов средним стационарным полем других молекул. В некоторых случаях нарушение симметрии молекулы в кристалле мало, поэтому в кристалле практически сохраняется симметрия свободной молекулы и ее возбужденные состояния характеризуются симметрией молекулы.

В качестве примера рассмотрим местную симметрию молекул в кристалле антрацена. Точечная симметрия кристалла антрацена C_{2h} (см. табл. 2, стр. 82), группа симметрии свободной молекулы антрацена D_{2h} (табл. 3, стр. 84). Совпадающими элементами симметрии в обеих группах являются тождественный элемент E и инверсия. Следовательно, местная группа симметрии в кристалле антрацена C_i . Основному синглетному состоянию молекулы соответствует функция $\psi_{1,2}^0$, относящаяся к полносимметричному представлению этой группы. Если f -е возбужденное состояние $\psi_{n\alpha}^f$ молекулы относится к одномерному неприводимому представлению Γ_f группы симметрии молекулы, то молекулярный уровень не вырожден и, согласно (3,11), экситонные состояния с волновым вектором k изображаются функциями

$$\Phi_{\mu}^f(k) = \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}^f(k) u_{\alpha\mu}^*(k), \quad (6,1)$$

где

$$\psi_{\alpha}^f(k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \psi_{n\alpha}^f e^{ikn}. \quad (6,2)$$

Из вида (3,4) функции $\psi_{n\alpha}^f$ непосредственно следует, что она также относится к неприводимому представлению группы симметрии молекулы. Функция (6,2) принадлежит к k -представлению подгруппы трансляций и характеризует возбуждения, сосредоточенные на молекулах α в каждой элементарной ячейке.

Если возбужденное состояние молекулы относится к неприводимому представлению Γ_f , имеющему размерность s , то молекулярному уровню f соответствуют s волновых функций $\psi_{n\alpha}^{f\gamma}$, которые мы будем различать вторым верхним индексом γ . В этом случае экситонные состояния в кристалле изображаются функциями

$$\Phi_{\mu}^f(k) = \sum_{\alpha, \gamma} \psi_{\alpha}^{f\gamma}(k) u_{\alpha\mu}^{*\gamma}(k), \quad (6,3)$$

где

$$\psi_{n\alpha}^{f\gamma}(k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \psi_{n\alpha}^{f\gamma} e^{ikn}, \quad (6,4)$$

$$\psi_{n\alpha}^{f\gamma} = \varphi_{n\alpha}^{f\gamma} \prod_{m, \beta} \varphi_{m\beta}^0, \quad m\beta \neq n\alpha. \quad (6,4a)$$

Экситонные функции (6,1) и (6,3) определены для каждого значения волнового вектора k из первой зоны Бриллюэна, который характеризует соответствующее неприводимое представление подгруппы трансляций.

Исследуем, как преобразуются волновые функции (6,1) и (6,3) под действием операций симметрии пространственной группы. Трансляции, осуществляемые оператором T_n , не меняют волнового вектора k . Поэтому единственное изменение волновых функций при трансляции сводится к появлению фазового множителя,

$$T_n \Phi_{\mu}^f(k) = e^{ikn} \Phi_{\mu}^f(k).$$

Под влиянием других операций симметрии пространственной группы, не сводящихся к простой трансляции, функция $\Phi_{\mu}^f(k)$ преобразуется в новую функцию $\Phi_{\mu'}^f(k')$ с другим волновым вектором k' , который получается из вектора k путем применения к нему элемента симметрии, соответствующего элементу симметрии фактор-группы.

Каждый волновой вектор в первой зоне Бриллюэна при действии на него всех элементов точечной группы симметрии кристалла преобразуется в некоторое число волновых векторов, которые вместе с исходным образуют звезду k -представления [57, 62]. Таким образом, каждый вектор звезды k -представления переводится любым элементом симметрии точечной группы в вектор,

также принадлежащий звезде. Если вектор k не лежит на особых точках зоны Бриллюэна (оси симметрии, плоскости симметрии и граница зоны), то число векторов звезды равно числу элементов группы точечной симметрии кристалла. Такая звезда называется невырожденной. Если конец вектора попадает в особую точку зоны, то два или большее число векторов звезды оказываются идентичными. В этом случае звезда называется вырожденной. В частности, центру зоны Бриллюэна соответствует звезда, состоящая из одной точки $k = 0$.

Для иллюстрации сказанного рассмотрим моноклинный кристалл с точечной группой симметрии C_{2v} . Эта группа, кроме тождественного элемента, содержит еще три элемента симметрии: инверсия, поворот на 180° вокруг моноклинной оси и отражение в плоскости, перпендикулярной моноклинной оси. Следовательно, звезда k -представления для такого кристалла в общем случае состоит из четырех векторов: $k_1, k_2, k_3 = -k_1, k_4 = -k_2$, где k_2 получается из k_1 при вращении на 180° вокруг моноклинной оси. При отражении в плоскости, перпендикулярной моноклинной оси, вектор k_2 переходит в вектор $-k_1$. Вырожденная звезда k -представления, соответствующая волновому вектору k , лежащему вдоль моноклинной оси, или в плоскости, ей перпендикулярной, состоит только из двух волновых векторов k_1 и $k_2 = -k_1$.

Предположим, что в звезду k -представления входят l векторов k_1, k_2, \dots, k_l . Тогда вследствие эквивалентности (относительно свойств симметрии потенциального поля кристалла) волновых векторов, принадлежащих одной звезде, энергии возбужденных состояний (при фиксированных μ и f) для всех векторов данной звезды одинаковы,

$$E_\mu^f(k_1) = E_\mu^f(k_2) = \dots = E_\mu^f(k_l). \quad (6,5)$$

В частности, в кристаллах с центром симметрии волновые векторы k и $-k$ принадлежат одной звезде k -представления, поэтому

$$E_\mu^f(k) = E_\mu^f(-k).$$

Волновые функции $\Phi_\mu^f(k_i)$ ($i = 1, 2, \dots, l$), относящиеся к разным волновым векторам звезды, получаются одна из другой путем применения операций симметрии точечной группы кристалла. Все они соответствуют, согласно равенству (6,5), одной энергии (если нет случайного вырождения) и образуют базис неприводимого представления точечной группы кристалла. Другими словами, волновые функции $\Phi_\mu^f(k_1), \dots, \Phi_\mu^f(k_l)$ образуют неприводимое векторное пространство, инвариантное относительно опера-

ций симметрии точечной группы кристалла. При применении операций симметрии точечной группы эти функции преобразуются друг через друга.

Для направлений k_1 , соответствующих вырожденным звездам, неприводимое представление, относящееся к уровню $E_\mu^f(k_1)$, может быть одномерным. Тогда все функции $\Phi_\mu^f(k_i)$ для векторов k_i , принадлежащих к той же вырожденной звезде, могут отличаться друг от друга только фазовым множителем, т. е.

$$|\Phi_\mu^f(k_1)| = |\Phi_\mu^f(k_i)|.$$

В частности, в кристаллах с центром симметрии, если вектор k_1 относится к вырожденной звезде, то и вектор $-k_1$ тоже относится к ней, поэтому функции, принадлежащие одномерным неприводимым представлениям, удовлетворяют равенствам

$$|\Phi_\mu^f(k_1)| = |\Phi_\mu^f(-k_1)|.$$

В § 1 гл. II отмечалось, что волновые векторы k и $k + g$ эквивалентны, если вектор g определяется базисными векторами b_l обратной решетки с помощью соотношений (1,4). Следствием этой эквивалентности волновых векторов является равенство

$$E_\mu^f(k) = E_\mu^f(k + g). \quad (6,5a)$$

Используя равенство (6,5a), можно продолжить функцию $E_\mu^f(k)$ на все k -пространство. Образованная таким образом функция $E_\mu^f(k)$ будет периодической функцией с периодами $2\pi b_l$ ($l = 1, 2, 3$).

Предположим, что волновые векторы k_1 и k_2 входят в состав одной звезды k -представления. Тогда согласно равенству (6,5) имеем

$$E_\mu^f(k_1) = E_\mu^f(k_2). \quad (6,5б)$$

С другой стороны, согласно равенству (6,5a) должны выполняться соотношения

$$E_\mu^f(k_1) = E_\mu^f(k_1 \pm 2\pi b_l). \quad (6,5в)$$

Из построения первой зоны Бриллюэна (см. § 1 гл. II) следует, что при приближении конца одного из векторов звезды к границе (поверхности) зоны Бриллюэна концы всех других векторов k_i этой же звезды также приближаются к границе зоны Бриллюэна. Если вектор k_1 лежит внутри зоны Бриллюэна, то векторы $k_1 \pm 2\pi b_l$ лежат вне ее. Когда конец вектора k_1 приближается изнутри к границе зоны Бриллюэна, то конец одного из векторов $k_1 \pm 2\pi b_l$ приближается извне к вектору k_2 . Поэтому при учете равенств (6,5б) и (6,5в) приходим к заключению, что значения

функции $E_p^l(\mathbf{k})$ с обеих сторон границы зоны Бриллюэна одинаковы. Другими словами, функция $E_p^l(\mathbf{k})$ проходит через максимум или минимум, когда она пересекает границу зоны.

Явное вычисление коэффициентов $u_{\alpha\mu}^l(\mathbf{k})$ функций (6,1) требует решения системы σ (σ — число молекул в элементарной ячейке) линейных уравнений (3,10), содержащих сложные матричные элементы $\mathcal{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$, явный вид которых обычно не известен. Если кратность вырождения уровня f равна δ , то для определения коэффициентов $u_{\alpha\mu}^l(\mathbf{k})$ необходимо решить систему δ линейных уравнений.

Задача определения коэффициентов $u_{\alpha\mu}^l(\mathbf{k})$ и энергий $E_p^l(\mathbf{k})$ значительно упрощается, если мы учтем, что в процессах поглощения и испускания длинноволнового (по сравнению с постоянной решетки) света существенное значение имеют только экситонные состояния с малыми волновыми векторами. Следовательно, наиболее важной частью зоны Бриллюэна является ее центральная область вблизи $\mathbf{k} = 0$.

С теоретико-групповой точки зрения вычисление коэффициентов, входящих в функции (6,3), для значений волновых векторов \mathbf{k}_i , относящихся к некоторой звезде, сводится к отысканию таких комбинаций функций (6,4), соответствующих неприводимому представлению Γ_j местной группы молекулы, которые образовали бы неприводимые представления пространственной группы кристалла. Если волновые векторы \mathbf{k}_i входят в состав невырожденной звезды, то все неприводимые представления, относящиеся к этой звезде, имеют одинаковую размерность. Поэтому использование симметрии не разбивает системы уравнений для коэффициентов $u_{\alpha\mu}^l$ на независимые более простые подсистемы. Неприводимые представления, связанные с вырожденной звездой, имеют меньшую размерность. Поэтому построение комбинаций функций $\psi_{\alpha}^l(\mathbf{k}_i)$, преобразующихся по неприводимым представлениям, относящимся к вырожденной звезде, разбивает систему уравнений на более простые подсистемы и упрощает нахождение энергий возбужденных состояний.

Наибольшее вырождение имеет звезда при $\mathbf{k} = 0$. Значение $\mathbf{k} = 0$ соответствует полносимметричному представлению подгруппы трансляций. Поэтому при $\mathbf{k} = 0$ неприводимые представления пространственной группы кристалла совпадают с неприводимыми представлениями фактор-группы.

Следует иметь в виду, что в точке $\mathbf{k} = 0$ входящие в уравнения (3,10) матричные элементы $\mathcal{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ не являются аналитическими функциями волнового вектора (см. § 5). Их предельные значения при $\mathbf{k} \rightarrow 0$ зависят от направления \mathbf{k} . Поэтому результаты, полученные для значений $\mathbf{k} = 0$, вообще говоря, нельзя пе-

реносить даже на случай очень малых, но не равных нулю значений волновых векторов. По-видимому, этого нельзя делать прежде всего для направлений волновых векторов, относящихся к неприводимым звездам. Непосредственные расчеты показывают, что в случае моноклинных кристаллов классификация состояний по неприводимым представлениям фактор-группы приводит к правильным результатам для малых значений волновых векторов, параллельных или перпендикулярных моноклинной оси, т. е. для волновых векторов, соответствующих вырожденным звездам, состоящим из пар волновых векторов \mathbf{k} и $-\mathbf{k}$. В этом случае коэффициенты $u_{\alpha\mu}^l$ не зависят от волновых векторов и однозначно определяются из условной симметрии.

Перейдем к построению волновых функций, соответствующих неприводимым представлениям фактор-группы или изоморфной к ней точечной группы симметрии кристалла. Если экситонные состояния можно классифицировать по неприводимым представлениям фактор-группы, то легко определить [37], сколько возникает энергетических уровней в кристалле из одного молекулярного уровня и каковы свойства симметрии их волновых функций. Для решения этой задачи надо найти неприводимые представления фактор-группы, возникающие из заданных неприводимых представлений местной группы, характеризующих возбужденные состояния молекул.

Допустим, что f -е возбужденное состояние молекулы характеризуется волновой функцией $\phi_{n\alpha}^l$, относящейся к неприводимому представлению Γ_j местной группы симметрии молекулы. Второй верхний индекс γ у функции нумерует молекулярные функции, образующие базис неприводимого представления Γ_j местной группы. Число различных значений γ (кратность вырождения уровня) равно размерности представления Γ_j . Предположим, что мы знаем и характеры $\chi^l(R_m)$, т. е. суммы диагональных элементов матриц, соответствующих элементам симметрии R_m в неприводимом представлении Γ_j местной группы (см., например, [43, 56]). Если местная группа абелева, т. е. ее элементы симметрии коммутируют, то все представления местной группы одномерны, совпадают с характерами и для различных элементов симметрии имеют значения или 1, или -1 . Функции основного состояния молекул $\phi_{n\alpha}^0$ относятся к полносимметричному представлению местной группы. Поэтому функция $\psi_{\alpha}^l(0)$ согласно определению (6,4а) относится к тому же неприводимому представлению Γ_j местной группы, что и функция $\phi_{n\alpha}^l$. Местная группа симметрии молекулы является подгруппой фактор-группы. Поэтому часть элементов симметрии местной группы совпадает с элементами симметрии фактор-группы. Если

некоторый элемент симметрии R^* фактор-группы не совпадает с любым элементом симметрии местной группы R_m , то это значит, что R^* содержит трансляционное смещение на часть периода решетки. Действие операции R^* на функцию в этом случае сводится к замене ее на функцию ψ_β^α , где $\beta \neq \alpha$. Следовательно, матрица элемента R^* соответствующего представления фактор-группы не имеет отличных от нуля диагональных элементов. Поэтому характеры элементов симметрии фактор-группы, не совпадающих с элементами симметрии местной группы, во всех представлениях фактор-группы равны нулю. Если операция симметрии R^* фактор-группы совпадает с операцией симметрии R_m местной группы, то она совпадает и с соответствующей операцией симметрии R точечной группы симметрии кристалла. В этом случае ($R = R_m$) между характерами соответствующих представлений в обеих группах имеется простая связь: $\chi^i(R) = \sigma \chi^i(R_m)$, где σ — число молекул в элементарной ячейке кристалла. Итак, характер $\chi^i(R)$ любого элемента симметрии R точечной группы кристалла, соответствующий молекулярному терму неприводимого представления Γ_f местной группы, вычисляется с помощью простой формулы

$$\chi^i(R) = \sigma \sum_{R_m} \chi^i(R_m) \delta_{RR_m}, \quad (6,6)$$

где δ_{ij} — символ Кронекера; суммирование проводится по всем элементам симметрии местной группы; σ — число молекул в элементарной ячейке.

В общем случае вычисленные характеры $\chi^i(R)$ относятся к приводимым представлениям точечной группы. Пользуясь соотношениями ортогональности характеров неприводимых представлений групп, можно разложить характер приводимого представления $\chi^i(R)$ по характерам $\chi_l(R)$ неприводимых представлений точечной группы симметрии кристалла:

$$\chi^i(R) = \sum_l n_l^i \chi_l(R), \quad (6,7)$$

где суммирование выполняется по всем неприводимым представлениям точечной группы; коэффициенты разложения n_l^i определяются формулой

$$n_l^i = \frac{1}{h} \sum_R \chi_l^*(R) \chi^i(R), \quad (6,8)$$

где h — число операций симметрии в группе; суммирование выполняется по всем элементам точечной группы симметрии.

Рассмотрим в качестве примера применения полученных соотношений кристалл антрацена. Как уже отмечалось, этот кристалл

относится к моноклинной системе с базисными векторами \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , при $\mathbf{a} \perp \mathbf{b}$. В элементарной ячейке имеются две молекулы. Базисный вектор \mathbf{b} определяет направление моноклинной оси. В экспериментах используется свет, падающий нормально на плоскость \mathbf{ab} кристалла. Поэтому нас интересуют малые волновые векторы, перпендикулярные моноклинной оси, принадлежащие, следовательно, к вырожденной звезде k -представления. Фактор-группа пространственной группы симметрии кристалла изоморфна точечной группе симметрии C_{2h} . Характеры неприводимых представлений этой группы указаны в табл. 2.

Таблица 2
Характеры неприводимых представлений
группы C_{2h}

Неприводимые представления	E	C_2^b	i	σ^b	\mathbf{r}
A_g	1	1	1	1	
A_u	1	1	-1	-1	z
B_g	1	-1	1	-1	
B_u	1	-1	-1	1	x, y

В первом столбце даны обозначения неприводимых представлений. В последнем столбце указаны проекции x , y , z произвольного вектора \mathbf{r} на оси декартовой системы, у которой ось z направлена вдоль моноклинной оси кристалла.

Молекула антрацена имеет симметрию, соответствующую точечной группе D_{2h} . Характеры неприводимых представлений этой группы приведены в табл. 3. В последнем столбце указаны проекции вектора \mathbf{r} на оси ξ , η , ζ координатной системы, связанной с молекулой. В грубом приближении молекулу антрацена можно представить в виде трехосного эллипсоида. Будем предполагать, что координатная ось ζ направлена вдоль длинной оси, ось ξ — вдоль самой короткой оси молекулы.

Рассмотрим энергетический терм молекулы, относящийся в свободной молекуле к неприводимому представлению B_{2u} . Возбуждению B_{2u} соответствует электрический дипольный момент перехода, направленный вдоль средней оси молекулы. Местная группа симметрии молекулы в кристалле антрацена абелева. Она имеет только два элемента симметрии E и i и два неприводимых представления: A_g с характерами $\chi_{A_g}(E) = \chi_{A_g}(i) = 1$ и A_u с характерами $\chi_{A_u}(E) = -\chi_{A_u}(i) = 1$. Используя формулу (6,6) и значения характеров неприводимого представления A_u

Таблица 3
Характеры неприводимых представлений
группы D_{2h}

	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	i	σ^z	σ^y	σ^x	r
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	группы
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	

местной группы, соответствующего неприводимому представлению B_{2u} свободной молекулы, находим характеры:

$$\chi(E) = 2\chi_{B_{2u}}(E) = 2; \quad \chi(C_2^b) = 0;$$

$$\chi(i) = 2\chi_{B_{2u}}(i) = -2; \quad \chi(\sigma^b) = 0.$$

Далее с помощью (6,8) получаем разложение (6,7) в виде

$$\chi = \chi_{A_u} + \chi_{B_u}. \quad (6,9)$$

Из (6,9) следует, что молекулярному терму неприводимого представления B_{2u} в кристалле соответствуют два типа экситонов, относящихся соответственно к неприводимым представлениям A_u и B_u .

Поскольку основное состояние кристалла принадлежит к полносимметричному представлению A_g , дипольный электрический момент переходов в экситонные состояния преобразуется так же, как и волновые функции экситонов. Поэтому неприводимые представления, соответствующие волновым функциям экситонов, характеризуют направление дипольных моментов переходов в экситонные состояния. В частности, в случае антрацена экситонное состояние, принадлежащее неприводимому представлению A_u , связано с дипольным моментом, направленным вдоль моноклинной оси, а экситонное состояние типа B_u характеризуется моментом перехода, лежащим в плоскости xu , т. е. в плоскости, перпендикулярной моноклинной оси.

§ 7. Экспериментальные подтверждения наличия экситонных состояний в кристаллах

Расщепление невырожденных молекулярных термов в спектрах поглощения поляризованного света кристаллами наблюдалось в ряде работ, например в работах [10-13, 63]. Некоторые результаты экспериментальных исследований изложены в параграфах [9, 14, 15, 41, 64]. В этом параграфе для иллюстрации теории мы рассмотрим только основные особенности спектров поглощения молекулярных кристаллов, образованных ароматическими молекулами антрацена, нафтацена, пентацена, нафталина и бензола.

Молекулы ароматических углеводородов обычно состоят из шестичленных циклов атомов углерода с атомами водорода, расположенными на периферии. Молекулы антрацена ($C_{14}H_{10}$), нафтацена ($C_{18}H_{12}$) и пентацена ($C_{22}H_{14}$) «плоские» и имеют симметрию D_{2h} . Углеродные атомы образуют соответственно три, четыре и пять колец:



Параметры элементарных ячеек кристаллов, образованных из этих молекул, указаны в табл. 4; a , b и c — базисные векторы элементарных ячеек; α — угол между a и b ; β — угол между a и c ; γ — угол между b и c . В каждой из элементарных ячеек содержится по две молекулы. Кристаллы антрацена относятся к моноклинной системе, кристаллы нафтацена и пентацена — к триклинной системе. Правда, отклонения от моноклинной системы весьма незначительны.

Кристалл антрацена

Первый электронный переход в молекуле антрацена (27570см^{-1}) относится к интенсивному дипольному переходу. Поэтому в спектре поглощения кристалла антрацена резонансные взаимодействия играют большую роль.

Исследованию спектра поглощения света монокристаллами антрацена посвящено много работ, например [13, 55, 65, 65-68].

Таблица 4

Параметры элементарных ячеек кристаллов антрацена, нафтацена, пентацена

	Антрацен	Нафтацен	Пентацен
a	8,56	7,98	7,93
b	6,04	6,14	6,14
c	11,16	13,57	16,03
α	90°	101,3°	101,9°
β	124,7°	113,2°	112,6°
γ	90°	87,5°	85,8°

Изучалась структура спектра поглощения поляризованного света, падающего нормально на плоскость ab кристалла. В настоящее время сравнительно хорошо изучен участок спектра, начинающийся в кристалле с частот, близких к $25\,000\text{ см}^{-1}$. Наиболее точные

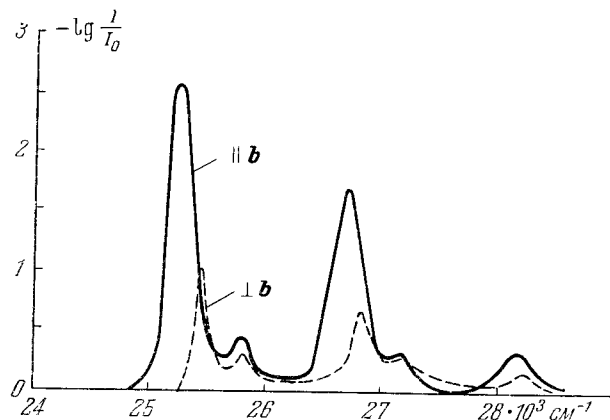


Рис. 6. Кривые спектра поглощения поляризованного света в монокристалле антрацена толщиной $0,1\text{ мк}$ при 20° К .

данные были получены Бродиным и Марисовой [55], устранив некоторые методические ошибки, допущенные в более ранних работах. На рис. 6 представлены полученные ими кривые поглощения света кристаллом антрацена толщиной $0,1\text{ мк}$ при температуре 20° К . Сплошная кривая соответствует поляризации, при которой напряженность электрического поля волны излучения параллельна оси b (b -компонента). Пунктирная кривая соответствует a -компоненте. Три основных максимума одной кривой сдвинуты относительно соответствующих максимумов другой кривой, образуя компоненты дублета резонансного расщепления. В табл. 5, составленной на основе данных работы [55], приведены значения

Таблица 5
Основные полосы спектра поглощения в антрацене

Переход	Возбуждения молекулы		Возбуждения кристалла, 20° К			
	Тип перехода	Частота, см^{-1}	b -компонента, см^{-1}	a -компонента, см^{-1}	ΔE	$P\left(\frac{b}{a}\right)$
1	00	27 570	25 213	25 432	220	5
2	00+1430	29 000	26 680	26 830	150	3
3	00+2·1430	30 430	28 200	28 280	80	3

частот молекулярных возбуждений и соответствующих им частот в кристалле, величина резонансного расщепления ΔE и поляризационное отношение $P(b/a)$, т. е. отношение интегральных интенсивностей двух компонент дублета¹⁾.

Следует иметь в виду, что указанные в табл. 5 резонансные расщепления являются разностью частот максимумов обеих полос поглощения. Эти полосы сравнительно широкие, и пока еще точно не известно, где расположены в них частоты электронных переходов без участия фононов. Поэтому значения ΔE только условно отражают величину резонансного расщепления.

Второй и третий молекулярные переходы, указанные в таблице, относятся к однократной и двукратной комбинациям полносимметричного внутримолекулярного колебания 1430 см^{-1} с электронным переходом. Все три указанных молекулярных перехода имеют дипольный момент перехода, лежащий в «плоскости» молекулы вдоль короткой оси (неприводимое представление B_{2u} табл. 3). Наличие резонансного расщепления во всех основных полосах поглощения в области частот $(25-30) \cdot 10^3\text{ см}^{-1}$ показывает, что это поглощение обусловлено экситонными состояниями кристалла, т. е. возбуждениями, распределенными по сравнительно большой области кристалла и поэтому отражающими структуру кристалла.

Возбуждения, локализованные на отдельных молекулах, не были бы расщеплены и не имели бы такую поляризацию (см. схему рис. 1).

Следует отметить, что во многих более ранних экспериментальных исследованиях (см., например, [13, 63]) значение резонансного

¹⁾ Антрацен обладает весьма сильным поглощением, поэтому приходится пользоваться монокристаллами толщиной $0,07-0,3\text{ мк}$. Как показал Бродин [55, 60], в кристаллах столь малых толщин при поглощении излучения некоторых длин волн нарушается линейная зависимость $\lg(I/I_0)$ от толщины кристалла. Приведенные в табл. 5 данные относятся к толщине $0,1\text{ мк}$. Для других толщин кристалла они несколько отличаются.

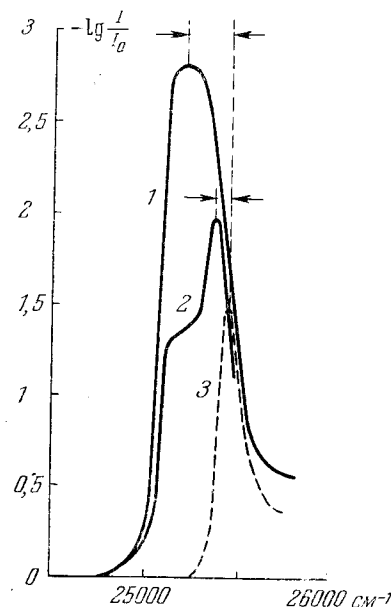


Рис. 7. Схема, иллюстрирующая деформацию кривой поглощения при использовании не строго поляризованного света.

расщепления электронного перехода принималось равным 20 см^{-1} , а не 220 см^{-1} , как указано в табл. 5. Неправильное значение величины расщепления получалось, как показано Бродиным [55], из-за использования недостаточно строго поляризованного излучения при измерениях *b*-компоненты. Ничтожная примесь излучения с поляризацией вдоль *a*-компоненты приводит к существенной деформации спектра *b*-компоненты. Качественно это явление иллюстрируется рис. 7. На этом рисунке 1 и 3 — кривые поглощения *b*- и *a*-компонент спектра. Линия 2 определяет контур полосы поглощения *b*-компоненты спектра при наличии в падающем свете малой примеси *a*-компоненты. Мы видим, что «прорывающийся» слева от полосы *b*-поглощения свет *a*-поляризации, практически не поглощаясь в кристалле, существенно деформирует полосу поглощения и значительно уменьшает расстояние между максимумами наблюдаемых кривых. Проведенные после работы Бродина исследования [70] со специальными предосторожностями относительно чистоты поляризации подтвердили большую величину резонансного расщепления электронного перехода в антрацене.

Кристаллы нафтацена и пентацена

Первый электронный переход в молекуле нафтацена ($\sim 22200 \text{ см}^{-1}$) относится также к неприводимому представлению B_{2u} группы D_{2h} (табл. 3). Сравнительно большая сила осциллятора перехода ($\sim 0,26$) и благоприятное расположение молекул в кристалле приводят к большим резонансным взаимодействиям, что проявляется в больших дублетных расщеплениях, наблюдающихся даже при температуре 77° К . В табл. 6 приведены найденные Эйчис [71] значения частот максимумов кривых поглощения для монокристаллов при температуре 77° К и частоты возбужденных состояний молекул, полученные при исследовании паров нафтацена (в слое толщиной 15 см при температуре 20° C).

Таблица 6
Основные полосы спектра поглощения в нафтацене

Переход	Возбуждения молекулы		Возбуждения кристалла, 77° К		
	Тип перехода	Частота, см^{-1}	<i>a</i> -компонента, см^{-1}	<i>b</i> -компонента, см^{-1}	ΔE , см^{-1}
1	0—0	22 200	19 810	19 235	575
2	00+1425	23 625	21 145	20 715	430
3	00+2800	25 000	22 455	22 320	225

Понижение температуры, как показали Прихотько и Скоробогатко [72], приводит к сужению полос поглощения и более четкому определению величины расщепления (около 700 см^{-1}) в первом

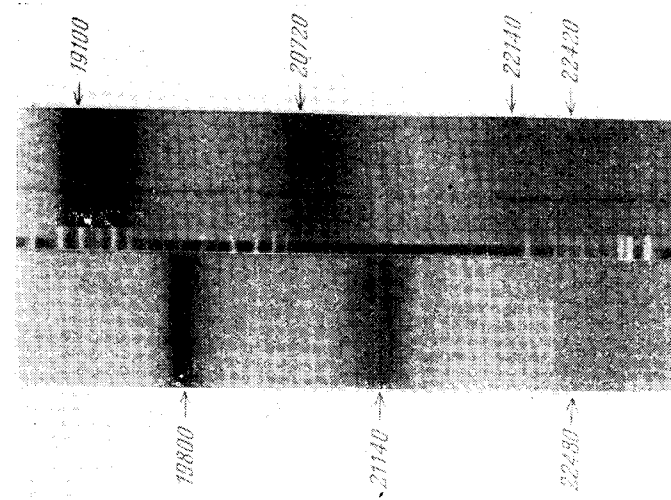


Рис. 8. Участок спектра поглощения поляризованного света монокристаллом нафтацена толщиной $0,27 \text{ мк}$ при температуре 20° К .

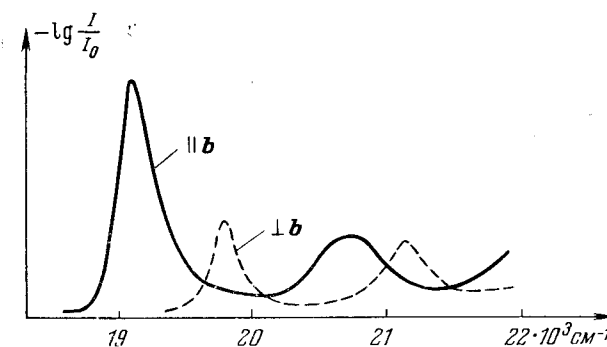


Рис. 9. Кривые спектра поглощения поляризованного света в монокристалле нафтацена толщиной $0,27 \text{ мк}$ при температуре 20° К .

электронном переходе. На рис. 8 приведен полученный в работе [72] участок спектра поглощения поляризованного света монокристаллом нафтацена толщиной $0,27 \text{ мк}$ при температуре 20° К . На рис. 9 изображены соответствующие кривые поглощения. Прихоть-

ко и Скоробогатко исследовали [73] также спектр поглощения поляризованного света монокристаллами пентацена. Полученный

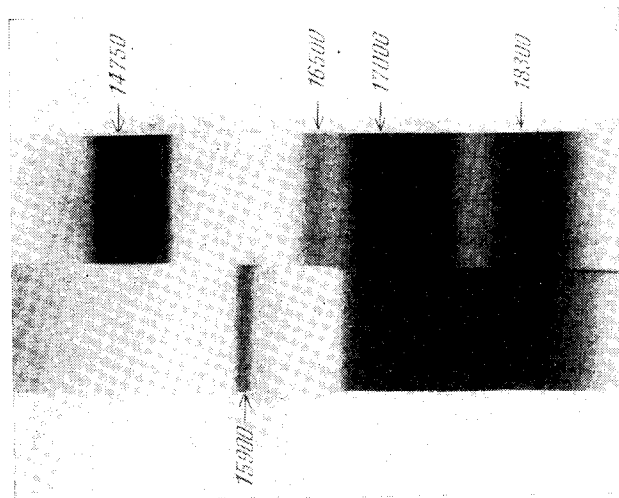


Рис. 10. Участок спектра поглощения поляризованного света монокристаллом пентацена толщиной 1 мк при температуре 77° К.

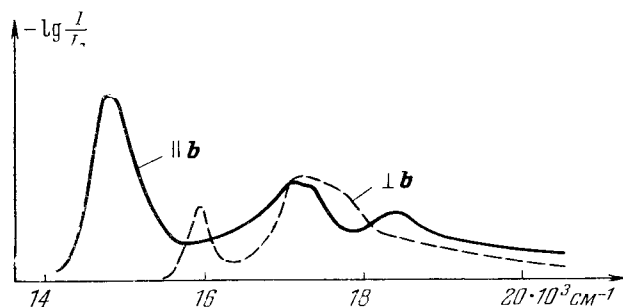


Рис. 11. Кривые спектра поглощения поляризованного света монокристаллом пентацена. Толщина кристалла 1 мк, температура 77° К.

ими участок спектра поглощения монокристаллом пентацена толщиной 1 мк при температуре 77° К приведен на рис. 10. На рис. 11 изображены соответствующие кривые спектра поглощения. Согласно этим данным величина расщепления первого молекулярного

электронного возбуждения в кристалле пентацена равно около 1000 см^{-1} .

Наблюдаемая резкая поляризация полос поглощения поляризованного света монокристаллами антрацена, нафтацена и пентацена, несомненно, указывает на то, что соответствующие возбуждения кристалла являются коллективными возбуждениями — экситонными состояниями.

Изложенные в § 5 результаты численных расчетов [33] структуры экситонных зон в кристалле антрацена позволяют провести качественное сравнение теории и эксперимента. Если не учитывать влияние взаимодействия экситонов с фононами, которое будет рассмотрено ниже, то возбуждение экситонов светом поляризации E_0 и частоты ω с волновым вектором Q происходит при соблюдении условия поляризации $E_0 \parallel p_x$ и законов сохранения энергии и квазиимпульса

$$\hbar\omega = E_p(k), \quad k = Q, \quad (7,1)$$

где $|Q| = \frac{\omega}{c} n$, n — показатель преломления света частоты ω и поляризации E_0 . Так как показатель преломления сам зависит от частоты, то соотношения (7,1) могут выполняться в некоторой области значений ω и k . В связи с этим в спектре поглощения могут наблюдаться полосы. Учет взаимодействия экситонов с фононами приведет к дальнейшему их уширению.

Итак, можно ожидать, что полоса поглощения света соответствует эффективной части экситонных состояний, относящихся к некоторому интервалу значений k в области $|k| = \frac{\omega}{c} n = Q$, где n — показатель преломления, соответствующий частоте в максимуме поглощения. Две экситонные полосы имеют различные показатели преломления. Следовательно, энергетическая разность максимумов полос поглощения (резонансное расщепление) определяется равенством

$$\Delta E = \left| E_1^{(R_0)} \left(\frac{\omega_1}{c} n_1 \right) - E_2^{(R_0)} \left(\frac{\omega_2}{c} n_2 \right) \right|. \quad (7,2)$$

В экспериментах Бродина и Марисовой [55] при падении света на монокристалл антрацена перпендикулярно плоскости ab наблюдались дублетные полосы. В первом дублете одна из компонент представляет широкую полосу с максимумом около 25213 см^{-1} для случая, когда электрический вектор световой волны параллелен оси b в кристалле (b -компонента). Вторая компонента дублета соответствует a -компоненте спектра (электрический вектор световой волны параллелен оси a) и представляет полосу с максимумом около 25432 см^{-1} . Показатели преломления в максимумах полос b -компоненты и a -компоненты равны соответственно 3 и 2.

Надение света перпендикулярно плоскости **ab** соответствует рис. 4, а и рис. 5 (стр. 69 и 71). Согласно равенству (4,16) при этом векторы поляризации **p**₁ и **p**₂ двух компонент дублетного расщепления строго перпендикулярны. Рис. 4, а показывает, что длинноволновая компонента спектра поглощения должна иметь поляризацию, параллельную вектору **b** (*b*-компонента). Это заключение хорошо совпадает с экспериментальными наблюдениями. Величина расщепления может быть вычислена с помощью формулы (7,2) для каждого значения предполагаемой области взаимодействия (радиус R_0), если использовать экспериментальные значения (3 и 2) показателей преломления. Положения $cQ_b = 3cQ_0$ и $cQ_a = 2cQ_0$, где Q_0 — волновой вектор световой волны в вакууме для фотона $25\ 300\text{ см}^{-1}$, показаны на рис. 5 стрелками. Согласно рис. 5 получаем следующие значения величины расщеплений в зависимости от радиуса R_0 эффективной области взаимодействия между молекулами:

$$\Delta E \approx \begin{cases} 210\text{ см}^{-1}, & R_0 = 1\text{ мк}; \\ 200\text{ см}^{-1}, & R_0 = 0,1\text{ мк}; \\ 100\text{ см}^{-1}, & R_0 = 0,05\text{ мк}. \end{cases}$$

Сравнивая эти значения с экспериментальными ($\sim 220\text{ см}^{-1}$), мы видим, что область эффективного взаимодействия молекул в кристалле антрацена порядка 0,1 мк. Рис. 4, б и 4, в показывают особенности поглощения света, падающего перпендикулярно плоскостям **be** и **ae**. В первом случае (рис. 4, б) должны наблюдаться две полосы поглощения. Полоса с меньшей энергией поляризована вдоль оси **b**, и ее энергия близка к энергии полосы поглощения *b*-компоненты спектра, наблюдаемого при падении света перпендикулярно плоскости **ab**. Поляризация полосы поглощения с большей энергией направлена вдоль оси *c* кристалла. Если волновой вектор света ориентирован перпендикулярно плоскости **ae**, т. е. вдоль моноклинной оси, то в спектре поглощения должна наблюдаться одна полоса (переход во вторую зону запрещен) (см. рис. 4, в). Максимум интенсивности этой полосы поглощения должен наблюдаться, когда направление электрического вектора световой волны составляет $\approx 44^\circ$ с осью **a**.

Вследствие большого поглощения все экспериментальные данные по спектрам поглощения света антраценом получены с тонкими (около 0,07—0,3 мк) монокристаллами, развитые плоскости которых совпадают с плоскостью **ab**. Приготовить тонкие монокристаллы с развитыми плоскостями **be** и **ae** не удается. Недавно Марисова [74] исследовала спектры отраженного поляризованного света от граней **be** и **ae** монокристаллов антрацена. Полученные данные подтверждают выводы теории о числе и поляризации полос поглощения.

При сравнении экспериментальных данных с развитой выше теорией возбужденных состояний кристаллов следует иметь в виду, что теория развивалась в предположении жесткого закрепления молекул в узлах идеальной кристаллической решетки. Как мы увидим ниже, учет взаимодействий экситонных возбуждений с фононами, т. е. с колебаниями молекул в кристалле, может привести не только к количественным, но и к качественным изменениям энергетических состояний кристалла. Теория взаимодействия экситонов с фононами в настоящее время находится в стадии развития. Некоторые вопросы этой теории будут исследованы в гл. IV. Здесь же мы изложим качественные соображения, которые, по-видимому, подтверждаются экспериментальными данными. Знакомство с этими экспериментальными данными будет полезно и при дальнейшем развитии теории.

Вследствие взаимодействия экситонов с фононами в кристалле наряду с переходами, в которых не участвуют фононы (прямые переходы), будут проявляться возбужденные состояния, соответствующие одновременному образованию экситона и фонона (или нескольких фононов). Переход из основного в такие возбужденные состояния возможен при одновременном выполнении: а) закона сохранения энергии

$$E_\mu(\mathbf{k}) + \hbar\Omega_\nu(\mathbf{q}) = \hbar\omega, \quad (7,3)$$

где $\hbar\Omega_\nu(\mathbf{q})$ — энергия фонона ветви ν , \mathbf{q} — его волновой вектор, б) закона сохранения квазиимпульса

$$\mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{Q} \quad (7,4)$$

и в) определенных соотношений поляризации.

Согласно (7,3) и (7,4) переходы с участием фононов могут происходить не на один, а на разные подуровни экситонных зон. Это приводит к расширению полос поглощения. Распределение интенсивности в такой полосе зависит от величины экситон-фононной связи с различными ветвями фононных колебаний. Теория этого явления развивалась на основе некоторых моделей в работах Давыдова, Рацбы и Лубченко [75—77] для молекулярных кристаллов и в работе Тоязавы [78] для полупроводников и диэлектриков с большой диэлектрической проницаемостью. В гл. IV будут изложены результаты дальнейшего развития теории экситон-фононного взаимодействия в молекулярных кристаллах.

Кроме расширения полос поглощения, возможность смещения молекул в кристалле в некоторых случаях существенно сказывается на характере возбужденных состояний кристалла. Действительно, при переходе молекулы в возбужденное состояние изменяется энергия ее ван-дер-ваальсова взаимодействия с окружающими молекулами. В результате изменения взаимодействия появляется тенден-

ция к деформации решетки в области возбужденной молекулы. С другой стороны, резонансное взаимодействие между одинаковыми молекулами приводит к «размазыванию» молекулярного возбуждения по некоторой области кристалла. Если резонансное взаимодействие окажется более существенным (малые D_f и тяжелые молекулы), то в кристалле образуется экситонное состояние. В этом случае, грубо говоря, возбуждение переходит от одной молекулы к другой столь быстро, что не успевает произойти локальная деформация решетки. Наоборот, при слабых резонансных взаимодействиях, больших значениях D_f и легкой деформируемости решетки кристалла одновременно с возбуждением молекулы происходит локальная деформация кристалла — такое возбужденное состояние удобно назвать *локальным возбуждением*, так как его перемещения по кристаллу происходят очень медленно.

Локальные возбуждения по своим свойствам близки к возбуждениям примесных молекул в кристалле, когда отсутствует резонансное взаимодействие примесной молекулы с молекулами растворителя (малая концентрация примеси и значительное удаление энергии возбуждения примеси от энергии собственного поглощения).

К сожалению, численные оценки величин, определяющих возможности реализации того или иного типа возбужденных состояний, в реальных кристаллах весьма сложны. Резонансное взаимодействие характеризуется матрицей $L(\mathbf{k})$ с матричными элементами (3,7). Эта матрица определяет ширину экситонных зон. В общем случае она пропорциональна силе осциллятора соответствующего перехода в молекуле. Величина D_f вычисляется по формуле (3,6а). Деформируемость решетки можно оценить по значениям частот фоновых возбуждений в кристалле.

Итак, в реальных кристаллах, в зависимости от относительных значений величин $L(\mathbf{k})$, D_f и деформируемости решетки, возможны различного типа возбужденные состояния, которые в двух предельных случаях сводятся либо к экситонным возбуждениям, рассмотренным в §§ 2—6, либо к локализованным возбуждениям, которые рассматриваются в §§ 3 и 4 гл. V. Для некоторых возбужденных состояний молекул могут реализоваться и промежуточные случаи. Два указанных выше предельных типа возбужденных состояний существенно отличаются по своим свойствам, поэтому, как мы покажем ниже, они легко отождествляются в экспериментальных исследованиях. Действительно, поглощение, обусловленное рождением экситонов, отражает коллективные свойства возбуждений, что прежде всего проявляется в резонансном расщеплении (Davydov splitting) молекулярных полос поглощения и особой их поляризации. Поглощение, соответствующее образованию локализованных возбуждений, мало отличается от

поглощения, описываемого моделью ориентированного газа. Соответствующие полосы поглощения принято называть *полосами молекулярного поглощения*.

Как показывает опыт, экситонные состояния в молекулярных кристаллах обычно соответствуют чисто электронным внутримолекулярным возбуждениям и их комбинациям с некоторыми полностью симметричными внутримолекулярными колебаниями. Как правило, молекулярные термы, состоящие из комбинаций электронного возбуждения с неполносимметричными колебаниями атомов в молекуле, образуют в кристалле только локализованные возбуждения. Иллюстрацией этих правил могут служить спектры поглощения света монокристаллами нафталина и бензола при низких температурах.

Кристалл нафталина

Свободная молекула нафталина ($C_{10}H_8$) имеет симметрию D_{2h} . Кристалл относится к моноклинной сингонии с точечной группой симметрии C_{2h}^5 . В кристалле две молекулы в каждой элементарной ячейке, которая образуется тремя базисными векторами \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} . Вектор \mathbf{b} совпадает с моноклинной осью. Кристаллизуется нафталин в виде тонких пластинок с развитой плоскостью \mathbf{ab} . На основе рентгеноструктурных исследований [79] установлено, что молекулы в кристалле ориентированы своими длинными осями почти параллельно оси \mathbf{c} кристалла, а их средние оси расположены под углом $29,5^\circ$ к моноклинной оси. Молекулы в кристалле немного деформируются (длина некоторых C—C-связей изменяется на величину $\sim 0,006$ Å). Их местная группа симметрии становится C_i .

В отличие от молекул антрацена и нафтацена, первый электронный переход в свободной молекуле нафталина (частота $32\,020$ cm^{-1}) ориентирован, по-видимому, вдоль длинной оси молекулы [80] и является очень слабым (сила осциллятора $\sim 10^{-3}$). Возмущения молекулы, производимые неполносимметричными колебаниями, изменяют и электронное состояние молекулы. Так, возбуждение, соответствующее комбинации электронного перехода с неполносимметричным колебанием 438 cm^{-1} , относится к неприводимому представлению B_{2u} и имеет сравнительно большой дипольный момент перехода, ориентированный вдоль средней оси молекулы. Грубо говоря, неполносимметричное молекулярное колебание приводит к новому состоянию молекулы, волновая функция которого содержит малую примесь волновой функции второго электронного перехода. Деформация молекулы нафталина в кристалле также приводит к усилению и изменению ориентации дипольного электрического момента первого электронного перехода.

Спектр кристалла нафталина исследовался в работах [12, 81-83]. В табл. 7 приведены характеристики основных переходов

Таблица 7
Основные возбужденные состояния в нафталине

Переход	Возбуждения молекулы		Возбуждения кристалла, 20° К			$P \left(\frac{b}{a} \right)$
	Тип перехода	Частота, $см^{-1}$	a -компонента, $см^{-1}$	b -компонента, $см^{-1}$	ΔE , $см^{-1}$	
1	00	32 020	31 476	31 623	147	160
2	00+433	32 458	31 960	31 960	0	6,6
3	00+702	32 722	32 231	32 261	30	15
4	00+911	32 931	32 413	32 413	0	1

в молекуле и кристалле нафталина при температуре 20° К. На рис. 12 изображен участок спектра поглощения поляризованного света монокристаллом нафталина.

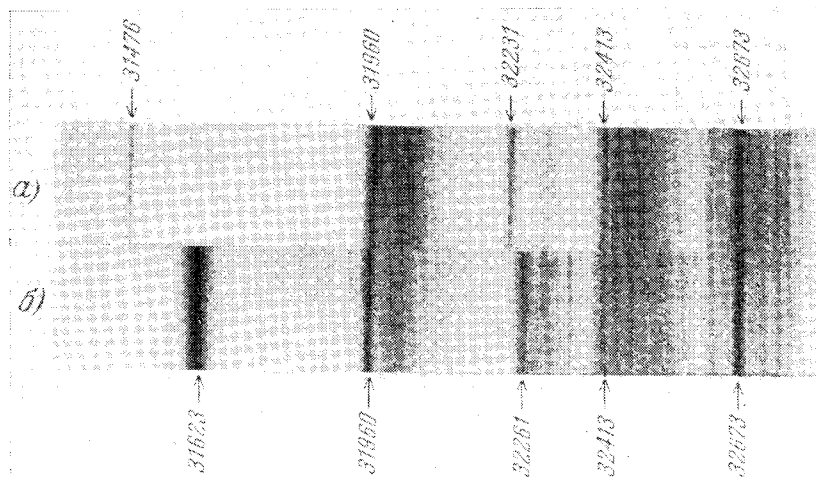


Рис. 12. Участок спектра поглощения поляризованного света монокристаллом нафталина при 20° К. а) Поляризация вдоль вектора а; б) поляризация вдоль вектора б. Частоты указаны в $см^{-1}$.

Из табл. 7 следует, что молекулярным переходам 1 и 3 в кристалле соответствуют экситонные состояния, а переходам 2 и 4 — локализованные возбуждения. Суммарная интенсивность полосы второго перехода в кристалле почти равна суммарной интенсив-

ности полос, соответствующих чисто электронному переходу 1. Для свободной молекулы интенсивность второго перехода почти в 10 раз превышает интенсивность первого перехода. Такое перераспределение интенсивности, по-видимому, связано с деформацией молекулы в кристалле.

Особый интерес представляет большая величина поляризационного отношения двух компонент дублета, соответствующего первому электронному переходу. Как показали Прихотько и Соскин [83], полоса $31\ 623\ см^{-1}$ в b -компоненте в 160 раз интенсивнее полосы $31\ 476\ см^{-1}$ в a -компоненте. Такая большая разница в интенсивности порождает сомнение в их принадлежности одному электронному возбуждению свободной молекулы. Эти сомнения полностью отпали в результате проведенных Шекой исследований [84], показавших наглядную картину процесса возникновения экситонного дублета в кристалле.

Шека исследовала спектр поглощения твердых растворов нафталина в дейтеронафталине ($C_{10}D_8$) в широком интервале концентраций. Спектр возбужденных состояний молекул дейтеронафталина сдвинут на $115\ см^{-1}$ в коротковолновую сторону по сравнению со спектром обычного нафталина. При малых концентрациях нафталина между его молекулами отсутствует резонансное взаимодействие и электронному внутримолекулярному переходу в кристалле соответствует одна полоса поглощения с частотой $31\ 541\ см^{-1}$. При увеличении концентрации нафталина начинают проявляться резонансные взаимодействия и эта полоса разделяется на две полосы, расстояние между которыми увеличивается по мере роста концентрации молекул нафталина. При переходе к чистому кристаллу нафталина (100%-ная концентрация) эти полосы образуют экситонный дублет, указанный в табл. 7.

Кристалл бензола

Молекула бензола (C_6H_6) имеет симметрию группы D_{6h} . Поглощение света в ближайшей ультрафиолетовой области связано с переходом свободной молекулы из основного состояния в состояние электронного возбуждения неприводимого представления B_{2u} группы D_{6h} (1). Чисто электронный переход такого типа запрещен в дипольном приближении. Ему соответствует частота $38\ 089\ см^{-1}$. Переход в состояние, образованное комбинацией электронного возбуждения с неполносимметричным колебанием E_{2g} (частоты $520\ см^{-1}$), является разрешенным.

1) Мы используем обозначения неприводимых представлений и таблицу характеров группы D_{6h} из работы [85]. Линии пересечения с бензольным кольцом узловых плоскостей волновой функции неприводимого представления B_{2u} проходят через углеродные атомы [14].

Спектр поглощения поляризованного света в монокристаллах бензола исследовался в работах Броуде, Медведева и Прихотько [11, 86, 87]. Согласно рентгенографическим исследованиям [88] кристалл бензола относится к ромбической системе, точечная группа V_h^{15} с четырьмя молекулами в элементарной ячейке, которая образована тремя взаимно перпендикулярными векторами a , b , c , абсолютные величины которых соответственно равны 7,28; 9,45; 6,73 Å. В кристалле молекула бензола немного искажается (изменение некоторых C—C-связей порядка 0,005 Å) и первый электронный переход ($38\,089\text{ см}^{-1}$) становится разрешенным.

Таблица 8
Основные возбужденные состояния в бензоле

Переход	Возбуждения молекулы		Возбуждения в кристалле, см^{-1}			
	Тип перехода	Частота, см^{-1}	a-компонента	c-компонента	b-компонента	ΔE
1	00	38 039	37 803	37 843*	—	40
2	00+523	38 612	от 33 351 до 33 485	от 33 351 до 33 485	от 33 351 до 33 585	0
3	00+925	39 014	33 724	33 768	—	44
4	00+523+925	39 537	от 39 275 до 39 372	от 39 275 до 39 372	от 39 275 до 39 372	0
5	00+2×925	39 939	39 667*	39 690*	—	23
6	00+3×925	40 864	40 600	40 615	—	15

В табл. 8 приведены некоторые результаты исследований [11, 86, 87] при температуре 20°K спектров поглощения различных ориентированных монокристаллов бензола. Состояния, отмеченные звездочками, являются дублетными (с расстоянием $1\text{--}7\text{ см}^{-1}$). Второму и четвертому молекулярным уровням в кристалле соответствуют локализованные возбуждения со сложной структурой. Во всех трех компонентах спектра структура второй и четвертой полос остается одинаковой. Различия наблюдаются только в их относительной интенсивности. Полосы поглощения кристалла, соответствующие 1, 3, 5, 6 внутримолекулярным переходам, относятся к экситонным возбуждениям, поэтому они проявляются в разных компонентах спектра с разными частотами.

При исследовании спектров твердых растворов бензола в дейтеробензоле Броуде и Оноприенко [89] обнаружили постепенное развитие резонансного расщепления с ростом концентрации молекул одного типа. При очень малых концентрациях бензола в дейтеробензоле полоса поглощения, соответствующая внутримолеку-

лярному электронному переходу $38\,089\text{ см}^{-1}$, является единичной. Однако уже при концентрации $10\text{--}15\%$ наблюдается заметное расщепление этой полосы на две компоненты: величина расщепления $\sim 3\text{--}4\text{ см}^{-1}$. При концентрации 50% резонансное расщепление достигает 20 см^{-1} . С ростом концентрации расщепление увеличивается почти линейно, достигая 40 см^{-1} при 100% -ной концентрации.

Итак, на примере спектров поглощения кристаллов антрацена, нафтацена, пентацена, нафталина и бензола мы видим, что полосы поглощения поляризованного света в кристаллах при низких температурах можно грубо разделить на два типа: а) полосы, соответствующие возбуждению экситонов, проявляющиеся в разных компонентах спектра с разной интенсивностью и разными частотами; б) полосы, соответствующие образованию локализованных возбуждений. В ближнем ультрафиолете в спектрах антрацена и нафтацена наблюдаются только экситонные возбуждения. В спектрах нафталина и бензола имеются как экситонные, так и локализованные возбуждения. Локализованные возбуждения соответствуют внутримолекулярным термам, образованным комбинацией электронного возбуждения с непериодическими колебаниями атомов в молекуле.

Вид и характер экситонных полос поглощения в спектрах молекулярных кристаллов весьма разнообразен. В спектрах антрацена и нафтацена это широкие интенсивные полосы, что находится в соответствии с большими силами осцилляторов молекулярных переходов. В спектре бензола полосы экситонного поглощения сравнительно узкие. В спектре нафталина полосы первого экситонного дублета значительно отличаются по интенсивности. В других же случаях интенсивности компонент дублетов одного порядка. В настоящее время еще нет теории, объясняющей все эти разнообразные случаи.

§ 8. Экситонная люминесценция

Возникающие в кристалле под действием света экситонные и локализованные возбуждения являются неравновесными. Энергия таких возбуждений полностью или по частям может переходить в тепловую энергию излучения (люминесценция) или вызывать фотоэффект, фотохимические реакции и т. д. Наиболее характерным свойством экситонных состояний является то, что они охватывают большие (по сравнению с постоянной решетки) области кристалла и перемещаются, вообще говоря, от одной области к другой. Такая миграция энергии возбуждения весьма существенна. Она является основой ряда явлений, например таких, как сенсibilизированная люминесценция или тушение, когда энергии

возбуждения основного вещества кристалла передается примесям, которые ее излучают либо переводят в тепловую, химическую или другие виды энергии.

Характер протекания упомянутых процессов определяется структурой энергетических полос экситонов и их взаимодействием с колебаниями решетки кристалла, дефектами решетки и посторонними примесями. Кинетика этих процессов существенно зависит от температуры. В этом разделе речь будет идти о качественном описании явлений, связанных с люминесценцией.

Процесс люминесценции является одним из возможных среди конкурирующих процессов превращений части или всей энергии электронно-колебательного возбуждения молекул кристалла в другие виды энергии. Среди таких конкурирующих процессов особенно важными являются процессы безизлучательного перехода части или всей энергии возбуждения в тепловую энергию колебаний решетки, т. е. в энергию фононов. Количественная теория безизлучательных переходов энергии возбуждения в энергию фононов в настоящее время еще не развита. Для качественного описания этих процессов приходится использовать в основном экспериментальные данные.

Безизлучательные процессы в твердых телах ответственны за установление теплового равновесия, т. е. статистического распределения энергии по всем степеням свободы кристалла. Вероятность безизлучательных переходов и, следовательно, скорость установления теплового равновесия зависят от силы связи соответствующих возбуждений с фононами колебаний решетки. По-видимому, связь между внутримолекулярными колебаниями и колебаниями решетки значительно больше связи электронных возбуждений молекул с колебаниями решетки. В связи с этим при низких температурах электронно-колебательные возбуждения сравнительно быстро (время $\sim 10^{-12} - 10^{-13}$ сек) теряют энергию возбуждения, соответствующую внутримолекулярным колебаниям. Поэтому люминесценция происходит с нижайшего состояния электронного возбуждения на основное или колебательные возбуждения в основном электронном состоянии. При поглощении света переходы осуществляются из основного состояния в состояния электронного или электронно-колебательного возбуждений.

Такого рода переходы в примесных молекулах твердых растворов иллюстрируются на рис. 13 для случая низких температур. Спектр поглощения начинается полосой чисто электронного перехода (частота ω_0') и продолжается в коротковолновую область (частоты ω_1' , ω_2' , ...). Разности частот равны частотам внутримолекулярных колебаний в возбужденном состоянии молекулы. Спектр люминесценции начинается частотой ω_0 электронного перехода и продолжается в длинноволновую область (частоты ω_1 ,

ω_2, \dots). Разности частот $\omega_i - \omega_0 = \Omega_i$ соответствуют внутримолекулярным колебаниям в основном состоянии молекулы. Если связь электронного возбуждения с фононами решетки мала, то $\omega_0 \approx \omega_0'$ и спектры поглощения и люминесценции смыкаются у частоты ω_0 . При повышении температуры и в основном, и в возбужденных электронных состояниях внутримолекулярные колебательные степени свободы «заселяются» пропорционально бальцовскому множителю

$$\exp(-\hbar\Omega_i/kT),$$

поэтому спектры поглощения и люминесценции перекрываются.

Опыт показывает, что, кроме установления равновесного распределения энергии между фононами решетки и внутримолекулярными колебательными степенями свободы молекул, в кристалле в течение времени жизни электронных возбуждений ($10^{-8} - 10^{-9}$ сек) устанавливается квазиравновесное распределение электронных возбуждений разного рода, если разность их энергий не очень сильно превышает среднюю энергию фононов. Например, при наличии двух типов возбужденных состояний с энергиями E_1 и E_2 отношение числа возбужденных состояний такого типа определяется равенством

$$\frac{N(2)}{N(1)} = \frac{p_2}{p_1} \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right), \quad (8,1)$$

где p_i — кратность соответствующего состояния, T — температура. После установления равновесного распределения, при $E_2 - E_1 \gg kT$, в кристалле имеются только возбуждения типа E_1 . Правилу (8,1) подчиняются и подуровни любой экситонной зоны кристалла.

Световая волна с частотой ω и волновым вектором Q возбуждает в кристалле состояние с энергией $E(k) = \hbar\omega$ при $k = Q$. В результате установления квазиравновесного распределения при $T \approx 0$ экситонное возбуждение «скатится» на подуровень с таким значением k , при котором $E(k)$ имеет минимальное значение E_0 . При $T \neq 0$ подуровни экситонной зоны «заселяются» в

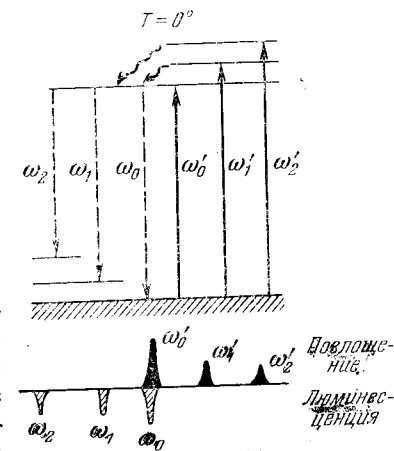


Рис. 13. Схема спектров поглощения и люминесценции примесных молекул при низкой температуре.

соответствии с бoльцмановским множителем

$$\exp \left\{ -\frac{E(\mathbf{k}) - E_0}{kT} \right\}. \quad (8.2)$$

Вследствие установления квазиравновесного распределения за время жизни электронного возбуждения люминесценция кристаллов начинается с полосы, относящейся к электронному возбуждению наименьшей энергии¹⁾.

Перейдем к исследованию особенностей люминесценции молекулярных кристаллов, в которых большую роль играют экситонные состояния.

Люминесценция чистых кристаллов

Рассмотрим вначале люминесценцию идеальных кристаллов, не содержащих примесей и дефектов и имеющих достаточно большие размеры. Пусть кристалл относится к типу антрацена, в котором под действием света возбуждаются только экситонные состояния. Характер люминесценции таких кристаллов, как мы увидим ниже, существенно зависит от температуры и структуры экситонной зоны.

Допустим, что под действием света возбуждается экситон только из нижней зоны $E(\mathbf{k})$. Область изменения абсолютных значений волнового вектора \mathbf{k} определяется грубо интервалом $0, \pi/a$, где a — средний размер постоянной решетки. Вследствие закона сохранения квазиимпульса возбуждается только подуровень экситонной зоны со значением $\mathbf{k} = \mathbf{Q}$, где $|\mathbf{Q}| = 2\pi/\lambda$. Поскольку $\lambda \gg \gg a$, возбуждается подуровень экситонной зоны, соответствующий центру ($\mathbf{k} \approx 0$) бриллюэновской зоны.

Рассмотрим теперь два возможных предельных случая.

а) Значение $E(\mathbf{Q})$ находится вблизи дна экситонной зоны с энергией E_0 (случай положительной эффективной массы экситона) так, что выполняется неравенство²⁾

$$E(\mathbf{Q}) - E_0 \ll kT. \quad (8.3)$$

¹⁾ Здесь мы рассматриваем только синглетные возбужденные состояния. Ароматические молекулы имеют также триплетные состояния меньшей энергии. В обычных условиях в молекулярных кристаллах переход синглетных возбуждений в триплетные сильно запрещен и, как правило, требует больше времени, чем время жизни синглетного возбужденного состояния. Имеется также указание^[90], что в твердом растворе азулена в нафталине люминесценция происходит не из первого, а из второго возбужденного состояния молекулы азулена.

²⁾ Если эффективная масса положительна, т. е. энергия экситона возрастает при увеличении квазиимпульса, то в изотропном кристалле для поперечных экситонов

$$E(\mathbf{Q}) - E_0 = \frac{\hbar^2 \mathbf{Q}^2}{2m^*}.$$

б) Значение $E(\mathbf{Q})$ находится на таком расстоянии от дна зоны E_0 , что выполняется неравенство

$$E(\mathbf{Q}) - E_0 \gg kT. \quad (8.4)$$

Рассмотрим случай, когда выполняется неравенство (8.3). В этом случае в спектре поглощения наблюдается полоса с частотой

$$\omega_1 = \hbar^{-1} E(\mathbf{Q})$$

и вполне определенной поляризацией. После поглощения света устанавливается квазиравновесное распределение и экситоны заполняют некоторую область экситонной зоны вблизи значений $\mathbf{k} \approx \mathbf{Q}$, тем более широкую, чем выше температура. Однако в силу закона сохранения квазиимпульса люминесценция с прямым переходом кристалла в основное состояние возможна только с подуровня $\mathbf{k} = \mathbf{Q}$. Поэтому в спектре люминесценции должна наблюдаться поляризованная полоса, резонансно совпадающая с полосой поглощения.

Люминесценция из состояний экситонной зоны с волновыми векторами $\mathbf{k} \neq \mathbf{Q}$ в идеальной решетке возможна также с участием фононов с импульсом \mathbf{q} , удовлетворяющим равенству $\mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{Q}$. Переходы с участием фононов маловероятны. Они обуславливают слабый фон вокруг основной частоты ω_1 . При повышении температуры интенсивность фона увеличивается (растет вероятность переходов) и он расширяется в сторону коротких волн, так как увеличивается область заполнения состояний с $\mathbf{k} \neq \mathbf{Q}$. Люминесценция из состояний с $\mathbf{k} \neq \mathbf{Q}$ возможна также в местах нарушения трансляционной симметрии кристалла (дефекты решетки, поверхность кристалла). Переходы такого типа также маловероятны. Они создают фон около полосы ω_1 , интенсивность которого пропорциональна концентрации дефектов и не зависит от температуры, если дефекты решетки не вызываются тепловым движением. Фон, возникающий из-за нарушения трансляционной симметрии, не может иметь строгой поляризации.

Возможны также переходы из экситонных состояний не непосредственно в основное состояние, а в колебательные подуровни основного состояния, соответствующие «колебательным зонам», т. е. зонам, возникающим из внутримолекулярных колебаний при

Подставляя, далее, значение (2,20) для эффективной массы, находим

$$E(\mathbf{Q}) - E_0 = \frac{1}{4}(Qa)^2 \Delta L, \quad (8.3a)$$

где ΔL — ширина экситонной зоны, a — постоянная решетки. Для квантового перехода с энергией $\sim 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ и $a \sim 10^{-7} \text{ см}$ имеем

$$E(\mathbf{Q}) - E_0 \approx 10^{-4} \Delta L.$$

Если эффективная масса экситона отрицательна, то $E(\mathbf{Q}) - E_0 \approx \Delta L$.

объединении молекул в кристалл. Каждому внутримолекулярному колебанию в кристалле, содержащем σ молекул в элементарной ячейке, соответствует σ колебательных зон с энергиями $\hbar\Omega_i(\mathbf{q})$, $i = 1, 2, \dots, \sigma$, где \mathbf{q} — волновой вектор. Разрешенные электронные переходы комбинируют с колебательными зонными состояниями, соответствующими полносимметричным молекулярным колебаниям. Ширины таких колебательных зон и их взаимное расстояние практически равны нулю, т. е. $\Omega_i(\mathbf{q}) \approx \Omega$, так как при таких полносимметричных внутримолекулярных колебаниях отсутствуют резонансные взаимодействия¹⁾.

Квантовые переходы из экситонных состояний в состояния колебательных зон с испусканием фотонов (ω , Q) возможны при выполнении правил отбора

$$\hbar\omega = E_p(\mathbf{k}) - \hbar\Omega(\mathbf{q}), \quad \mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{Q}. \quad (8,5)$$

Эти правила отбора могут выполняться для любого значения \mathbf{k} . Поэтому с некоторой вероятностью возможны переходы со всех занятых подуровней экситонной зоны.

Второй особенностью переходов в состояния колебательных зон (в кристаллах, содержащих не менее двух молекул в элементарной ячейке) является то, что они приводят к испусканию неполяризованного излучения. Покажем это на примере кристаллов, содержащих две молекулы в элементарной ячейке, с симметрией, соответствующей точечной группе C_{2h} (см. табл. 2). Две колебательные зоны такого кристалла, относящиеся к одному полносимметричному внутримолекулярному колебанию неприводимого представления A_{1g} группы симметрии D_{2h} (см. табл. 3), характеризуются неприводимыми представлениями A_g и B_g . В этом можно убедиться, используя формулы (6,6) и (6,7). Дипольный момент перехода из экситонного состояния A_u в колебательную зону A_g (как и переход в основное состояние кристалла) относится к неприводимому представлению $A_u \times A_g = B_u$, т. е. направлен вдоль моноклинной оси кристалла. Дипольный же момент перехода из того же состояния в колебательную зону B_g относится к неприводимому представлению $A_u \times B_g = B_u$, т. е. направлен перпендикулярно моноклинной оси.

Итак, в люминесценции кристалла наряду с поляризованной полосой частоты ω_1 , относящейся к переходу в основное состояние,

¹⁾ Колебательные зоны, соответствующие внутримолекулярным колебаниям, проявляющимся в инфракрасном спектре, обладают конечной шириной из-за резонансного взаимодействия между дипольными моментами переходов в молекулах. Возбуждения такого типа имеют свойства экситонных состояний для электронных возбуждений. В частности, в кристаллах с несколькими молекулами в элементарной ячейке могут наблюдаться резонансные расщепления полос инфракрасного поглощения.

могут появляться неполяризованные полосы в области частот $\omega_i = \omega_1 - \Omega_i$, где Ω_i — частоты внутримолекулярных колебаний в основном электронном состоянии молекулы. При возрастании температуры электронно-колебательные полосы люминесценции расширяются (заполняется большее число подуровней экситонной зоны) и их интенсивность возрастает.

На рис. 14 изображена схема энергетических уровней кристалла при условии выполнения неравенства (8,3). Учитывается только

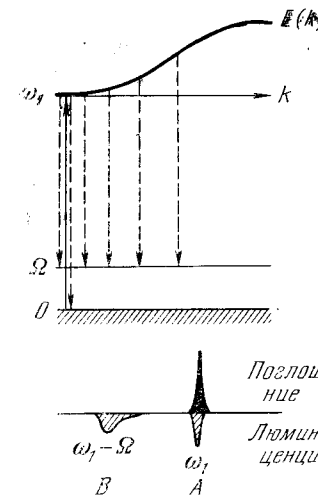


Рис. 14. Схема спектров поглощения и люминесценции кристалла, обусловленных полосой возбуждения с положительной эффективной массой экситонов.

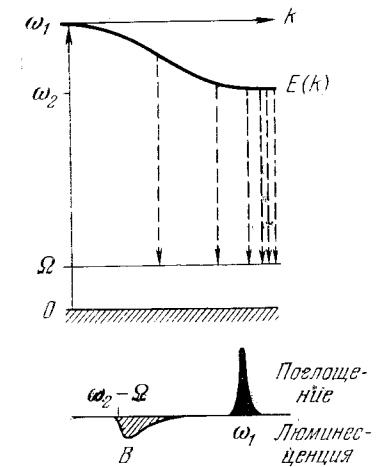


Рис. 15. Схема спектров поглощения и люминесценции кристалла, обусловленных полосой возбуждения с отрицательной эффективной массой экситонов.

одно внутримолекулярное колебание. Сплошная стрелка указывает переход при поглощении. Пунктирные стрелки указывают переходы при люминесценции. Полоса A относится к переходу в основное состояние. Она резонансно совпадает с полосой поглощения. Полоса B характеризует переходы в колебательные подуровни основного состояния.

Рассмотрим теперь случай, когда выполняется неравенство (8,4). На рис. 15 приведена схема энергетической зоны, в которой значение $E(Q)$ находится вблизи верхнего края зоны (отрицательная эффективная масса). При поглощении света наблюдается полоса в области частоты $\omega_1 = \hbar^{-1} E(Q)$. После поглощения света и установления квазиравновесного распределения в кристалле

будут экситоны со значениями k , соответствующими энергии, близкой к дну экситонной зоны. На рис. 15 этим значениям соответствует $|k| = \pi/a$. Прямой переход из этих состояний в основное состояние кристалла запрещен правилом отбора $k = 0$, а переходы с участием фононов маловероятны. С этими переходами конкурируют безизлучательные переходы энергии возбуждения в тепло и переходы в колебательные зоны, соответствующие внутримолекулярным колебаниям. Последние переходы на рис. 15 указаны пунктирными стрелками.

Таким образом, при выполнении неравенства (8,4) люминесценция из экситонных состояний затруднена, так как более вероятная полоса люминесценции, резонансно совпадающая с полосой поглощения, либо отсутствует, либо очень слаба (из-за слабого заполнения соответствующего подуровня экситонной зоны). В спектре люминесценции присутствуют только полосы B , относящиеся к переходам с возбуждением внутримолекулярных колебаний. Эти полосы находятся с длинноволновой стороны от полосы поглощения на расстояниях

$$\Omega_i + \frac{E(Q) - E(\pi/a)}{\hbar}.$$

При возрастании температуры ширины полос и их интенсивности увеличиваются в соответствии с более полным заполнением подуровней экситонной зоны, достигая значения ΔL при $\Delta L \approx kT$. Следовательно, при достаточно высоких температурах ширина электронно-колебательных полос люминесценции грубо характеризует ширину экситонной зоны, если последняя не перекрывается с другими зонами.

Если в кристалле имеется несколько экситонных зон и локальные возбуждения, то в спектре поглощения должно наблюдаться, в соответствии с правилами отбора, несколько полос поглощения определенной поляризации. При низких температурах после установления квазиравновесного распределения в кристалле останутся только экситоны с энергиями, близкими к энергии E_0 дна первой экситонной зоны. Характер люминесценции в этом случае, в соответствии с вышесказанным, будет зависеть от отношения величин kT и $E(Q) - E_0$. При достаточно высоких температурах в условиях квазиравновесного распределения в кристалле присутствуют возбужденные состояния и в области второй экситонной зоны. Если при этом $E_2(Q) - E_0 \ll kT$; то в спектре люминесценции должны наблюдаться две поляризованные полосы, резонансно совпадающие с полосами поглощения. Если $E_2(Q) - E_0 \gg kT$ и $\min(E_2(k) - E_0) \ll kT$, то люминесценция из состояний второй зоны возможна только при переходах на колебательные подуровни основного состояния.

Люминесценция кристаллов, содержащих примеси

Как правило, даже хорошо очищенные кристаллы содержат примеси. Иногда такие примеси вводятся искусственно. Различного рода дефекты решетки и тепловые флуктуации плотности также являются своеобразными примесями. В дальнейшем под примесными молекулами мы будем понимать локальные включения произвольного вида.

Если энергия возбужденных состояний примесных молекул несколько меньше энергии первой экситонной зоны, то, при установлении квазиравновесного распределения, энергия возбуждения кристалла при низких температурах переходит в энергию возбуждения примесных молекул. Если при этом вероятность безизлучательных переходов энергии возбуждения в тепло меньше вероятности излучения, то примесные молекулы будут источниками люминесценции. Хотя в таких условиях центры люминесценции и являются примесными молекулами, роль экситонов в люминесценции велика. Они передают энергию, поглощенную молекулами основного вещества, молекулам примеси.

Энергия экситонного возбуждения перемещается по кристаллу и, достигая примесных молекул, переводит их в возбужденное состояние. При движении по кристаллу экситоны рассеиваются на фононах. Если время жизни экситонов значительно превышает среднее время между двумя столкновениями их с фононами, то распределение экситонов в кристалле можно описать с помощью диффузионного уравнения¹⁾.

Представление о диффузионном характере движения экситонов использовалось в работах Аграновича и Файдыша [93] и в ряде других работ [94-100].

Миграция энергии возбуждения в кристалле доказана многими экспериментальными работами. За время 10^{-8} сек экситон успевает

¹⁾ Наряду с экситонным механизмом миграции энергии возможен также механизм реабсорбции, когда основное вещество испускает излучение, которое поглощается основным веществом и примесью. Вольф [91] показал, что эффективность второго механизма в кристаллах нафталина с примесью антрацена на несколько порядков ниже эффективности первого механизма. В некоторых случаях влияние реабсорбции весьма велико. Относительная роль обоих механизмов миграции энергии исследовалась в теоретической работе Аграновича [92]. Теория диффузионного движения экситонов рассматривает экситон как точечное образование. Если учесть значительную пространственную протяженность экситона ($\sim 10^3$ постоянных решетки), то переход экситонного возбуждения на примесные молекулы не обязательно связан с его перемещением — достаточно, чтобы примесь оказалась в области кристалла, охваченной возбуждением. Этот эффект делается еще более важным, если учесть, что примесная молекула оказывает на экситон «привязывающее» действие.

пробежать расстояние, соответствующее десяткам и сотням тысяч постоянных решетки. Миграцией и передачей энергии возбуждения от основного вещества кристалла к малым количествам примесей, которые становятся центрами свечения, объясняется тот факт, что при низких температурах основная часть люминесценции происходит с уровней примесных молекул даже в том случае, когда концентрация примеси не превышает сотой или тысячной доли весового процента.

Например, Липсетт и Деккер [101] показали, что при концентрации нафтацена в кристаллическом антрацене, равной 10^{-6} моля, интенсивность люминесценции нафтацена сравнивается с интенсивностью люминесценции молекул антрацена. При этом непосредственно молекулы нафтацена получают только 10^{-6} долю энергии, поглощаемой кристаллом. При тех же концентрациях молекул нафтацена в жидком или твердом (стеклообразном) растворе люминесценция нафтацена отсутствует. В работе Борисова и Вишневого [102] показано, что заметная люминесценция антрацена в кристалле нафталина появляется уже тогда, когда расстояние между молекулами антрацена составляет $\sim 0,1$ мк.

Очень малые количества примесей практически нельзя обнаружить химическими методами анализа. В связи с этим в ряде работ примесная люминесценция принималась за люминесценцию чистого кристалла. Так, например, долгое время считалось, что основной спектр люминесценции кристалла нафталина, начинающийся полосой с частотой $31\,062\text{ см}^{-1}$, обусловлен молекулами нафталина. Только в 1958 г. в работе Прихотько и Шпака [103] было убедительно показано, что эта люминесценция обязана присутствию в нафталине малых количеств β -метилнафталина, α -нафтола и других примесей.

Наиболее полное исследование примесной и собственной люминесценции нафталина проведено в работах Шпака и Шеки [104-106]. Ими показано, что в кристаллах нафталина, содержащих малую примесь β -метилнафталина, поглощенная световая энергия (при $20,4^\circ\text{К}$) передается мигрирующими по кристаллу экситонами молекулам примеси, которые и оказываются центрами свечения. По мере очистки кристалла от примесей начинает появляться в a -компоненте полоса люминесценции с частотой $31\,480\text{ см}^{-1}$, которая очень близка к полосе с максимумом $31\,476\text{ см}^{-1}$ в спектре поглощения (см. табл. 7). Поляризация люминесценции и резонансное совпадение с полосой спектра поглощения указывают, что эта полоса люминесценции относится к прямым переходам из экситонного состояния в основное. Как показано выше, такая люминесценция возможна, если подуровень $E_c(Q)$ находится вблизи дна зоны. Таким образом, характер люминесценции показывает, что эксито-

ны в a -полосе кристалла нафталина в области $k \approx 0$ имеют положительную эффективную массу.

При температуре 20°К значение kT ($\sim 14\text{ см}^{-1}$) примерно в 10 раз меньше разности энергий между дном E_0 первой зоны в a -компоненте и значением $E_c(Q)$ ($31\,623\text{ см}^{-1}$) в соответствующей зоне b -компоненты. Поэтому подуровни $E_c(Q)$ в состоянии квазиравновесия не заполняются и не участвуют в люминесценции. Однако при повышении температуры кристалла до 77°К в спектре

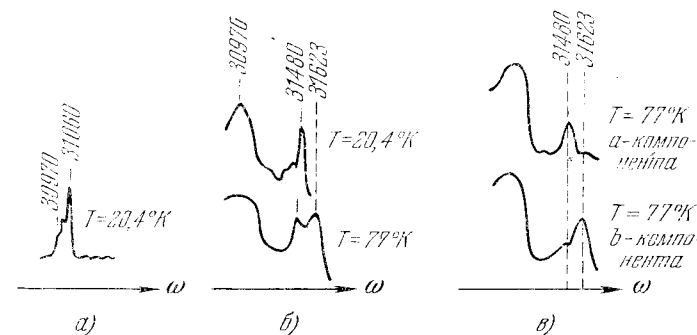


Рис. 16. Микрофотограммы спектров люминесценции монокристалла нафталина: а) кристалл, содержащий малую примесь β -метилнафталина; б) люминесценция чистого кристалла без учета ее поляризации; в) поляризованная люминесценция чистого кристалла.

люминесценции нафталина появляется еще одна полоса с частотой $31\,623\text{ см}^{-1}$, которая поляризована по b -направлению. Положение этой полосы совпадает с полосой, наблюдаемой в b -компоненте спектра поглощения. Такое изменение спектра люминесценции легко понять, если учесть, что при температуре 77°К значение kT (54 см^{-1}) только в 2,7 раза меньше $E_c(Q) - E_0$, а вероятность переходов в основное состояние с уровня $E_c(Q)$ в 160 раз больше вероятности перехода с уровня $E_a(Q)$.

На рис. 16 представлены микрофотограммы спектров люминесценции, полученные в работе Шпака и Шеки [106]. Рис. 16, а изображает люминесценцию кристалла нафталина, содержащую малую примесь β -метилнафталина, при $20,4^\circ\text{К}$. Хорошо видна полоса люминесценции с максимумом $31\,060\text{ см}^{-1}$, соответствующая свечению примеси. На рис. 16, б изображены микрофотограммы люминесценции очень чистого кристалла нафталина при температурах $20,4$ и 77°К . Измерения проводились без учета поляризации. Примесная полоса люминесценции почти незаметна. При $20,4^\circ\text{К}$ имеется экситонная полоса люминесценции $31\,480\text{ см}^{-1}$, а при 77°К —

две экситонные полосы люминесценции, соответствующие резонансному дублету полос в спектре поглощения. Экситонный характер этих полос люминесценции подтверждается при исследовании их поляризации (рис. 16, *а*). На рис. 16, *б* и *в* также видна широкая неполяризованная полоса люминесценции с максимумом около

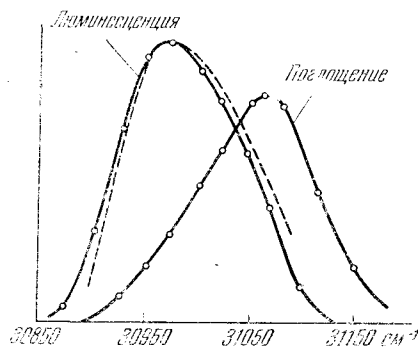


Рис. 17. Спектр поглощения и люминесценции монокристалла нафталина при 100° К, соответствующий переходам между возбужденным электронным состоянием и колебательным уровнем частоты 512 см⁻¹ в основном состоянии молекулы.

с колебательных подуровней основного состояния в электронную зону¹⁾.

Связь электронных переходов с фононами в кристалле нафталина слабая, поэтому в первом приближении можно пренебречь расширением полос за счет взаимодействия с фононами. В этом приближении форма полосы поглощения должна определяться кривой

$$F_{\text{погл}}(E) = \rho(E - E_0) w(E, \Omega) \exp\left(-\frac{h\Omega}{kT}\right), \quad (8,6)$$

где $\rho(E - E_0)$ — плотность распределения подуровней с энергией E в экситонной зоне, $w(E, \Omega)$ — вероятность дипольного перехода между подуровнями экситонной зоны и колебательным состоянием Ω . Если допустить, что вероятность безизлучательных переходов энергии возбуждения в тепло со всех подуровней экситонной

¹⁾ В кристалле нафталина экситонные зоны обеих компонент резонансно го расщепления частично перекрываются [107], поэтому в действительности переходы происходят между подуровнями такой сложной зоны и колебательными подуровнями основного состояния.

зоны одинакова, то форма полосы люминесценции должна выражаться кривой

$$F_{\text{люм}}(E) = AF_{\text{погл}}(E) \exp\left(-\frac{E - E_0}{kT}\right). \quad (8,7)$$

На рис. 17 пунктирная кривая изображает функцию $F_{\text{люм}}(E)$, полученную с помощью (8,7) из кривой поглощения $F_{\text{погл}}(E)$.

Итак, исследуя поляризацию и изменение с температурой интенсивности полос люминесценции достаточно чистых монокристаллов и сравнивая их со спектром поглощения, можно в ряде случаев однозначно установить их природу. Резко поляризованные полосы люминесценции, поляризация и положение которых совпадают с поляризацией и положением компонент резонансных дублетов в спектре поглощения, относятся к переходам из экситонных зон непосредственно в основное состояние. При низких температурах в спектре люминесценции наблюдается только длинноволновая компонента дублета. Переходам из экситонных зон на колебательные подуровни основного состояния в спектре люминесценции соответствуют сравнительно широкие, размытые и неполяризованные полосы. Их ширина существенно возрастает с температурой. Они легко отличаются от сравнительно узких полос люминесценции примесей и локальных возбуждений. Ширины таких полос мало изменяются с температурой.

Указанные выше особенности различных полос спектра люминесценции хорошо подтверждаются и при исследовании спектра люминесценции кристалла антрацена. Обычно наблюдаемая при низких температурах люминесценция антрацена связана, как показали Прихотько и Фуголь [108], с высвечиванием примесей. Люминесценция очень чистого антрацена при 4,2° К исследовалась в работе Александера и др. [109]. Наиболее полные исследования поляризованной люминесценции антрацена при температурах 20,4, 77 и 290° К проведены в работе Шлака и Шермет [110]. Основные результаты, полученные при этих исследованиях, сводятся к следующему. Показано, что при температуре 20,4° К спектр люминесценции очень чистых кристаллов антрацена в *b*-компоненте начинается широкой интенсивной полосой (ширина ~60 см⁻¹) с максимумом в области частоты 25 055 см⁻¹. Поляризация и положение коротковолнового крыла этой полосы совпадают с положением и поляризацией полосы в *b*-компоненте спектра поглощения. В длинноволновую сторону от первой полосы люминесценции расположены широкие полосы люминесценции, которые, по-видимому, соответствуют переходам с уровней экситонной полосы на колебательные подуровни основного состояния, относящиеся к полностью симметричным внутримолекулярным колебаниям 394, 1167, 1262, 1402, 1558 и 1644 см⁻¹ в спектре комбинационного

рассеяния. Эти же полосы наблюдаются в a -компоненте спектра люминесценции.

При температуре 77°K , кроме указанных выше полос, в a -компоненте спектра появляется полоса люминесценции в области частот $25\,200 \text{ см}^{-1}$. Коротковолновый край этой полосы доходит до частоты $25\,300 \text{ см}^{-1}$ и частично перекрывается с полосой поглощения, соответствующей компоненте резонансного дублета (с максимумом $25\,432 \text{ см}^{-1}$). В b -компоненте спектра эта полоса люминесценции отсутствует.

Ширина полос люминесценции, относящихся к переходам с подуровней экситонных зон в основное состояние, обусловлена взаимодействием электронных переходов с колебаниями решетки. В результате этих взаимодействий делаются разрешенными переходы с разных подуровней экситонной зоны, при условии $\mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{Q}$. В антрацене экситонные полосы шире, чем в нафталине и бензоле. Это связано со значительным взаимодействием электронного возбуждения (большая сила осциллятора) с колебаниями решетки кристалла. О сравнительно большом взаимодействии электронного возбуждения с колебаниями решетки свидетельствуют и значительное уширение полос люминесценции при повышении температуры (до 500 см^{-1} при 290°K) и лишь частичное перекрывание экситонных полос люминесценции и поглощения.

ТЕОРИЯ ЭКСИТОННЫХ СОСТОЯНИЙ В ПРЕДСТАВЛЕНИИ ВТОРИЧНОГО КВАНТОВАНИЯ (НЕПОДВИЖНЫЕ МОЛЕКУЛЫ)

§ 1. Оператор энергии кристалла с неподвижными молекулами

В гл. II 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. II, более простым путем и исследовать более высокие приближения теории. Метод вторичного квантования в теории экситонных состояний молекулярных кристаллов использовался в работах Аграновича [1] и др. [2-4].

В координатном представлении оператор энергии кристалла с неподвижными молекулами можно записать в виде

$$H_{\text{ш}} = \sum_n H_n + \frac{1}{2} \sum_{n, m} V_{n, m}, \quad (1,1)$$

где $n = \{\mathbf{n}, \alpha\}$, $m = \{\mathbf{m}, \beta\}$; \mathbf{n} и \mathbf{m} — векторы решетки; знак штрих у суммы указывает, что в сумме нет членов с $n\alpha = m\beta$. Оператор (1,1) определен на пространстве функций $\psi(\dots \xi_n \dots)$, зависящих от внутренних переменных ξ_n всех молекул кристалла.

Переход к представлению вторичного квантования осуществляется выбором некоторой полной системы ортонормированных функций, характеризующих состояния отдельной подсистемы (молекулы). В качестве таких функций в нашем случае можно выбрать собственные функции $\varphi_{n\alpha}(\xi_n)$ операторов H_n , соответствующие собственным значениям ϵ_{α} . Как собственные функции оператора H_n , функции $\varphi_{n\alpha}$ удовлетворяют строгим условиям

ортogonalности

$$\int \varphi_{n'}^* \varphi_{n''} d\xi = \delta_{n'n''}.$$

Нас будут интересовать синглетные возбужденные состояния малой (по сравнению с энергией ионизации) энергии. В молекулярных кристаллах, составленных из ароматических молекул, интегралы перекрывания функций, относящихся к разным молекулам, также очень малы:

$$\int \varphi_{n'}^* \varphi_{m'} d\xi < 10^{-2} - 10^{-3}, \quad \text{если } n \neq m.$$

Если концентрация экситонов Ванье в полупроводниках и диэлектрика x не очень велика, то их волновые функции практически также не перекрываются. Поэтому для упрощения можно предположить, что выполняются общие условия ортонормированности

$$\int \varphi_{n'}^* \varphi_{m'} d\xi = \delta_{n'n''} \delta_{nm}.$$

Это упрощение не является принципиальным, и при желании его можно не вводить.

В представлении чисел заполнения, соответствующих собственным функциям φ_{nf} операторов H_n , состояние кристалла характеризуется функциями от чисел заполнения N_{nf} , где первый индекс n указывает молекулу кристалла, а второй индекс f указывает ее состояние. Значение $f = 0$ относится к основному состоянию. Числа заполнения N_{nf} равны либо нулю, либо единице. Так, например, если $N_{nf} = 1$, то молекула n находится в состоянии f ; если $N_{nf} = 0$, то молекула n не находится в состоянии f . Поскольку каждая молекула может находиться только в одном состоянии, то числа заполнения N_{nf} , характеризующие стационарное состояние молекулы, должны удовлетворять условию

$$\sum_j N_{nj} = 1, \quad (1,2)$$

где суммирование производится по всем возможным состояниям молекулы n . Если учесть, что общее число молекул в кристалле, содержащем N элементарных ячеек с σ молекулами в каждой ячейке, равно σN , то числа заполнения должны удовлетворять еще условию

$$\sum_{n, f} N_{nf} = \sigma N. \quad (1,3)$$

Волновая функция, изображающая различные состояния кристалла, в представлении чисел заполнения является функцией всех чисел N_{nf} (их число бесконечно), из которых σN чисел равны

1, а остальные равны нулю. Будем обозначать эти функции символом

$$\psi(\dots N_{nf} \dots).$$

Все операторы в представлении вторичного квантования определяются на пространстве функции от чисел заполнения. Простейшим оператором является оператор числа состояний \hat{N}_{nf} . В представлении чисел заполнения этот оператор диагонален и его собственными значениями являются числа N_{nf} , равные 0 или 1, т. е.

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

Оператор \hat{N}_{nf} является эрмитовым. Его можно выразить через два неэрмитовых оператора b_{nf}^+ и b_{nf} с помощью соотношения

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

Чтобы оператор (1,5) удовлетворял равенству (1,4) и имел собственные значения 0 или 1, достаточно, чтобы действие новых операторов на функции чисел заполнения определялось равенствами

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

Равенства (1,6) позволяют назвать b_{nf}^+ оператором рождения в кристалле состояния nf , т. е. оператором перевода молекулы n в состояние f . Если $N_{nf} = 0$, то оператор b_{nf}^+ преобразует состояние кристалла в состояние, при котором $N_{nf} = 1$. Однако действие оператора b_{nf}^+ на состояние, в котором $N_{nf} = 1$, невозможно. Оператор b_{nf} уничтожает состояние nf .

Из уравнений (1,6) следует, что операторы b_{nf}^+ и b_{nf} , соответствующие одинаковым индексам nf , должны удовлетворять перестановочным соотношениям

$$b_{nf} b_{nf}^+ + b_{nf}^+ b_{nf} = 1; \quad b_{nf} b_{nf} = 0. \quad (1,7)$$

Операторы b_{nf}^+ и b_{nf} , относящиеся к разным значениям n или f , действуют на разные переменные N_{nf} волновых функций $\psi(\dots N_{nf} \dots)$, поэтому они должны коммутировать, т. е.

$$\left. \begin{aligned} b_{nf} b_{n'f'} &= b_{n'f'}^+ b_{nf}, \quad b_{n'f'} b_{nf} = b_{nf} b_{n'f'}, \\ \text{если } n \neq n' \text{ или } f \neq f'. \end{aligned} \right\} \quad (1,8)$$

Таким образом, операторы рождения b_{nf}^+ и уничтожения b_{nf} , относящиеся к некоторому состоянию f молекулы n , удовлетворяют фермиевским правилам коммутации; если же они относятся к

разным молекулам или к разным возбужденным состояниям одной молекулы, то они удовлетворяют бозевским перестановочным соотношениям.

Введем операторные функции

$$\left. \begin{aligned} \hat{\Psi}(\xi) &= \sum_{n, f} b_{nf} \varphi_{nf}(\xi), \\ \hat{\Psi}^+(\xi) &= \sum_{n, f} b_{nf}^+ \varphi_{nf}^+(\xi), \end{aligned} \right\} \quad (1,9)$$

где $\varphi_{nf}(\xi)$ — собственные функции операторов $H_n(\xi)$. Тогда переход от операторов $\hat{F}(\dots \xi_n \dots)$ координатного представления, определенных на пространстве функций $\psi(\dots \xi_n \dots)$, зависящих от внутренних переменных всех молекул кристалла, к операторам представления чисел заполнения $\hat{F}(\dots b_{nf}, b_{nf}^+ \dots)$, определенным на пространстве функций, зависящих от чисел заполнения N_{nf} , осуществляется простыми преобразованиями:

1) Если $\hat{F}(\dots \xi_n \dots) = \sum_n V_n(\xi_n)$, то

$$\hat{F}(\dots b_{nf} \dots) = \int \hat{\Psi}^+(\xi) V(\xi) \hat{\Psi}(\xi) d\xi = \sum_{n, f, g} b_{nf}^+ \langle \varphi_{nf} | V | \varphi_{ng} \rangle b_{ng}, \quad (1,10a)$$

где

$$\langle \varphi_{nf} | V | \varphi_{ng} \rangle \equiv \int \varphi_{nf}^*(\xi) V(\xi) \varphi_{ng}(\xi) d\xi.$$

2) Если $\hat{F}(\dots \xi_n \dots) = \sum_{n, m} W_{n, m}(\xi_n, \xi_m)$, то

$$\begin{aligned} \hat{F}(\dots b_{nf} \dots) &= \int \hat{\Psi}^+(\xi) \hat{\Psi}^+(\eta) W(\xi, \eta) \hat{\Psi}(\eta) \hat{\Psi}(\xi) d\xi d\eta = \\ &= \sum_{n, f, g, h, i} b_{nf}^+ b_{ng}^+ \langle \varphi_{nf} \varphi_{ng} | W | \varphi_{nh} \varphi_{ni} \rangle b_{nh} b_{ni}. \end{aligned} \quad (1,10б)$$

3) Если $\hat{F}(\dots \xi_n \dots) = \sum_{n, m, p} W(\xi_n, \xi_m, \xi_p)$, то

$$\hat{F}(\dots b_{nf} \dots) = \int \hat{\Psi}^+(\xi) \hat{\Psi}^+(\eta) \hat{\Psi}^+(\zeta) W(\xi, \eta, \zeta) \hat{\Psi}(\zeta) \hat{\Psi}(\eta) \times \times \hat{\Psi}(\xi) d\xi d\eta d\zeta, \quad (1,10в)$$

и т. д.

Рассмотрим простейшие примеры преобразований (1,10).

а) Оператор энергии не взаимодействующих молекул кристалла в координатном представлении

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_n H_n(\xi_n), \\ [H_n(\xi_n) - \varepsilon_f] \varphi_{nf}(\xi_n) &= 0, \end{aligned}$$

согласно (1,10) преобразуется в представлении чисел заполнения к виду

$$H_0 = \int \hat{\Psi}^+ H_n \hat{\Psi} d\xi = \sum_{n, f} b_{nf}^+ b_{nf} \varepsilon_f. \quad (1,11)$$

Оператор энергии (1,11) коммутирует с оператором чисел заполнения $\hat{N}_{nf} = b_{nf}^+ b_{nf}$. Поэтому квантовые числа $N_{nf} = 0, 1$ являются интегралами движения и функции $\psi(\dots N_{nf} \dots)$ являются собственными функциями оператора (1,11), т. е. изображают стационарные состояния, имеющие определенную энергию. Предположим, что в кристалле, содержащем σN молекул, молекула n' находится в f -м возбужденном состоянии, а все остальные молекулы — в основном состоянии, т. е. $N_{n', f} = 1, N_{n, 0} = 1$, если $n \neq n'$; все остальные квантовые числа $N_{nf} = 0$. В этом состоянии энергия кристалла равна

$$E = (\sigma N - 1) \varepsilon_0 + \varepsilon_f.$$

б) Любой оператор V , изображаемый в координатном представлении суммой операторов $\sum_n V_n(\xi_n)$, каждый из которых действует только на функции от внутренних переменных одной молекулы, согласно (1,10a) в представлении чисел заполнения имеет вид

$$V = \sum_{n, f, g} b_{ng}^+ b_{nf} \langle g | V_n(\xi_n) | f \rangle, \quad (1,12)$$

где

$$\langle g | V_n(\xi_n) | f \rangle = \int \varphi_{ng}^* V_n(\xi_n) \varphi_{nf} d\xi_n. \quad (1,13)$$

в) Любой оператор W , изображаемый в координатном представлении суммой операторов

$$W = \sum_{n, m} V_{n, m}(\xi_n, \xi_m),$$

каждый из которых действует только на функции от внутренних переменных двух молекул, согласно (1,10) в представлении чисел заполнения имеет вид

$$W = \sum_{n, m} \sum_{f, f'} \sum_{g, g'} b_{nf}^+ b_{mg}^+ b_{mg} b_{nf} \langle f' g' | W_{nm} | g f \rangle. \quad (1,14)$$

Преобразуя с помощью правил (1,10) оператор энергии (1,1) кристалла с неподвижными молекулами, получим этот оператор в

представлении чисел заполнения

$$H = \sum \epsilon_j b_{nj}^+ b_{nj} + \frac{1}{2} \sum' b_{nj}^+ b_{mg}^+ b_{mg} b_{nj} \langle f'g' | V_{nm} | gf \rangle, \quad (1,15)$$

где f, f', g, g' — квантовые числа, характеризующие все стационарные состояния молекул. Суммирование в первой сумме (1,15) производится по всем значениям n и f . Во второй сумме производится суммирование по всем значениям n, m, f, f', g и g' при $n \neq m$;

$$\langle f'g' | V_{nm} | gf \rangle = \int \varphi_{nf}^* \varphi_{mg} V_{nm} \varphi_{mg} \varphi_{nf} d\xi d\eta. \quad (1,16)$$

Операторы V_{nm} симметричны относительно индексов n и m , поэтому матричные элементы (1,16) обладают условиями симметрии

$$\langle f'g' | V_{nm} | gf \rangle = \langle g'f' | V_{nm} | fg \rangle. \quad (1,17)$$

Оператор энергии (1,15) не коммутирует с оператором числа состояний \hat{N}_{nj} , поэтому квантовые числа N_{nj} не являются интегралами движения. Другими словами, при наличии взаимодействий между молекулами, которые в гамильтониане (1,15) характеризуются второй суммой, локализация возбуждения на одной или нескольких выделенных молекулах не соответствует стационарным состояниям. Вычисление стационарных состояний квантовой системы, описываемой оператором энергии (1,15), сводится к отысканию канонического преобразования, диагонализующего оператор (1,15). В следующих параграфах мы рассмотрим частные случаи такой диагонализации.

Хотя каждое из чисел заполнений N_{nj} не является интегралом движения системы с оператором Гамильтона (1,15), сумма их значений в соответствии с (1,3) является интегралом движения, равным числу молекул в кристалле. Оператор полного числа состояний в кристалле в представлении чисел заполнения имеет вид

$$\hat{N} = \int \Psi^+ (\dots \xi_n \dots) \Psi (\dots \xi_n \dots) d\xi = \sum_{nj} b_{nj}^+ b_{nj}.$$

Поскольку число молекул в кристалле фиксировано и равно σN , то операторы b_{nj} определяются на пространстве функций, для которых справедливы операторные равенства:

$$\sigma N = \sum_{n, f} b_{nj}^+ b_{nj} \equiv \sum_{nj} \hat{N}_{nj}, \quad (1,18)$$

$$\sum_j \hat{N}_{nj} = 1. \quad (1,19)$$

§ 2. Гайтлер-лондоновское приближение в теории экситонов

В молекулярных кристаллах первые синглетные электронные внутримолекулярные возбуждения часто не имеют близких значений энергии. В этом случае при вычислении энергии синглетных экситонов в кристалле, т. е. при диагонализации оператора (1,15), достаточно учесть только основное состояние молекулы и одно ее возбужденное состояние. В этом приближении в суммах по g и f оператора энергии (1,15) следует сохранить только слагаемые при значениях g и f , равных 0 и f , т. е. рассматривать матричные элементы

$$\langle f'g' | V_{nm} | gf \rangle = \int \varphi_{nf}^* \varphi_{mg}^* V_{nm} \varphi_{mg} \varphi_{nf} d\xi d\eta \quad (2,1)$$

для значений f', g', g, f , равных либо 0, либо f . В синглетных невырожденных состояниях функции φ_{n0} и φ_{nf} действительны, поэтому соответствующие матричные элементы (2,1) будут вещественными.

При малой концентрации возбужденных молекул в кристалле в операторе (1,15) можно не учитывать взаимодействий между возбужденными молекулами, которые характеризуются матричными элементами

$$\langle ff | V_{nm} | ff \rangle = \int \varphi_{nf}^2 V_{nm} \varphi_{mf}^2 d\xi d\eta,$$

и учесть только:

1) взаимодействия между молекулами, находящимися в основном состоянии. Такие взаимодействия характеризуются матричными элементами

$$\langle 00 | V_{nm} | 00 \rangle = \int \varphi_{n0}^2 V_{nm} \varphi_{m0}^2 d\xi d\eta; \quad (2,2)$$

2) взаимодействия возбужденной молекулы с невозбужденными. Такие взаимодействия характеризуются матричными элементами

$$\langle 0f | V_{nm} | f0 \rangle = \int \varphi_{nf}^2 V_{nm} \varphi_{m0}^2 d\xi d\eta; \quad (2,3)$$

3) взаимодействия, связанные с обменом внутримолекулярным возбуждением. Такие взаимодействия характеризуются матричными элементами

$$\langle 0f | V_{nm} | 0f \rangle = \int \varphi_{n0} \varphi_{mf} V_{nm} \varphi_{m0} \varphi_{nf} d\xi d\eta; \quad (2,4)$$

4) взаимодействия, характеризуемые матричными элементами

$$\langle ff | V_{nm} | 00 \rangle = \langle 00 | V_{nm} | ff \rangle = \int \varphi_{n0} \varphi_{m0} V_{nm} \varphi_{mf} \varphi_{nf} d\xi d\eta. \quad (2,5)$$

Матричные элементы (2,4) и (2,5) в нашем приближении (мы не учитываем обмен электронами между молекулами) равны друг

другу. Далее мы будем использовать сокращенное обозначение

$$\langle 0f | V_{nm} | 0f \rangle = \langle ff | V_{nm} | 00 \rangle = M_{nm}^f. \quad (2,6)$$

Если в операторе (1,15) сохранить только упомянутые выше матричные элементы, учесть операторное равенство (1,18) и равенство (1,19), сводящееся в нашем случае к равенству

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

то оператор энергии принимает вид

$$H = \mathcal{E}_0 + H_1 + H_2 + H_3, \quad (2,8)$$

где

$$\mathcal{E}_0 = N\alpha\varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum'_{n,m} \langle 00 | V_{nm} | 00 \rangle$$

— постоянное слагаемое. Далее

$$H_1 = \sum_n \left(\Delta\varepsilon_f + \sum_{m(\neq n)} D_{nm}^f \right) \hat{N}_{nf}, \quad (2,9)$$

при этом

$$\Delta\varepsilon_f = \varepsilon_f - \varepsilon_0$$

— энергия возбуждения изолированной молекулы;

$$D_{nm}^f = \langle 0f | V_{nm} | f0 \rangle - \langle 00 | V_{nm} | 00 \rangle. \quad (2,10)$$

Следовательно, величина $D_f = \sum_{m(\neq n)} D_{nm}^f$ определяет изменение энергии взаимодействия всех молекул кристалла с одной молекулой при переходе ее в возбужденное состояние. Два последних оператора в равенстве (2,8) определяются выражениями:

$$H_2 = \sum'_{n,m} M_{nm}^f b_{n0}^+ b_{mf}^+ b_{m0} b_{nf}, \quad (2,11)$$

$$H_3 = \frac{1}{2} \sum'_{n,m} M_{nm}^f \{ b_{n0}^+ b_{m0}^+ b_{mf} b_{nf} + b_{nf}^+ b_{mf}^+ b_{m0} b_{n0} \}. \quad (2,12)$$

Дальнейшее упрощение оператора энергии (2,8) сводится к введению новых операторов с помощью равенств

$$B_{nf} = b_{n0}^+ b_{nf}, \quad B_{nf}^+ = b_{nf}^+ b_{n0}. \quad (2,13)$$

Новые операторы имеют простой физический смысл. Оператор B_{nf} соответствует переходу молекулы n из возбужденного f -го состояния в основное состояние. Оператор B_{nf}^+ соответствует обратному

процессу — переходу молекулы n из основного в возбужденное состояние.

Собственные значения N_{nf} равны нулю или единице, поэтому $\hat{N}_{nf}^2 = \hat{N}_{nf}$. Учитывая далее (1,5) и (2,7), имеем

$$\left. \begin{aligned} B_{nf}^+ B_{nf} &= \hat{N}_{nf} (1 - \hat{N}_{n0}) = \hat{N}_{nf}^2 = \hat{N}_{nf}, \\ B_{nf} B_{nf}^+ &= \hat{N}_{n0} = 1 - \hat{N}_{nf}. \end{aligned} \right\} \quad (2,14)$$

Из (1,8) и (2,13) также следует, что $B_{nf} B_{n'f'}^+ = B_{n'f'}^+ B_{nf}$, если $n \neq n'$ или $f \neq f'$. Из полученных равенств находим перестановочные соотношения между операторами (2,13):

$$\left. \begin{aligned} B_{nf} B_{nf}^+ - B_{nf}^+ B_{nf} &= 1 - 2\hat{N}_{nf}; \\ B_{n'f'} B_{nf}^+ - B_{nf}^+ B_{n'f'} &= 0, \text{ если } n \neq n' \text{ или } f \neq f'. \end{aligned} \right\} \quad (2,15)$$

При обычных плотностях электромагнитного излучения в кристалле возбуждается малая доля молекул, т. е. среднее значение $\langle N_{nf} \rangle$ оператора \hat{N}_{nf} значительно ($\sim 10^{-5} - 10^{-7}$) меньше единицы. В этих условиях перестановочные соотношения (2,14) сводятся к обычным перестановочным соотношениям для бозонов:

$$B_{n'f'} B_{nf}^+ - B_{nf}^+ B_{n'f'} = \delta_{nn'} \delta_{ff'}; \quad (2,16)$$

все другие комбинации B_{nf} и $B_{n'f'}^+$ коммутируют.

Используя первое равенство (2,14), преобразуем оператор (2,9) к виду

$$H_1 = \sum_n (\Delta\varepsilon_f + D_f) B_{nf}^+ B_{nf}. \quad (2,17)$$

Аналогичным образом преобразуются и операторы (2,11) и (2,12):

$$H_2 = \sum'_{n,m} M_{nm}^f B_{mf}^+ B_{nf}, \quad (2,18)$$

$$H_3 = \frac{1}{2} \sum'_{n,m} M_{nm}^f (B_{mf}^+ B_{nf}^+ + B_{mf} B_{nf}). \quad (2,19)$$

Перейдем теперь к диагонализации оператора (2,8), используя различные приближения. Вначале рассмотрим (2,8) без оператора H_3 . Тогда оператор энергии возбуждения кристалла при учете (2,17) и (2,18) принимает вид

$$\Delta H = H - \mathcal{E}_0 = \sum_n (\Delta\varepsilon_f + D_f) B_{nf}^+ B_{nf} + \sum'_{n,m} M_{nm}^f B_{mf}^+ B_{nf}. \quad (2,20)$$

Такое приближение соответствует гайтлер-лондоновскому приближению, рассмотренному в гл. II. Условия применимости гайтлер-лондоновского приближения рассматриваются ниже, в § 3. Исследуем собственные значения ΔH раздельно 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

$$\Delta H = \sum_{\mathbf{n}} (\Delta \varepsilon_f + D_f) B_{\mathbf{n}f}^+ B_{\mathbf{n}f} + \sum_{\mathbf{nm}} M_{\mathbf{nm}}^f B_{\mathbf{m}f}^+ B_{\mathbf{n}f} \quad (2,21)$$

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

$$B_{\mathbf{n}f} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} B_f(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}), \quad (2,22)$$

где \mathbf{k} — волновой вектор, определяемый равенствами (II; 2,7). Подставляя (2,22) в (2,16), мы убедимся, что операторы $B_f(\mathbf{k})$ удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$B_{f'}(\mathbf{k}') B_f^+(\mathbf{k}) - B_f^+(\mathbf{k}) B_{f'}(\mathbf{k}') = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{ff'}. \quad (2,23)$$

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

Подставляя значения (2,22) в оператор (2,21), имеем

$$\Delta H = \sum_{\mathbf{k}, f} \{ \Delta \varepsilon_f + D_f + L_f(\mathbf{k}) \} B_f^+(\mathbf{k}) B_f(\mathbf{k}), \quad (2,24)$$

где

$$L_f(\mathbf{k}) \equiv \sum_{\mathbf{m}(\neq \mathbf{n})} M_{\mathbf{nm}}^f \exp\{i\mathbf{k}(\mathbf{n} - \mathbf{m})\}. \quad (2,24a)$$

Оператор (2,24) 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 $N_f(\mathbf{k}) = 0, 1, 2, \dots$ указывают число экситонных возбуждений определенного типа. Состояние кристалла с одним экситонным возбуждением $\mathbf{k}f$ определяется набором кванто-

вых чисел $N_f(\mathbf{k}') = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{ff'}$. Этому состоянию согласно (2,24) соответствует энергия возбуждения

$$E_f(\mathbf{k}) = \Delta \varepsilon_f + D_f + L_f(\mathbf{k}). \quad (2,25)$$

Итак, состояния экситонов (соответствующих внутримолекулярному возбуждению f) в кристалле характеризуются волновым вектором \mathbf{k} и энергией $E_f(\mathbf{k})$. Для кристаллов бесконечных размеров волновой вектор \mathbf{k} пробегает непрерывные значения в \mathbf{k} -пространстве, ограниченном первой зоной Бриллюэна. В кристаллах конечных размеров \mathbf{k} принимает дискретные значения, лежащие в первой зоне Бриллюэна. Число этих возможных значений равно числу элементарных ячеек кристалла.

Из (2,24a) и (2,25) непосредственно следует равенство

$$E_f(\mathbf{k}) = E_f(\mathbf{k} + \mathbf{g}), \quad (2,25a)$$

где

$$\mathbf{g} = 2\pi \sum_{i=1}^3 m_i \mathbf{b}_i,$$

\mathbf{b}_i — векторы обратной решетки, $m_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Таким образом, волновые векторы \mathbf{k} и $\mathbf{k} + \mathbf{g}$ эквивалентны. В частности, мы будем полагать

$$B_f(\mathbf{k}) = B_f(\mathbf{k} + \mathbf{g}). \quad (2,26)$$

Равенства (2,25a) и (2,26) позволяют возвращаться в первую зону Бриллюэна даже в том случае, когда, например, в результате взаимодействия экситона с фононом его импульс выходит за пределы первой зоны Бриллюэна.

Кристалл с несколькими молекулами в элементарной ячейке

Если кристалл содержит σ молекул в элементарной ячейке, то индексы n и m в (2,20) определяются выражениями

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

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

Диагонализация оператора энергии (2,20) может быть произведена в два этапа. Вначале производим каноническое преобразование

$$B_{\mathbf{n}f} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} B_{\alpha f}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}), \quad (2,27)$$

где $B_{xf}(k)$ — новые операторы, удовлетворяющие перестановочным соотношениям

$$B_{x'f'}(k') B_{xf}^+(k) - B_{xf}^+(k) B_{x'f'}(k') = \delta_{kk'} \delta_{ff'} \delta_{xx'}. \quad (2,28)$$

Подставляя (2,27) в (2,20), находим новое выражение оператора энергии возбуждения:

$$\Delta H = \sum_{k, \alpha} (\Delta \epsilon_f + D_f) B_{xf}^+(k) B_{xf}(k) + \sum_{k, \alpha, \beta} L_{\alpha\beta}^f(k) B_{\beta f}^+(k) B_{xf}(k), \quad (2,29)$$

где

$$L_{\alpha\beta}^f(k) = \sum_m M_{n\alpha, m\beta}^f \exp\{ik(n-m)\}. \quad (2,30)$$

Для упрощения записи введем краткие обозначения

$$\mathcal{L}_{\alpha\beta}^f(k) \equiv (\Delta \epsilon_f + D_f) \delta_{\alpha\beta} + L_{\alpha\beta}^f(k). \quad (2,31)$$

Мы рассматриваем только одно f -е возбужденное состояние, поэтому ниже индекс f будем опускать. В новых обозначениях оператор (2,29) имеет вид

$$\Delta H = \sum_{k, \alpha, \beta} \mathcal{L}_{\alpha\beta}(k) B_{\beta\alpha}^+(k) B_{\alpha}(k). \quad (2,32)$$

Диагонализация оператора (2,32) осуществляется с помощью канонического преобразования

$$B_{\alpha}(k) = \sum_{\mu=1}^{\sigma} u_{\alpha\mu}^*(k) a_{\mu}(k) \quad (2,33)$$

при условиях

$$\sum_{\mu} u_{\alpha\mu}^* u_{\beta\mu} = \delta_{\alpha\beta}, \quad \sum_{\alpha} u_{\alpha\mu}^* u_{\alpha\nu} = \delta_{\mu\nu}. \quad (2,34)$$

Подставляя (2,33) в (2,27), мы убедимся, что новые операторы удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$a_{\mu}(k) a_{\nu}^+(k') - a_{\nu}^+(k') a_{\mu}(k) = \delta_{kk'} \delta_{\mu\nu}. \quad (2,35)$$

Поскольку каноническое преобразование (2,33) диагонализует оператор энергии (2,32), то должно выполняться равенство

$$\sum_{\alpha, \nu} u_{\alpha\nu}^*(k) \mathcal{L}_{\alpha\beta}(k) u_{\beta\mu}(k) a_{\mu}^+(k) a_{\nu}(k) = \sum_{\mu} E_{\mu}(k) a_{\mu}^+(k) a_{\mu}(k). \quad (2,36)$$

Равенство (2,36) выполняется, если матричные элементы $u_{\alpha\mu}$ удовлетворяют системе уравнений

$$\sum_{\beta} \mathcal{L}_{\alpha\beta}(k) u_{\beta\mu}(k) = E_{\mu}(k) u_{\alpha\mu}(k). \quad (2,37)$$

Полученная система уравнений совпадает с системой уравнений (II; 3,10). Из (2,37) следует, что каждому фиксированному значению волнового вектора k в кристалле соответствует σ экситонных состояний, различающихся значениями μ . Волновая функция

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

где $n_{\mu}(k)$ — число возбужденных состояний типа μ , k , является собственной функцией оператора (2,36) и оператора числа состояний

$$\hat{n}_{\mu}(k) = a_{\mu}^+(k) a_{\mu}(k).$$

Величина

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

определяет энергию каждого экситона μk . Волновая функция возбужденного состояния с одним экситоном μk в представлении вторичного квантования получается из функции основного состояния по правилу

$$| 1_{\mu}(k) \rangle = a_{\mu}^+(k) | 0 \rangle. \quad (2,38)$$

Волновой функции основного состояния $| 0 \rangle$ в координатном представлении [см. (II; 3.3)] соответствует функция

$$\psi^0 = \prod_{n\alpha} \varphi_{n\alpha}^0.$$

Преобразуем функцию (2,38) к координатному представлению. Из (2,33) и (2,27) следует

$$a_{\mu}^+(k) = \sum_{\alpha} u_{\alpha\mu}^*(k) B_{\alpha}^+(k), \quad B_{\alpha}^+(k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikn} B_{n\alpha}^+.$$

Учитывая далее (2,13), можно написать

$$a_{\mu}^+(k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n, \alpha} u_{\alpha\mu}^*(k) e^{ikn} b_{n\alpha, f}^+ b_{n\alpha, 0}. \quad (2,39)$$

Следовательно, функция экситонного возбуждения в координатном представлении имеет вид

$$\Phi_{\mu}^f(k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n, \alpha} u_{\alpha\mu}^* e^{ikn} b_{n\alpha, f}^+ b_{n\alpha, 0} \psi^0 = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n, \alpha} u_{\alpha\mu}^* e^{ikn} \varphi_{n\alpha}^f \prod_{m\beta (\neq n\alpha)} \varphi_{m\beta}^0.$$

Полученный результат совпадает с найденным ранее выражением (II; 3,11).

§ 3. Теория экситонов без использования гайтлер-лондоновского приближения

В предыдущем параграфе была найдена энергия возбуждения кристалла в гайтлер-лондоновском приближении, т. е. без учета оператора H_3 в операторе энергии кристалла (2,8). Вычислим теперь энергию кристалла, не прибегая к такому упрощению (Агранович [1]). С помощью (2,17) — (2,19) оператор (2,8) можно записать в виде (фиксированный индекс f явно не выписывается)

$$\Delta H = \sum_n (\Delta\varepsilon + D) B_n^\dagger B_n + \frac{1}{2} \sum_{n,m} M_{nm} (B_m^\dagger B_n^\dagger + 2B_m^\dagger B_n + B_m B_n). \quad (3,1)$$

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

$$B_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \mu} \{u_{\alpha\mu}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} a_\mu(\mathbf{k}) + v_{\alpha\mu}^*(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{n}} a_\mu^\dagger(\mathbf{k})\} \quad (3,2)$$

к новым бозе-операторам $a_\mu(\mathbf{k})$, удовлетворяющим перестановочным соотношениям (2,35). Преобразование (3,2) является унитарным при условиях

$$\left. \begin{aligned} \sum_{\mu} \{u_{\alpha\mu}^*(\mathbf{k}) u_{\beta\mu}(\mathbf{k}) - v_{\beta\mu}^*(\mathbf{k}) v_{\alpha\mu}(\mathbf{k})\} &= \delta_{\alpha\beta}, \\ \sum_{\mathbf{k}} \exp\{i\mathbf{k}(\mathbf{m} - \mathbf{n})\} &= N\delta_{mn}, \\ \sum_{\alpha} u_{\alpha\mu}(\mathbf{k}) v_{\alpha\mu'}(\mathbf{k}) - u_{\alpha\mu'}(\mathbf{k}) v_{\alpha\mu}(\mathbf{k}) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (3,3)$$

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

$$\Delta H = - \sum_{\mathbf{k}, \mu, \alpha} E_\mu(\mathbf{k}) v_{\alpha\mu}(\mathbf{k}) v_{\alpha\mu}^*(\mathbf{k}) + \sum_{\mu, \mathbf{k}} E_\mu(\mathbf{k}) a_\mu^\dagger(\mathbf{k}) a_\mu(\mathbf{k}),$$

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

$$\left. \begin{aligned} [\Delta\varepsilon + D - E_\mu(\mathbf{k})] u_{\alpha\mu}(\mathbf{k}) + \sum_{\beta} L_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) [u_{\beta\mu}(\mathbf{k}) + v_{\beta\mu}(\mathbf{k})] &= 0, \\ [\Delta\varepsilon + D + E_\mu(\mathbf{k})] v_{\alpha\mu}(\mathbf{k}) + \sum_{\beta} L_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) [u_{\beta\mu}(\mathbf{k}) + v_{\beta\mu}(\mathbf{k})] &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (3,4)$$

где $L_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ определено равенством (2,30).

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

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

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

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

Решая эту систему уравнений, находим

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

Если

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

то систему уравнений (3,7) можно заменить приближенными выражениями

$$\left. \begin{aligned} E(\mathbf{k}) &\approx \Delta\varepsilon + D + L(\mathbf{k}) - \frac{L^2(\mathbf{k})}{2(\Delta\varepsilon + D)} \approx \Delta\varepsilon + D + L(\mathbf{k}), \\ v &\approx \frac{uL(\mathbf{k})}{2(\Delta\varepsilon + D) + L(\mathbf{k})} \approx 0, \quad u \approx 1. \end{aligned} \right\} \quad (3,9)$$

Решения (3,9) совпадают с найденными в гайтлер-лондоновском приближении значениями (2,25). Таким образом, выполнение неравенства (3,8) является условием применимости гайтлер-лондоновского приближения. В молекулярных кристаллах для состояний f , соответствующих первым электронным возбуждениям свободных молекул, величина $|L^f(\mathbf{k})|$ редко превышает 10^3 см^{-1} , а $\Delta\varepsilon + D_f$ имеет значение $\sim 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, поэтому неравенство (3,8) хорошо выполняется и можно проводить расчеты в гайтлер-лондоновском приближении. В некоторых молекулярных кристаллах 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 существенными.

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

$$\left. \begin{aligned} v_{\alpha\mu}(\mathbf{k}) &= \frac{\Delta\varepsilon + D - E_{\mu}(\mathbf{k})}{\Delta\varepsilon + D + E_{\mu}(\mathbf{k})} u_{\alpha\mu}(\mathbf{k}), \\ [E_{\mu}(\mathbf{k}) - \Delta\varepsilon - D] u_{\alpha\mu} &= 2 \left(1 + \frac{E_{\mu}(\mathbf{k})}{\Delta\varepsilon + D} \right)^{-1} \sum_{\beta} L_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) u_{\beta\mu}(\mathbf{k}). \end{aligned} \right\} (3,10)$$

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

$$v_{\alpha\mu}^{\text{ГЛ}}(\mathbf{k}) = 0, \quad (3,11)$$

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

Подставляя значение (3,11) в равенства (3,3), получим в гайтлер-лондоновском приближении

$$\sum_{\mu} u_{\alpha\mu}^{\text{ГЛ}}(\mathbf{k}) u_{\beta\mu}^{\text{ГЛ}}(\mathbf{k}) = \delta_{\alpha\beta}. \quad (3,13)$$

Уравнения (3,12) и (3,13) совпадают, как и следовало ожидать, соответственно с уравнениями (3,10) и (3,9а) гл. II, определяющими энергию и волновые функции в гайтлер-лондоновском приближении.

Для получения энергии экситонов в следующем приближении подставим во второе уравнение (3,10) значения $u_{\alpha\beta}^{\text{ГЛ}}(\mathbf{k})$, удовлетворяющие условию (3,13):

$$\{ E_{\mu}^2(\mathbf{k}) - (\Delta\varepsilon + D)^2 \} u_{\alpha\mu}^{\text{ГЛ}}(\mathbf{k}) = 2 [\Delta\varepsilon + D] \sum_{\beta} L_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) u_{\beta\mu}^{\text{ГЛ}}(\mathbf{k}).$$

Согласно уравнению (3,12) значение суммы в правой части полученного равенства можно выразить через энергию $E_{\mu}^{\text{ГЛ}}(\mathbf{k})$. Таким образом, получаем уравнение

$$\{ E_{\mu}^2(\mathbf{k}) - (\Delta\varepsilon + D) [2E_{\mu}^{\text{ГЛ}}(\mathbf{k}) - (\Delta\varepsilon + D)] \} u_{\alpha\mu}^{\text{ГЛ}}(\mathbf{k}) = 0. \quad (3,14)$$

Из уравнения (3,14) следует

$$E_{\mu}(\mathbf{k}) = \{ (\Delta\varepsilon + D) [2E_{\mu}^{\text{ГЛ}}(\mathbf{k}) - (\Delta\varepsilon + D)] \}^{1/2}. \quad (3,15)$$

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

В дальнейшем нам потребуется соотношение между величинами $u_{\alpha\mu}(\mathbf{k})$ и $u_{\alpha\mu}^{\text{ГЛ}}(\mathbf{k})$. Эти величины для всех α при фиксированном μ отличаются друг от друга на один и тот же множитель, который может быть найден в результате сопоставления условий нормировки для $u_{\alpha\mu}(\mathbf{k})$ и $u_{\alpha\mu}^{\text{ГЛ}}(\mathbf{k})$.

Используя первое условие (3,3) и первое из соотношений (3,10), находим, что условие нормировки для $u_{\alpha\mu}(\mathbf{k})$ имеет вид

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

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

$$u_{\alpha\mu}^{\text{ГЛ}}(\mathbf{k}) = 2 \frac{\{ E_{\mu}(\mathbf{k}) [\Delta\varepsilon + D] \}^{1/2}}{\Delta\varepsilon + D + E_{\mu}(\mathbf{k})} u_{\alpha\mu}(\mathbf{k}). \quad (3,17)$$

§ 4. Экситонные состояния при учете нескольких близких молекулярных уровней

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 f находится достаточно далеко от остальных возбужденных уровней молекулы. Если имеется группа близких уровней, то в образовании экситонного возбуждения примут некоторое участие все такие уровни. Теоретическое исследование этого случая было проведено Аграновичем [5] в представлении вторичного квантования и Крейгом [6, 7] в гайтлер-лондоновском приближении¹⁾. Ниже мы будем пользоваться представлением вторичного квантования.

Если сохранить в операторе (1,15) только матричные элементы типа

$$M_{nm}^{gf} = \langle 0g | V_{nm} | 0f \rangle = \langle 0f | V_{nm} | 0g \rangle = \langle 00 | V_{nm} | gf \rangle, \quad (4,1)$$

то, учитывая условия нормировки

$$\sum_g N_{ng} + \sum_f N_{nf} + N_{n0} = 1,$$

где f и g нумеруют возбужденные состояния молекул, получим

$$H = \mathcal{E}_0 + H_1 + H_2 + H_3, \quad (4,2)$$

¹⁾ См. также [1], где задача решается методом функций Грина.

где

$$\mathcal{E}_0 = N\varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum_{n, m} \langle 00 | V_{nm} | 00 \rangle$$

— постоянное слагаемое;

$$H_1 = \sum_{n, l} (\Delta\varepsilon_f + D_f) \hat{N}_{nf};$$

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum_{n, m, l, g} M_{nm}^{lg} \{b_{n0}^+ b_{mg}^+ b_{m0} b_{nf} + b_{n0} b_{mf} b_{m0}^+ b_{ng}^+\},$$

$$H_3 = \frac{1}{2} \sum_{n, m, l, g} M_{nm}^{lg} \{b_{n0}^+ b_{m0}^+ b_{mf} b_{mg} + b_{nf}^+ b_{mg}^+ b_{m0} b_{n0}\}.$$

Переходя с помощью (2,13) и (2,14) к операторам B_{nf} , преобразуем оператор энергии (4,2) к виду

$$\Delta H = H - \mathcal{E}_0 = \sum_{n, f} (\Delta\varepsilon_f + D_f) B_{nf}^+ B_{nf} + \frac{1}{2} \sum_{n, m, g, l} M_{nm}^{lg} (B_{mg}^+ + B_{mg}) (B_{nf}^+ + B_{nf}). \quad (4,3)$$

Диагонализация оператора энергии (4,3) производилась Аграновичем [5]. Здесь для простоты мы ограничимся решением задачи в гайтлер-лондоновском приближении, т. е. исследуем только оператор

$$\Delta H = \sum_{n, f} (\Delta\varepsilon_f + D_f) B_{nf}^+ B_{nf} + \sum_{n, m, g, l} M_{nm}^{lg} B_{mg}^+ B_{nf}. \quad (4,4)$$

При суммировании f и g пробегает значения $1, 2, \dots, l$, где l — число учитываемых возбужденных состояний молекул, $n = (n, \alpha)$, $m = (m, \beta)$.

Диагонализацию оператора (4,4) можно осуществить в два этапа. Вначале проведем каноническое преобразование (2,22). Тогда получим

$$\Delta H = \sum_{\alpha, \beta, g, l} \mathcal{L}_{\alpha\beta}^{lg}(\mathbf{k}) B_{\beta g}^+(\mathbf{k}) B_{\alpha l}(\mathbf{k}), \quad (4,5)$$

где

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

$$L_{\alpha\beta}^{lg}(\mathbf{k}) = \sum_m M_{n\alpha, m\beta}^{lg} \exp\{i\mathbf{k}(\mathbf{n} - \mathbf{m})\}. \quad (4,7)$$

Дальнейшая диагонализация оператора (4,5) осуществляется каноническим преобразованием

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

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

$$a_{\mu f}(\mathbf{k}) a_{\nu g}^+(\mathbf{k}') - a_{\nu g}^+(\mathbf{k}') a_{\mu f}(\mathbf{k}) = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{fg} \delta_{\mu\nu}.$$

При этом матричные элементы матрицы преобразования (u) должны удовлетворять системе уравнений

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

где индексы α, β, μ пробегает значения $1, 2, \dots, \sigma$, а индексы g, s пробегает значения $1, 2, \dots, l$.

Решая систему σl уравнений (4,9) при фиксированном значении \mathbf{k} , мы определим σl корней $E_{\mu s}(\mathbf{k})$ и соответствующие им коэффициенты $u_{\alpha f, \mu s}(\mathbf{k})$. Ясно, что такие решения являются весьма громоздкими уже при $l > 2$ и $\sigma > 2$, поэтому рассмотрим частные случаи систем уравнений (4,9).

Одна молекула в элементарной ячейке

В этом случае $\alpha = \beta = \mu = 1$ и система уравнений (4,9) принимает вид

$$\sum_{g=1}^l \mathcal{L}^{lg}(\mathbf{k}) u_{gs}(\mathbf{k}) = E_s(\mathbf{k}) u_{fs}(\mathbf{k}), \quad (4,10)$$

где l — число учитываемых уровней; $f = 1, 2, \dots, l$.

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

$$L^{lg}(\mathbf{k}) = \sum_{m (\neq n)} M_{nm}^{lg} \exp\{i\mathbf{k}(\mathbf{n} - \mathbf{m})\},$$

$$M_{nm}^{lg} = \int \varphi_n^0 \varphi_m^l V_{nm} \varphi_m^0 \varphi_n^g d\tau.$$

Согласно равенствам (4,10) для нахождения $E_s(\mathbf{k})$ и $u_{fs}(\mathbf{k})$ надо решить систему однородных уравнений

$$\sum_{g=1}^l \mathcal{L}^{lg}(\mathbf{k}) u_g(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}) u_f(\mathbf{k}). \quad (4,11)$$

Условие нетривиальной разрешимости системы уравнений (4,11) сводится к уравнению l -й степени относительно $E(\mathbf{k})$,

$$\det \{ \mathcal{L}^{fg}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}) \delta_{fg} \} = 0. \quad (4,12)$$

l корней этого уравнения $E_s(\mathbf{k})$ и определяют l экситонных зон, часть из которых может полностью или частично перекрываться. Если l рассматриваемых молекулярных уровней соответствуют l -кратно вырожденному молекулярному терму, то можно сказать, что вырождение этого молекулярного терма в кристалле полностью или частично снимается (бетевское расщепление) и каждый из образовавшихся уровней превращается в квазинепрерывную зону.

При $l > 2$ решение уравнений (4,11) может быть упрощено, если применять методы теории групп, базирующиеся на использовании свойств симметрии кристалла.

В частном случае, когда существенное значение имеют только два возбужденных состояния, корни уравнения (4,12) можно записать в явном виде

$$E_s(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \{ A_1 + A_2 - (-1)^s [(A_1 - A_2)^2 + 4 |L^{1,2}(\mathbf{k})|^2]^{1/2} \}, \quad (4,13)$$

где

$$A_f = \Delta \epsilon_f + D_f + J^{f,1}(\mathbf{k}); \quad f = 1, 2.$$

Коэффициенты u_{fs} при этом определяются с точностью до нормировки равенствами

$$u_{1s}(\mathbf{k}) = \frac{2 |L^{1,2}(\mathbf{k})| u_{2s}(\mathbf{k})}{A_2 - A_1 - (-1)^s \sqrt{(A_1 - A_2)^2 + 4 |L^{1,2}(\mathbf{k})|^2}}, \quad s = 1, 2. \quad (4,14)$$

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

$$\Phi^s(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{nj} u_{fs}^*(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} \varphi_n^j \prod_m \varphi_m^0, \quad m \neq n.$$

Учитывая (4,11) и (4,12), можно убедиться, что вклад второго возбужденного внутримолекулярного состояния в экситонное возбуждение, соответствующее первому внутримолекулярному возбуждению (или наоборот), имеет существенное значение только при выполнении неравенства

$$(A_2 - A_1)^2 < |L^{1,2}(\mathbf{k})|^2.$$

Если выполняется обратное неравенство, то роль «смешивания» разных молекулярных состояний мало существенна и можно использовать приближение одного возбужденного уровня.

Несколько молекул в элементарной ячейке

При наличии σ молекул в элементарной ячейке решение σ уравнений (4,9) весьма громоздко. Поэтому диагонализацию оператора (4,4) удобно проводить в два этапа. Для этого преобразуем (4,4) к виду

$$\Delta H = \sum_f \Delta H_f + \sum_{n,m} \sum_{f,g} M_{nm}^{fg} B_{mg}^+ B_{nf}, \quad (4,15)$$

где

$$\Delta H_f = \sum_n (\Delta \epsilon_f + D_f) B_{nf}^+ B_{nf} + \sum_{n,m} M_{nm}^{ff} B_{mf}^+ B_{nf} \quad (4,16)$$

— оператор энергии, учитывающий только один возбужденный уровень в молекулах кристалла. Оператор (4,16) совпадает с оператором (2,20), исследованным в § 2. Следовательно, этот оператор согласно (2,27) и (2,33) диагонализуется каноническим преобразованием

$$B_{nf} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} u_{\mu f}^*(\mathbf{k}) a_{\mu f}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}) \quad (4,17)$$

к виду

$$\Delta H_f = \sum_{\mathbf{k}, \mu_f} E_{\mu_f}(\mathbf{k}) a_{\mu_f}^+(\mathbf{k}) a_{\mu_f}(\mathbf{k}), \quad (4,18)$$

где индекс $\mu_f = 1, 2, \dots, \sigma$ нумерует экситонные полосы, соответствующие внутримолекулярному возбуждению f ; $a_{\mu_f}(\mathbf{k})$ — новые операторы, удовлетворяющие перестановочным соотношениям

$$a_{\mu_f}(\mathbf{k}) a_{\nu_f}^+(\mathbf{k}') - a_{\nu_f}^+(\mathbf{k}') a_{\mu_f}(\mathbf{k}) = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\mu_f \nu_f}; \quad (4,19)$$

матричные элементы u_{μ_f} матрицы преобразования определяются из системы σ уравнений

$$\left. \begin{aligned} \sum_{\nu_f} u_{\alpha \nu_f}^* u_{\beta \nu_f} &= \delta_{\alpha \beta}, \\ \sum_{\beta} \mathcal{L}_{\alpha \beta}^f(\mathbf{k}) u_{\beta \mu_f}(\mathbf{k}) &= E_{\mu_f}(\mathbf{k}) u_{\alpha \mu_f}(\mathbf{k}), \end{aligned} \right\} \quad (4,20)$$

где

$$\mathcal{L}_{\alpha \beta}^f(\mathbf{k}) = (\Delta \epsilon_f + D_f) \delta_{\alpha \beta} + L_{\alpha \beta}^{ff}(\mathbf{k}), \quad (4,21)$$

$$L_{\alpha \beta}^{ff}(\mathbf{k}) = \sum_{n,0\beta} M_{n\alpha,0\beta}^{ff} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}). \quad (4,22)$$

Решения систем уравнений (4,20) рассматривались в § 3 гл. II. Если значения $E_{\mu_f}(\mathbf{k})$ и коэффициенты $u_{\alpha\mu_f}(\mathbf{k})$ известны для каждого из рассматриваемых l возбужденных состояний ($f = 1, 2, \dots, l$), то можно произвести с помощью (4,17) преобразование полного оператора (4,15).

Таким образом получим

$$\Delta H = \sum_{f, \mathbf{k}, \mu_f} E_{\mu_f}(\mathbf{k}) a_{\mu_f}^{\dagger}(\mathbf{k}) a_{\mu_f}(\mathbf{k}) + \sum_{f, g, \mu_f, \mu_g} G_{\mu_f \mu_g}^{fg}(\mathbf{k}) a_{\mu_f}^{\dagger}(\mathbf{k}) a_{\mu_g}(\mathbf{k}), \quad (4,23)$$

где

$$\left. \begin{aligned} G_{\mu_f \mu_g}^{fg}(\mathbf{k}) &= \sum_{\alpha, \beta} I_{\alpha\beta}^{fg}(\mathbf{k}) u_{\alpha\mu_f}(\mathbf{k}) u_{\beta\mu_g}^*(\mathbf{k}), \\ L_{\alpha\beta}^{fg}(\mathbf{k}) &= \sum_n M_{n\alpha, 0\beta}^{fg} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}). \end{aligned} \right\} \quad (4,24)$$

В операторе (4,23) индексы μ_f и μ_g пробегает значения 1, 2, ..., σ и нумеруют экситонные зоны, соответствующие f -му и g -му возбужденным состояниям молекулы. Каждой экситонной зоне соответствует волновая функция, являющаяся базисом неприводимого представления пространственной группы кристалла. Матричные элементы (4,24) отличны от нуля только в том случае, если зоны μ_f и μ_g относятся к одному неприводимому представлению этой группы. Следовательно, оператор (4,23) разбивается на сумму независимых операторов, относящихся к определенным неприводимым представлениям пространственной группы симметрии кристалла. Диагонализация каждого из этих операторов может производиться независимо.

§ 5. Светоэкситоны

В предыдущих параграфах при рассмотрении спектра элементарных возбуждений кристалла принималось во внимание лишь кулоновское взаимодействие между зарядами. Согласно квантовой электродинамике (см., например, [8], §§ 1 и 6) полное взаимодействие между зарядами описывается электромагнитным полем с помощью векторного и скалярного потенциалов. При кулоновской калибровке векторного потенциала ($\text{div } \mathbf{A} = 0$) наряду с статическим кулоновским взаимодействием надо учитывать взаимодействие зарядов с поперечным электромагнитным полем, обмен квантами которого между заряженными частицами полностью учитывает их запаздывающее взаимодействие. Таким образом, поскольку экситонные состояния уже учитывают кулоновское

взаимодействие между зарядами, то для исследования эффекта запаздывающего взаимодействия достаточно рассмотреть взаимодействие экситонов с электромагнитным полем, определяемым векторным потенциалом при кулоновской его калибровке. При кулоновской калибровке это электромагнитное поле в кристалле без свободных зарядов целиком поперечно, так как $\text{div } \mathbf{A} = -\text{div } \mathbf{D} = 0$.

В инфракрасной области спектра роль поперечного электромагнитного поля без учета эффектов поглощения была прослежена уже давно в работах Борна и Эвальда (см., например, [9]) и Толпыго [10] по микротехнике динамики кристаллических решеток и в более поздних работах [11-14] на основе полуфеноменологического подхода.

Попытка построения квантовой теории эффектов запаздывания при расчете элементарных возбуждений системы зарядов была предпринята Нимтенем [15] и Фано [4]. Они исследовали длинноволновые возбуждения в макроскопически однородных изотропных системах атомов и молекул. Рассчитывались длинноволновые элементарные возбуждения связанной системы атомов и осцилляторов поля. При этом согласно Нимтену [15] феноменологическая диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon(\omega, \mathbf{k})$ определялась соотношением

$$\epsilon(\omega, \mathbf{k}) = \frac{c^2 \mathbf{k}^2}{\omega^2}, \quad (5,1)$$

где ω — частота, \mathbf{k} — вещественный волновой вектор соответствующего элементарного возбуждения. Нимтен рассматривал случай слабой связи атомов с электромагнитным полем (малые силы осцилляторов квантовых переходов), при которой $\epsilon(\omega, \mathbf{k}) \approx 1$.

В работе Фано [4] силы осцилляторов не предполагались малыми, однако кулоновское взаимодействие между зарядами учитывалось лишь частично с помощью метода «случайных фаз». Фано исследовал взаимодействие двух внешних электрических зарядов, находящихся в связанной системе атомов и электромагнитного поля, и показал, что при исключении нормальных продольных элементарных возбуждений этой системы, взаимодействующих с «внешними» зарядами, можно получить «прямое» взаимодействие между зарядами. Это взаимодействие описывается формулой Кулона с соответствующей диэлектрической проницаемостью системы.

Квантовомеханический расчет эффектов запаздывания в теории экситонов с использованием кулоновской калибровки для векторного потенциала был проведен в работах Хопфилда [16] (для кубических кристаллов) и Аграновича [1] (для кристаллов произвольной симметрии). В этих работах также не учитывались эффекты поглощения.

Здесь мы рассмотрим взаимодействие экситонов с поперечным электромагнитным полем на модели кристалла с жестким закреплением атомов (молекул), т. е. также без учета поглощения. Предположим, что кристалл характеризуется тремя базисными векторами $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ и занимает объем $V = vN$ в форме параллелепипеда с ребрами $\mathbf{L}_i = \mathbf{a}_i N_i$. При этом $i = 1, 2, 3$; $N = N_1 N_2 N_3$ — число элементарных ячеек в кристалле; v — объем элементарной ячейки. Пусть в каждой ячейке кристалла имеется по одной молекуле, которая может находиться в возбужденных состояниях с энергией ϵ_f , где f — совокупность квантовых чисел соответствующих электронных состояний атомов (молекул). Допустим для простоты, что каждое из возбужденных состояний f характеризуется дипольным электрическим моментом квантового перехода \mathbf{d}_f из основного состояния. Тогда каждому внутримолекулярному возбуждению с энергией ϵ_f в кристалле соответствует экситонная полоса с законом дисперсии $E_f(\mathbf{k})$, определяемым выражением (2,25). При этом \mathbf{k} — волновой вектор экситона, пробегающий, согласно (II; 2,7), N дискретных значений в первой ячейке \mathbf{k} -пространства. Ниже в этом параграфе мы используем единицы, в которых $\hbar = 1$.

В представлении чисел заполнения экситонов оператор, характеризующий экситонные состояния кристалла, имеет вид [см. (2,24) и (2,25)]

$$H_{\text{ex}} = \sum_{\mathbf{k}, f} E_f(\mathbf{k}) B_{\mathbf{k}f}^\dagger B_{\mathbf{k}f}, \quad (5,2)$$

где $B_{\mathbf{k}f}^\dagger$ и $B_{\mathbf{k}f}$ — бозевские операторы рождения и уничтожения экситонов, соответствующих электронному внутримолекулярному возбуждению E_f , квазиимпульсу \mathbf{k} и электрическому дипольному моменту квантового перехода (из основного состояния) \mathbf{d}_f . Суммирование в равенстве (5,2) выполняется по всем значениям \mathbf{k} , лежащим в первой ячейке \mathbf{k} -пространства, т. е. при условиях $-\pi < \mathbf{k}\mathbf{a}_i \leq \pi$.

Предположим, что поперечное электромагнитное поле заключено в объеме кристалла и удовлетворяет тем же циклическим граничным условиям, что и экситоны ¹⁾. Тогда в представлении чисел

¹⁾ Введенное предположение является весьма существенным. Только при таком предположении взаимодействие экситонов с волновым вектором \mathbf{k} осуществляется фотоном с тем же волновым вектором и соответствующей поляризацией. Поэтому в системе взаимодействующих экситонов и фотонов возникают новые элементарные возбуждения (светоэкситоны) с тем же волновым вектором. Такой случай может реализоваться, если кристалл имеет неограниченные размеры. Если кристалл занимает ограниченную область пространства, а поле, как обычно, находится в неограниченном объеме, то экситон с волновым вектором \mathbf{k} взаимодействует с бесконечным числом стенок

заполнения фотонов, имеющих импульс \mathbf{k} и поляризацию $\mathbf{u}_{\mathbf{k}\alpha}$, оператор энергии электромагнитного поля можно записать в виде

$$H_\gamma = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} c |\mathbf{k}| a_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger a_{\mathbf{k}\alpha}; \quad \alpha = 1, 2, \quad (5,3)$$

где

$$c |\mathbf{k}| = \omega(\mathbf{k}) \quad (5,3a)$$

— энергия фотона (c — скорость света); $a_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger$ и $a_{\mathbf{k}\alpha}$ — бозевские операторы рождения и уничтожения фотонов с энергией $\omega(\mathbf{k})$, квазиимпульсом \mathbf{k} и единичными векторами поляризации $\mathbf{u}_{\mathbf{k}\alpha}$, такими, что $(\mathbf{u}_{\mathbf{k}1} \mathbf{u}_{\mathbf{k}2}) = 0$, $(\mathbf{k} \mathbf{u}_{\mathbf{k}\alpha}) = 0$ при $\alpha = 1, 2$. Суммирование в (5,3) проводится по всему дискретному \mathbf{k} -пространству, определяемому равенствами (на это указывает знак ∞ , поставленный над знаком суммы)

$$\mathbf{k}\mathbf{a}_i = \frac{2\pi}{N_i} v_i, \quad v_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \infty.$$

Оператор векторного потенциала $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ электромагнитного поля (при кулоновской калибровке, т. е. $\text{div } \mathbf{A} = 0$) выражается через операторы $a_{\mathbf{k}\alpha}$ с помощью формулы (см., например, [18], § 134)

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \sqrt{\frac{2\pi c}{V \cdot |\mathbf{k}|}} \mathbf{u}_{\mathbf{k}\alpha} \gamma_{\mathbf{k}\alpha} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (5,4)$$

где

$$\gamma_{\mathbf{k}\alpha} = \gamma_{-\mathbf{k}, \alpha}^\dagger \equiv a_{\mathbf{k}\alpha} + a_{-\mathbf{k}, \alpha}^\dagger, \quad \alpha = 1, 2. \quad (5,4a)$$

В координатном представлении в дипольном приближении оператор взаимодействия электромагнитного поля с молекулами кристалла определяется выражением

$$H_{\text{ex-}\gamma} = -\frac{e}{mc} \sum_{\mathbf{n}} \mathbf{A}(\mathbf{n}) \hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{n}} + \frac{e^2 S}{2mc^2} \sum_{\mathbf{n}} \mathbf{A}^2(\mathbf{n}), \quad (5,5)$$

где $\hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{n}}$ — суммарный оператор импульса всех S оптически активных электронов нейтральной молекулы, находящейся в узле \mathbf{n} кристаллической решетки; e и m — заряд и масса электрона.

свободы поперечных фотонов. Поэтому энергия экситонов должна распределяться по бесконечному числу степеней свободы поля, что приведет к радиационному затуханию экситонных состояний.

Если B_{nf}^+ — введенный в § 2 оператор перехода n -й молекулы из основного $|0\rangle$ в возбужденное $|f\rangle$ состояние, то в представлении вторичного квантования оператор \hat{p}_n преобразуется к виду

$$\hat{p}_n \Rightarrow \sum_{f(\neq 0)} \{ \langle f | \hat{p}_n | 0 \rangle B_{nf}^+ + \langle 0 | \hat{p}_n | f \rangle B_{nf} \}. \quad (5,6)$$

Пусть H_n — оператор Гамильтона молекулы в кристалле, а \hat{d}_n — оператор суммарного дипольного электрического момента всех S оптически активных электронов молекулы. Тогда имеют место перестановочные соотношения (при $\hbar = 1$)

$$[\hat{d}_n, H_n] = \frac{ie}{m} \hat{p}_n;$$

$$[\mathbf{d}_n^x, \mathbf{p}_n^y] = ieS\delta_{xy}.$$

Используя эти перестановочные соотношения, находим

$$\langle f | \hat{p}_n | 0 \rangle = \frac{im\omega_f}{e} \mathbf{d}_f, \quad (5,7)$$

$$\sum_{f(\neq 0)} \omega_f d_f^x d_f^y = \frac{e^2}{2m} S\delta_{xy}, \quad (5,8)$$

где \mathbf{d}_f — электрический дипольный момент квантового перехода молекулы из основного в f -е возбужденное состояние. Равенство (5,8) выражает правило сумм осцилляторов перехода:

$$F_f^x = \frac{2m(d^x)^2}{e^2} \omega_f, \quad \sum_f F_f^x = S.$$

Подставив значения (5,4), (5,6) и (5,7) в оператор (5,5), находим

$$H_{ex-\gamma} = -\frac{i}{c} \sum_{n,f} \omega_f (\mathbf{A}(\mathbf{n}) \cdot \mathbf{d}_f) (B_{nf}^+ - B_{nf}) + \frac{e^2 S}{2mc^2} \sum_n \mathbf{A}^2(\mathbf{n}). \quad (5,9)$$

Если теперь с помощью равенства

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

перейти к операторам рождения и уничтожения экситонов, то получим окончательное выражение для оператора экситон-фотонного взаимодействия в представлении чисел заполнения экситонов

и фотонов:

$$H_{ex-\gamma} = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \frac{\omega_0^2}{4c|\mathbf{k}|} \gamma_{k\alpha} \gamma_{k\alpha}^+ + \sum_{\mathbf{k}, \alpha, f} D(\mathbf{k}, \alpha, f) \gamma_{k\alpha} (B_{kf}^+ - B_{-k, f}), \quad (5,10)$$

где

$$\left. \begin{aligned} D(\mathbf{k}, \alpha, f) &= -i\omega_f (\mathbf{u}_{k\alpha} \cdot \mathbf{d}_f) \sqrt{\frac{2\pi}{vc|\mathbf{k}|}}, \\ \omega_0^2 &= \frac{4\pi e^2 S}{mv} = \frac{4\pi}{v} \sum_{f(\neq 0)} \omega_f (\mathbf{d}_f \cdot \mathbf{u}_{k\alpha})^2. \end{aligned} \right\} \quad (5,11)$$

При выводе выражения (5,10) мы не учитывали взаимодействие экситонов с фотонами рентгеновских и γ -квантов, волновые векторы которых лежат вне первой ячейки \mathbf{k} -пространства, поэтому суммирование по \mathbf{k} распространяется только на волновые векторы, лежащие в пределах первой ячейки \mathbf{k} -пространства. Более общее исследование роли запаздывающего взаимодействия с учетом коротковолновых составляющих поля, передающего взаимодействие между зарядами, будет проведено в § 7 гл. IV.

Из выражения (5,10) следует, что экситоны (\mathbf{k}, \mathbf{d}_f) взаимодействуют с фотонами ($\mathbf{Q}, \mathbf{u}_{Q\alpha}$) только при выполнении условий $\mathbf{Q} = \pm \mathbf{k}$ и $(\mathbf{d}_f \cdot \mathbf{u}_{k\alpha}) \neq 0$. Продольные экситоны, т. е. экситоны с направлением волнового вектора \mathbf{k} , параллельным \mathbf{d}_f , не взаимодействуют с поперечным электрическим полем, так как для них $(\mathbf{d}_f \cdot \mathbf{u}_{k\alpha}) = 0$.

Составим из операторов (5,2) и (5,9) и части оператора (5,3) с векторами \mathbf{k} , удовлетворяющими неравенствам $-\pi < \mathbf{k}\mathbf{a}_i \leq \pi$, полный оператор Гамильтона системы взаимодействующих экситонов и фотонов. При условии $E_f(\mathbf{k}) = E_f(-\mathbf{k})$ можно написать

$$H' = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} H_{\mathbf{k}}, \quad -\pi < \mathbf{k}\mathbf{a}_i \leq \pi, \quad (5,12)$$

где

$$\begin{aligned} H_{\mathbf{k}} &= \sum_f E_f(\mathbf{k}) [B_{kf}^+ B_{kf} + B_{-k, f}^+ B_{-k, f}] + \\ &+ \sum_{\alpha} c|\mathbf{k}| \left(1 + \frac{\omega_0^2}{2c^2 k^2} \right) [a_{k\alpha}^+ a_{k\alpha} + a_{-k, \alpha}^+ a_{-k, \alpha}] + \frac{\omega_0^2}{2c|\mathbf{k}|} \sum_{\alpha} (a_{k\alpha} a_{-k, \alpha} + \\ &+ a_{k\alpha}^+ a_{-k, \alpha}^+) + \sum_{\alpha, f} D(\mathbf{k}, \alpha, f) \{ \gamma_{k\alpha} (B_{kf}^+ - B_{-k, f}) + \gamma_{-k, \alpha} (B_{-k, f}^+ - B_{kf}) \}. \end{aligned} \quad (5,13)$$

Оператор (5,13) можно преобразовать к диагональному виду с помощью канонического преобразования Боголюбова — Тьябликова (см. [19], гл. IV, § 11). Для этого от четырех типов операторов

$a_{k\alpha}$, $a_{-k\alpha}$, $B_{k,f}$, $B_{-k,f}$, где \mathbf{k} фиксировано, $\alpha = 1, 2$ и индекс f нумерует ($f = 1, 2, \dots$) все возбужденные состояния молекулы, перейдем к новым бозе-операторам ξ_μ ($\mu = 1, 2, \dots$) с помощью канонических преобразований

$$\left. \begin{aligned} B_{kf} &= \sum_{\mu} (\xi_{\mu} u_{kf, \mu} + \xi_{\mu}^{+} v_{kf, \mu}^{*}), \\ a_{k\alpha} &= \sum_{\mu} (\xi_{\mu} u_{k\alpha, \mu} + \xi_{\mu}^{+} v_{k\alpha, \mu}^{*}). \end{aligned} \right\} \quad (5,14)$$

Чтобы преобразования (5,14) были каноническими, функции $u_{l\mu}$ и $v_{l\mu}$ должны удовлетворять соотношениям:

$$\left. \begin{aligned} \sum_l (u_{l\mu} u_{l\mu'}^{*} - v_{l\mu} v_{l\mu'}^{*}) &= \delta_{\mu\mu'}, \\ \sum_l (u_{l\mu} v_{l\mu'} - v_{l\mu} u_{l\mu'}) &= 0, \\ \sum_l (u_{l\mu} v_{l\mu'}^{*} - v_{l\mu} u_{l\mu}) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (5,15)$$

Суммирование в равенствах (5,15) производится по всем значениям $l = kf; -k, f; k\alpha; -k, \alpha$ при фиксированном \mathbf{k} .

Подставив значения (5,14) в оператор (5,13), преобразуем его к диагональному виду

$$H_{\mathbf{k}} = H_{-\mathbf{k}} = \sum_{\mu} \omega_{\mu}(\mathbf{k}) \{ \xi_{\mu}^{+} \xi_{\mu} - \zeta_{\mu}(\mathbf{k}) \}, \quad (5,16)$$

где

$$\zeta_{\mu}(\mathbf{k}) = \sum_l |v_{l\mu}|^2, \quad (5,16a)$$

если функции преобразования (5,14) удовлетворяют системе уравнений

$$\begin{aligned} (\omega_{\mu} - c|\mathbf{k}|) u_{k\alpha; \mu} &= \\ &= \sum_f D(\mathbf{k}, \alpha, f) [v_{-k, f; \mu} - u_{kf; \mu}] + \frac{\omega_0^2}{2c|\mathbf{k}|} [u_{k\alpha; \mu} + v_{-k, \alpha; \mu}], \end{aligned} \quad (5,17a)$$

$$\begin{aligned} (\omega_{\mu} + c|\mathbf{k}|) v_{-k, \alpha; \mu} &= \\ &= \sum_f D(\mathbf{k}, \alpha, f) [u_{kf; \mu} - v_{-k, f; \mu}] - \frac{\omega_0^2}{2c|\mathbf{k}|} [v_{k\alpha; \mu} + u_{-k, \alpha; \mu}], \end{aligned} \quad (5,17b)$$

$$(\omega_{\mu} - E_f(\mathbf{k})) u_{kf; \mu} = \sum_{\alpha} D(\mathbf{k}, \alpha, f) [v_{-k, \alpha; \mu} + u_{k\alpha; \mu}], \quad (5,17в)$$

$$(\omega_{\mu} + E_f(\mathbf{k})) v_{-k, f; \mu} = \sum_{\alpha} D(\mathbf{k}, \alpha, f) [v_{-k, \alpha; \mu} + u_{k\alpha; \mu}]. \quad (5,17г)$$

Сравнивая уравнение (5,17a) с (5,17б) и уравнение (5,17в) с (5,17г), находим равенства

$$\left. \begin{aligned} [\omega_{\mu} + c|\mathbf{k}|] v_{-k, \alpha; \mu} &= [c|\mathbf{k}| - \omega_{\mu}] u_{k\alpha; \mu}, \\ [\omega_{\mu} + E_f(\mathbf{k})] v_{-k, f; \mu} &= [\omega_{\mu} - E_f(\mathbf{k})] u_{kf; \mu}, \end{aligned} \right\} \quad (5,18)$$

с помощью которых можно исключить функции $v_{l\mu}$ из уравнений (5,17a) и (5,17в). Таким образом, получаем уравнения

$$\left. \begin{aligned} [\omega_{\mu}^2 - c^2 k^2 - \omega_0^2] u_{k\alpha; \mu} &= \sum_f \frac{2E_f(\mathbf{k}) D(\mathbf{k}, f, \alpha) E_f(\mathbf{k})}{\omega_{\mu} + E_f(\mathbf{k})} u_{kf; \mu}, \\ [\omega_{\mu} - E_f(\mathbf{k})] u_{kf; \mu} &= \sum_{\alpha} \frac{2D(\mathbf{k}, f, \alpha) c|\mathbf{k}|}{\omega_{\mu} + c|\mathbf{k}|} u_{k\alpha; \mu}. \end{aligned} \right\} \quad (5,18a)$$

Исключая, далее, из этой системы функции $u_{kf; \mu}$, находим систему уравнений, определяющих энергии новых элементарных возбуждений $\omega_{\mu}(\mathbf{k})$, которые иногда называют *поляритонами* [20] или *светоэкситаонами*, так как они соответствуют некоторой комбинации экситонов и фотонов:

$$[\omega_{\mu}^2 - c^2 k^2 - \omega_0^2] u_{k\alpha; \mu} - \sum_{\beta} T_{\alpha\beta} u_{k\beta; \mu} = 0, \quad (5,19)$$

где

$$T_{\alpha\beta} = 8\pi \sum_j \frac{\omega_j^2 E_j(\mathbf{k}) (\mathbf{u}_{k\alpha} \mathbf{d}_j) (\mathbf{u}_{k\beta} \mathbf{d}_j)}{v [\omega_{\mu}^2 - E_j^2(\mathbf{k})]} \quad (5,20)$$

— матричные элементы, зависящие от искомой энергии ω_{μ} . Используя приближенное равенство

$$\omega_j \approx E_j(\mathbf{k}),$$

тождество

$$\frac{E_j^2(\mathbf{k})}{\omega_{\mu}^2 - E_j^2(\mathbf{k})} \equiv \frac{\omega_{\mu}^2}{\omega_{\mu}^2 - E_j^2(\mathbf{k})} - 1$$

и правило сумм

$$\sum_j \omega_j (\mathbf{d}_j \mathbf{u}_{k\alpha})^2 = \frac{e^2}{2m} S,$$

следующее из равенства (5,8), можно преобразовать диагональные матричные элементы (5,20) к простому виду

$$T_{\alpha\alpha} = -\omega_0^2 + \omega_0^2 \omega_{\mu}^2 S^{-1} \sum_f \frac{F_{f0}^2}{\omega_{\mu}^2 - E_f^2(\mathbf{k})}, \quad (5,21)$$

где

$$F_{j0}^2 = 2m\omega_j(\mathbf{d}_j \mathbf{u}_{k\alpha})^2 e^{-2}$$

— сила осциллятора квантового перехода $0 \rightarrow j$.

Если известны \mathbf{d}_j и законы дисперсии $E_j(\mathbf{k})$ во всех экситонных зонах, то из условия нетривиальной разрешимости системы однородных уравнений (5,19) можно определить энергии $\omega_\mu(\mathbf{k})$ светоэкситонов для всех значений вещественных волновых векторов \mathbf{k} из первой зоны Бриллюэна.

Особенно простой вид имеют уравнения (5,19) в оптически изотропных кристаллах. В оптически изотропных кристаллах возможны либо поперечные, либо продольные экситоны. Продольные экситоны не взаимодействуют с поперечным электромагнитным полем и образуют самостоятельную ветвь элементарных возбуждений.

Для поперечных экситонов $(\mathbf{d}_j \mathbf{k}) = 0$. Поэтому если единичный вектор поляризации \mathbf{u}_{k1} фотона направлен вдоль \mathbf{d}_j , то $(\mathbf{u}_{k2} \mathbf{d}_j) = 0$. Следовательно, недиагональные матричные элементы (5,20) равны нулю и система уравнений (5,19) при учете выражения (5,21) принимает простой вид

$$\left[1 - S^{-1} \sum_j \frac{\omega_0^2 F_{j0}}{\omega_p^2 - E_j^2(\mathbf{k})} - \frac{c^2 \mathbf{k}^2}{\omega_\mu^2} \right] u_{k\alpha; \mu} = 0,$$

где $E_j(\mathbf{k})$ — законы дисперсии поперечных экситонов. Условие нетривиальной разрешимости полученного уравнения сводится к равенству

$$\frac{c^2 \mathbf{k}^2}{\omega^2} = 1 - \sum_j \frac{\omega_p^2 F_{j0}}{\omega^2 - E_j^2(\mathbf{k})}, \quad (5,22)$$

где

$$\omega_p^2 = S^{-1} \omega_0^2 = \frac{4\pi e^2}{mv}.$$

Равенство (5,22) является дисперсионным уравнением, определяющим зависимость частот элементарных возбуждений (светоэкситонов) в системе взаимодействующих экситонов и фотонов от вещественного волнового вектора \mathbf{k} . Решения (5,22) имеют вид

$$\omega_\mu = \omega_\mu(\mathbf{k}), \quad (5,23)$$

где индекс μ определяет тип элементарных возбуждений.

Если нижняя электронная зона $E_1(\mathbf{k})$ отделена от всех остальных, то, интересуясь возбуждениями в области энергий $E_1(\mathbf{k})$, можно в уравнении (5,22) выделить главное резонансное слагаемое

и преобразовать его к виду

$$\frac{c^2 \mathbf{k}^2}{\omega^2} = \varepsilon_0 + \frac{\omega_p^2 F_{10}}{E_1^2(\mathbf{k}) - \omega^2}, \quad (5,24)$$

где

$$\varepsilon_0 = 1 + \sum_{j>1} \frac{\omega_p^2 F_{j0}}{E_j^2(\mathbf{k}) - \omega^2}$$

— функция, слабо зависящая от ω при $\omega \approx E_1(\mathbf{k})$. Рассматривая ε_0 как постоянную величину, можно найти два положительных решения уравнения (5,24):

$$\omega_{1,2}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ A \pm \sqrt{A^2 - 4E_1^2(\mathbf{k}) \frac{c^2 \mathbf{k}^2}{\varepsilon_0}} \right\}^{1/2}, \quad (5,25)$$

где

$$A = E_1^2(\mathbf{k}) + \frac{c^2 \mathbf{k}^2 + \omega_p^2 F_{10}}{\varepsilon_0}.$$

Две дисперсионные кривые $\omega_1(\mathbf{k})$ и $\omega_2(\mathbf{k})$ (в единицах cm^{-1}) изображены на правой части рис. 18 для значений ka , лежащих в пределах $0 \leq ka \leq 0,04$. В этой области значений ka принято, что $E_1(k) = E_1(0) = 25 \cdot 300 \text{ см}^{-1}$. Кроме того принято, что $\omega_0^2 = -2,2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$; $F_{10} = 0,1$; $\varepsilon_0 = 4$.

Каждая из ветвей элементарных стационарных возбуждений представляет собой «смесь» фотонов и экситонов. Обращая канонические преобразования (5,14), мы видим, что оператор рождения ξ_μ^+ новых возбуждений — светоэкситонов — изображается линейной комбинацией операторов рождения и уничтожения экситонов и фотонов:

$$\xi_\mu^+(\mathbf{k}) = \sum_f \{ B_{kf}^+ u_{kf; \mu} + B_{-k, f}^+ u_{-k, f; \mu} - B_{kf} v_{kf; \mu} - B_{-k, f} v_{-k, f; \mu} \} + \\ + \sum_\alpha \{ a_{k\alpha}^+ u_{k\alpha; \mu} + a_{-k, \alpha}^+ u_{-k, \alpha; \mu} - a_{k\alpha} v_{k\alpha, \mu} - a_{-k, \alpha} v_{-k, \alpha; \mu} \}.$$

Относительные значения коэффициентов $u_{kf; \mu}$, $u_{k\alpha; \mu}$, ... определяют вклад экситонов и фотонов в общее возбуждение. Согласно равенствам (5,18) значения коэффициентов $u_{kf; \mu}$, ... не зависят от знака \mathbf{k} . Далее легко видеть, что при тех значениях \mathbf{k} , при которых $\omega_1(\mathbf{k}) \approx E_1(\mathbf{k})$, т. е. справа от области ka , заштрихованной на рис. 18, функции $v_{kf; 1}$ и $v_{k\alpha; 1}$ близки к нулю и $u_{k\alpha; 1} \ll u_{kf; 1}$. Следовательно, светоэкситоны $\omega_1(\mathbf{k})$ при этих значениях \mathbf{k} совпадают с экситонами. Наоборот, при значениях \mathbf{k} , при

которых $\frac{c^2 k^2}{\epsilon_0} \approx E_1^2(0)$, смешивание экситонов с фотонами особенно велико.

Из рис. 18 также следует, что заштрихованная область энергий, лежащая между предельными значениями энергии поперечных $E_1(0)$ и продольных

$$E_{||}(0) = \sqrt{E_1^2(0) + \frac{\omega_p^2 F_{10}}{\epsilon_0}}$$

экситонов, является запрещенной для светоэкситонов.

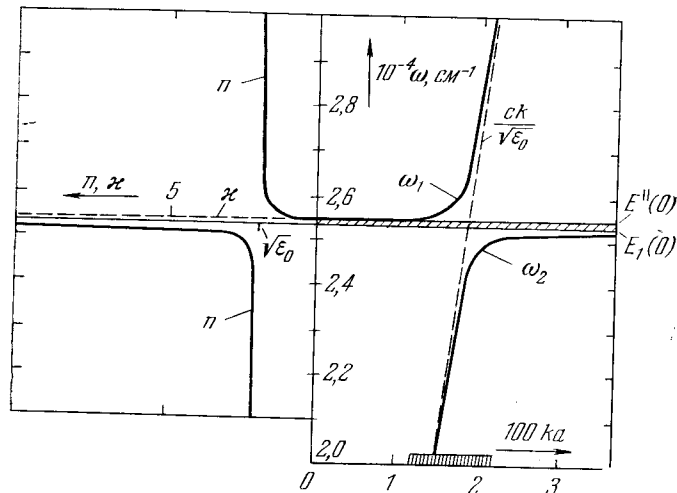


Рис. 18. Правая часть рисунка изображает зависимость энергии двух типов светоэкситонов в изотропных кристаллах от k в области малых значений ka . $E_1(0)$ — предельное значение энергии поперечных экситонов. $E_{||}(0)$ — энергия продольных экситонов. Левая часть рисунка изображает зависимость показателя преломления n и коэффициента затухания κ электромагнитных волн от частоты.

На эффект «смешивания» электромагнитных волн с волнами поляризации среды впервые, по-видимому, обратили внимание Макс Борн и Хуан Кунь ([⁹], см. § 8). Они исследовали (без учета поглощения) взаимодействие оптических колебаний решетки ионных кристаллов с электромагнитными волнами и показали, что это взаимодействие приводит к возникновению новых элементарных возбуждений системы. В области резонанса (когда $c^2 k^2 \approx E_0^2 \epsilon_0$, где E_0 — энергия оптических колебаний) такие элементарные возбуждения являются смесью в сравнимых долях электро-

магнитных волн и оптических колебаний решетки. При удалении от области резонанса происходит все более и более полное разделение этих типов возбуждений.

При $ka \ll 1$ правую часть равенства (5,24) можно рассматривать как вещественную часть диэлектрической проницаемости [см. (IV; 7, 33)]

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0 + \frac{\omega_p^2 F_{10}}{E_1^2(0) - \omega^2} + i\pi\delta [E_1^2(0) - \omega^2], \quad (5,26)$$

определяющей показатель преломления $n(\omega)$ и коэффициент затухания $\kappa(\omega)$ электромагнитных волн частоты ω [не равной $E_1(0)$], распространяющихся в оптически изотропной диэлектрической среде. При этом волновой вектор k рассматривается как функция вещественной частоты ω .

Если ввести показатель преломления n и коэффициент затухания κ с помощью равенства $k = \frac{\omega}{c} (n + i\kappa)$, то, используя равенство $\epsilon(\omega) = (n + i\kappa)^2$, получим два уравнения:

$$n^2(\omega) - \kappa^2(\omega) = \epsilon_0 + \frac{\omega_p^2 F_{10}}{E_1^2(0) - \omega^2},$$

$$2n(\omega)\kappa(\omega) = \pi\delta [E_1^2(0) - \omega^2].$$

Решения этих уравнений как функции ω (в единицах cm^{-1}) изображены в левой части рис. 18. Из рисунка видно, что в области частот ω , попадающих в заштрихованный интервал $E_1(0)$, $E_{||}(0)$, в кристалле могут распространяться только пространственно неоднородные волны, амплитуда которых убывает пропорционально $e^{-\kappa z}$. Эти волны не совпадают с светоэкситонами. Они характеризуют вынужденные «колебания» системы. В области прозрачности, т. е. вне заштрихованного интервала $E_1(0)$, $E_{||}(0)$, значение $\kappa = 0$ и вынужденные решения совпадают с элементарными возбуждениями — светоэкситонами. Таким образом, в области прозрачности задание закона дисперсии светоэкситонов, т. е. функций $\omega_n(k)$, позволяет определить абсолютные значения волновых векторов соответствующих возбуждений $|k| = k(\omega_p)$ как функции их частот. Используя, далее, равенство

$$n^2(\omega) = \frac{c^2 k^2(\omega)}{\omega^2}, \quad (5,27)$$

можно определить и показатель преломления соответствующих волн. Эти волны иногда называют *нормальными электромагнитными волнами*. Такое название оправдывается в области прозрачности кристалла для светоэкситонов, содержащих значительные примеси фотонов.

Кривые рис. 18 соответствуют малым значениям ka , для которых в кристаллах (с не очень широкими экситонными зонами) можно положить $E_1(\mathbf{k}) = E_1(0)$. Второе существенное предположение, использованное при построении этих кривых, сводилось к условию, что для всех $\omega \neq E(0)$ полностью отсутствует истинное поглощение. Такое предположение является грубой идеализацией, основанной на допущении, что молекулы жестко закреплены в узлах кристаллической решетки и естественная ширина внутримолекулярных электронных возбуждений ничтожно мала. Посмотрим, однако, к каким результатам приводит исследование такой идеализированной модели в случае систем с широкими экситонными полосами.

На правых частях рис. 19 и 20 приведены качественные зависимости энергии светоэкситонов от значения ka для оптически изотропных систем соответственно с положительной и отрицательной эффективной массой m^* экситонов, т. е. когда энергию экситонов можно представить выражением

$$E(\mathbf{k}) = E(0) + \frac{\mathbf{k}^2}{2m^*}; \quad m^* > 0 \text{ или } m^* < 0. \quad (5,28)$$

На левых частях тех же рисунков приведены значения соответствующих показателей преломления n , которые можно вычислить с помощью равенства (5,27). Особенностью кривых показателя преломления на рис. 19 и 20 является то, что в некоторой области частот (например, в области, указанной на рисунках горизонтальной пунктирной линией) каждой частоте ω соответствует не одна, а две волны, распространяющиеся в одном направлении и имеющие одинаковую поляризацию. На это явление в теории экситонов впервые обратил внимание Пекар [21]. Он указал, что при учете зависимости энергии экситонов от волнового вектора \mathbf{k} повышается порядок уравнения, определяющего значение квадрата показателя преломления. Например, согласно (5,28) и (5,27) при условии

$$\beta \ll E(0), \quad \text{где } \beta \equiv \frac{\omega^2}{m^* c^2},$$

можно написать

$$E^2(\mathbf{k}) \approx E^2(0) + \beta n^2 E_0.$$

Тогда уравнение (5,24) сводится к уравнению второго порядка относительно n^2 :

$$E_0 \beta n^4 - [E_0^2 - \omega^2 - E_0 \beta \epsilon_0] n^2 - \omega_p^2 F + \epsilon_0 [E_0 - \omega^2] = 0, \quad E_0 = E(0). \quad (5,29)$$

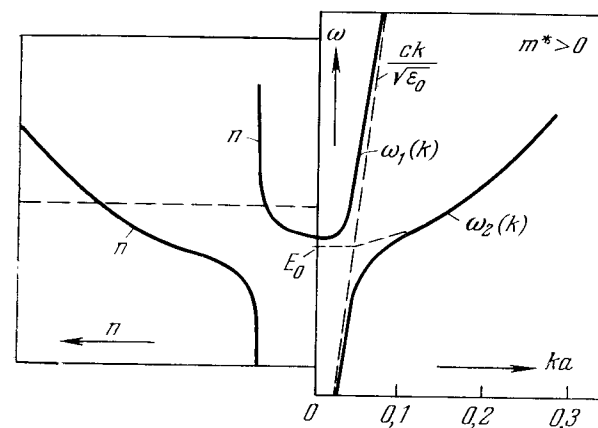


Рис. 19. Правая часть рисунка изображает зависимость от ka энергии светоэкситонов при положительной эффективной массе экситона. Левая часть рисунка изображает значения n и k соответствующих нормальных электромагнитных волн.

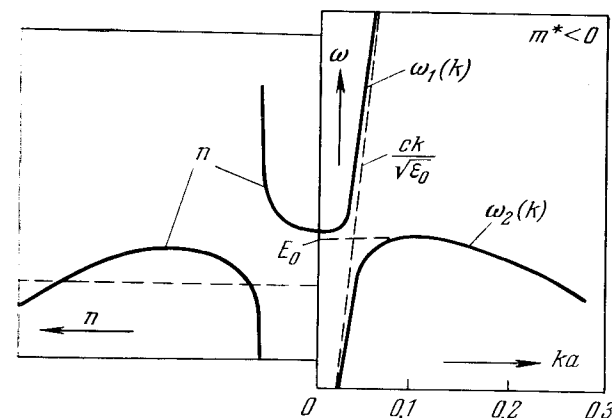


Рис. 20. То же, что и на рис. 19, только для случая отрицательной эффективной массы экситона.

Это уравнение имеет одно решение

$$n^2 = \varepsilon_0 + \frac{\omega_p^2 R}{R_0^2 - \omega^2} \quad (5,30)$$

при $\beta = 0$ и два решения n_1^2 и n_2^2 при $\beta \neq 0$, одно из которых, n_1^2 , сравнительно мало отличается от (5,30) вдали от резонанса. Если оба решения положительны, то в кристалле могут распространяться две электромагнитные волны с одинаковыми частотой и поляризацией, но с разными длинами волн. Волны, соответствующие второму показателю преломления, были названы *новыми* или *аномальными волнами*.

Аномальные волны обычно соответствуют значениям $ck > E_0 \sqrt{\varepsilon_0}$. Как мы уже отмечали, такие светоекситоны содержат малую долю фотонов. Их энергия почти совпадает с энергией экситонов. Свойства таких возбуждений весьма близки к свойствам экситонов и отличаются от свойств электромагнитных волн. Соответствующие им большие показатели преломления, полученные с помощью равенства (5,27), не имеют связи с макроскопическим показателем преломления электромагнитных волн, проходящих через кристалл. Такие большие значения показателя преломления электромагнитных волн не реализуются, во-первых, из-за затухания экситонных возбуждений, обусловленного их взаимодействием с колебаниями решетки, а во-вторых потому, что при больших n (малые длины волн) теряет смысл макроскопическое понятие показателя преломления.

Агранович и Конобеев [17] указали, что смешивание экситонных и фотонных состояний может играть некоторую роль при объяснении весьма слабого длинноволнового края полосы поглощения в молекулярных кристаллах. Они учитывали взаимодействие светоекситонов с акустическими фононами. Виртуальное превращение фотона в экситон, взаимодействующий с фононами, приводит к очень слабому поглощению при энергиях фотона, меньших энергии E_{\min} нижнего края зоны экситонов, рассчитанной без учета взаимодействия экситонов с фононами и фотонами. К сожалению, этот эффект трудно отличить от других, более важных эффектов. Так, учет взаимодействия экситонов с фононами приводит, как показано в следующей главе, к смещению края полосы поглощения в сторону малых частот даже при абсолютном нуле. С ростом температуры этот эффект значительно увеличивается. Кроме того, наличие радиационного затухания приводит к появлению «лоренцева хвоста» кривой поглощения, который должен наблюдаться в области меньших частот от максимума кривой поглощения.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭКСИТОНОВ С ФОНОНАМИ И ФОТОНАМИ

§ 1. Оператор экситон-фононного взаимодействия

Во всех предыдущих параграфах рассматривались возбужденные состояния молекул кристалла при допущении, что молекулы жестко закреплены в узлах кристаллической решетки. Такое допущение было необходимо для упрощения первого этапа теоретического исследования свойств молекулярных кристаллов. Массы молекул значительно больше массы электронов и отдельных атомов, поэтому скорости их движения меньше скоростей движения электронов и в нулевом приближении теории можно рассматривать молекулы неподвижными. Теперь перейдем к следующим приближениям теории, в которых учитывается движение молекул кристалла.

В этой главе для простоты мы будем рассматривать модель идеального кристалла, содержащего по одной нейтральной молекуле в элементарной ячейке, и учтем только одну нижайшую экситонную зону, соответствующую электронному возбуждению молекул. Такая модель позволит без излишних усложнений исследовать основные особенности взаимодействий экситонов с фононами и фотонами.

Рассмотрим молекулярный кристалл, содержащий по одной молекуле в элементарной ячейке, и учтем только основное и одно из возбужденных электронных состояний молекул. В адиабатическом приближении, т. е. когда молекулы закреплены в кристалле, оператор энергии кристалла можно записать в виде

$$H_0 = W(R) + H_{ex}(R), \quad (1,1)$$

где R характеризует совокупность пространственных координат и ориентацию молекул; $W(R)$ — сумма электронных энергий всех молекул, находящихся в основном состоянии, и потенциальной энергии их взаимодействия; $H_{ex}(R)$ — оператор энергии электронных возбужденных состояний кристалла при определенном пространственном расположении молекул.

Если центры тяжести молекул мало смещены из узлов правильной решетки кристалла без экситонов и ориентация молекул мало

отличается от равновесной, то молекулы можно отмечать векторами $\mathbf{n}, \mathbf{m}, \dots$, характеризующими положение узлов кристаллической решетки. В этом случае в представлении чисел заполнения оператор энергии электронных возбужденных состояний кристалла имеет в гайтлер-лондоновском приближении (III; 2,21) следующий вид:

$$H_{\text{ex}}(R) = \sum_{\mathbf{n}} [\Delta\varepsilon + D_{\mathbf{n}}(R)] B_{\mathbf{n}}^{\dagger} B_{\mathbf{n}} + \sum'_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} M_{\mathbf{nm}}(R) B_{\mathbf{m}}^{\dagger} B_{\mathbf{n}}, \quad (1,2)$$

$$D_{\mathbf{n}}(R) = \sum'_{\mathbf{m}} D_{\mathbf{nm}}(R). \quad (1,2a)$$

Второе слагаемое в квадратных скобках оператора (1,2) характеризует изменение энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия молекулы \mathbf{n} с окружающими молекулами при ее возбуждении. Чем больше это слагаемое, тем больше тенденция к деформации решетки в области возбужденной молекулы. С другой стороны, матричные элементы резонансного взаимодействия $M_{\mathbf{nm}}$ вызывают «размазывание» возбуждения по некоторой области кристалла. Если резонансное взаимодействие более существенно, чем изменение ван-дер-ваальсова взаимодействия, и решетка кристалла «жесткая», то в кристалле образуются экситонные состояния без локальной деформации кристалла. Вследствие трансляционной инвариантности величина $D_{\mathbf{n}}(R)$ не зависит от места возбужденной молекулы и можно написать

$$D_{\mathbf{n}}(R) = \sum'_{\mathbf{m} (\neq 0)} D_{0\mathbf{m}}(R). \quad (1,2б)$$

В этом случае взаимодействие экситонов с колебаниями молекул в кристалле сводится к рождению и поглощению фононов, т. е. квантов колебаний молекул в решетке относительно равновесных положений молекул в кристалле без экситонов. Такой случай будем называть *слабой связью экситонов с фононами*. При слабой связи во взаимодействии экситонов и фононов играют главную роль однофононные процессы.

В «мягких решетках» возможны также электронные возбуждения кристалла, которые относятся к типу экситонных состояний (распределены по всему кристаллу и характеризуются волновым вектором \mathbf{k}), но сопровождаются деформацией всей решетки при сохранении ее трансляционной инвариантности. Такой случай будем называть *сильной связью экситонов с фононами*. При сильной связи во взаимодействии экситонов с фононами наряду с однофононными процессами существенную роль играют многофононные процессы.

При малых резонансных взаимодействиях и легкой деформируемости кристалла одновременно с возбуждением молекулы происходит локальная деформация решетки кристалла. Такое состояние кристалла можно назвать *локальным электронным возбуждением*. Это состояние уже не характеризуется определенным значением волнового вектора. Оно соответствует случаю *сильной связи электронного возбуждения с колебаниями решетки*.

Обычно в реальных условиях осуществляются случаи, промежуточные по отношению к указанным выше. В некоторых кристаллах разным внутримолекулярным возбуждениям могут соответствовать случаи, близкие к нескольким из указанных выше предельных случаев. Характер связи экситонов и электронных возбуждений с фононами зависит также от температуры кристалла. Повышение температуры, как правило, увеличивает силу связи.

В этой главе исследуется только случай слабой связи экситонов с фононами.

Сильная связь электронного возбуждения с колебаниями молекул будет рассмотрена в гл. V. Случай сильной связи экситонов с фононами, как и случаи промежуточной связи, пока еще не исследованы.

В кристалле без экситонов минимум энергии $W(R)$ соответствует равновесному положению молекул определенной ориентации в узлах решетки. Эти равновесные положения мы обозначим условно значением $R = 0$. Пусть, далее, $R_{\mathbf{n}}^j$ определяет шесть отклонений ($j = 1, 2, \dots, 6$) от равновесных положений и ориентаций молекулы, занимающей место \mathbf{n} . Значения $j = 1, 2, 3$ относятся к трансляционным смещениям; значения $j = 4, 5, 6$ относятся к изменениям ориентации.

Связь между экситонными возбуждениями и колебаниями молекул в решетке обусловлена зависимостью матричных элементов $M_{\mathbf{nm}}(R)$ и $D_{\mathbf{n}}(R)$ в операторе (1, 2) от смещений молекул из их равновесных положений. Разлагая эти величины по степеням отклонений от положений равновесия молекул в кристалле без экситонов и сохраняя только члены не выше второй степени отклонений, получаем

$$H_0 = H_{\text{ex}}(0) + W(R) + H_{\text{int}}^{(1)} + H_{\text{int}}^{(2)}, \quad (1,3)$$

где

$$H_{\text{ex}}(0) = \sum_{\mathbf{n}} [\Delta\varepsilon + D(0)] B_{\mathbf{n}}^{\dagger} B_{\mathbf{n}} + \sum'_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} M_{\mathbf{nm}}(0) B_{\mathbf{m}}^{\dagger} B_{\mathbf{n}} \quad (1,4)$$

— оператор экситонных возбуждений в недеформированной решетке

$$H_{\text{int}}^{(1)} = \sum_{n,m} B_n^+ B_m \sum_{j=1}^6 \left\{ \left(R_n^j \frac{\partial}{\partial R_n^j} + R_m^j \frac{\partial}{\partial R_m^j} \right) M_{nm} \right\}_0, \quad (1,5)$$

$$H_{\text{int}}^{(2)} = \sum_{n,m} B_n^+ B_n \sum_{j=1}^6 \left\{ \left(R_0^j \frac{\partial}{\partial R_0^j} + R_m^j \frac{\partial}{\partial R_m^j} \right) D_{0m} (R) \right\}_0 \quad (1,6)$$

— операторы взаимодействия экситонных возбуждений с колебаниями решетки. Значок нуль у фигурных скобок указывает, что производные по смещениям берутся при нулевых смещениях. Вид оператора (1,6) обусловлен нашим предположением о том, что в кристалле возникают экситоны, а не локальные электронные возбуждения. Рождение экситонов может привести к общей деформации решетки без нарушения ее трансляционной симметрии.

Оператор (1,4) диагонализуется с помощью канонического преобразования от операторов B_n к операторам $B(\mathbf{k})$,

$$B_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} B(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}n), \quad (1,7)$$

к виду

$$H_{\text{ex}}(0) = \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) B^+(\mathbf{k}) B(\mathbf{k}), \quad (1,8)$$

где N — число элементарных ячеек в кристалле, \mathbf{k} — волновой вектор экситона,

$$E(\mathbf{k}) = \Delta\varepsilon + D(0) + \sum_m M_{nm}(0) \exp\{i\mathbf{k}(n-m)\} \quad (1,9)$$

— энергия одного экситона, $B^+(\mathbf{k})$ и $B(\mathbf{k})$ — операторы рождения и уничтожения экситонов с волновым вектором \mathbf{k} . Совокупность значений $E(\mathbf{k})$ для всех возможных значений волновых векторов в первой зоне Бриллюэна образует *экситонную зону кристалла*.

Оператор $W(R)$ в (1,3) определяет потенциальную энергию взаимодействия молекул в кристалле без экситонов. В приближении малых колебаний относительно равновесных положений, соответствующих значению $R = 0$, можно написать

$$W(R) = W(0) + \frac{1}{2} \sum U_{nm}^{ij} R_n^i R_m^j.$$

Классическая полная энергия колебаний молекул в кристалле [без постоянного слагаемого $W(0)$] равна сумме

$$E_{\text{кол}} = T_R + W(R) - W(0), \quad (1,10)$$

где

$$T_R = \frac{1}{2} \sum_{n,j} I_j (\dot{R}_n^j)^2$$

— кинетическая энергия малых колебаний у положений равновесия, I_j — массовые коэффициенты, соответствующие трем поступательным ($j = 1, 2, 3$) и трем вращательным ($j = 4, 5, 6$) степеням свободы молекулы.

Полную энергию (1,10) удобно выразить через зависящие от времени $6N$ комплексных нормальных координат $\Phi_s(\mathbf{q})$, которые вводятся преобразованием

$$R_n^j = (I_j N)^{-1/2} \sum_{s,\mathbf{q}} e_s^j(\mathbf{q}) \Phi_s(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}n), \quad (1,11)$$

где индекс $s = 1, 2, \dots, 6$ нумерует ветви нормальных колебаний жестких молекул в кристалле; \mathbf{q} — волновой вектор, пробегающий N дискретных значений, равных числу элементарных ячеек в кристалле; $e_s^j(\mathbf{q})$ — компоненты единичных векторов поляризации s -й ветви колебаний с волновым вектором \mathbf{q} .

Компоненты единичных векторов поляризации $e_s^j(\mathbf{q})$ и циклические частоты $\Omega_s(\mathbf{q})$ нормальных колебаний определяются системой уравнений

$$\sum_{j=1}^6 e_s^j(\mathbf{q}) e_{s'}^j(\mathbf{q}') = \delta_{ss'} \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'},$$

$$\sum_{j=1}^6 G_{ij}(\mathbf{q}) e_s^j(\mathbf{q}) = \Omega_s^2(\mathbf{q}) e_s^i(\mathbf{q}),$$

где

$$G_{ij}(\mathbf{q}) = G_{ji}^*(\mathbf{q}) = G_{ij}^*(-\mathbf{q}) = \sum_m U_{nm}^{ij} \frac{\exp\{i\mathbf{q}(m-n)\}}{\sqrt{I_i I_j}}. \quad (1,12)$$

Для выполнения условий вещественности смещений (1,11) надо положить

$$e_s^i(\mathbf{q}) = e_s^{*i}(-\mathbf{q}), \quad \Phi_s(\mathbf{q}) = \Phi_s^*(-\mathbf{q}).$$

Матрица, составленная из матричных элементов (1,12), эрмитова, поэтому она определяет вещественные циклические частоты $\Omega_s(\mathbf{q})$ шести типов или ветвей колебаний решетки молекулярного

кристалла. Три ветви, обладающие частотами, стремящимися к нулю при стремлении \mathbf{q} к нулю, называются *акустическими ветвями*. Этим ветвям мы будем сопоставлять значения $s = 1, 2, 3$. Три другие ветви ($s = 4, 5, 6$) соответствуют *вращательным качаниям* молекул. Они имеют отличные от нуля предельные (при $\mathbf{q} \rightarrow 0$) частоты и называются *оптическими ветвями*. В молекулярных кристаллах частоты оптических ветвей обычно в 5—10 раз превышают частоты акустических ветвей. При этих условиях оптические и акустические ветви в хорошем приближении можно считать независимыми.

Подставляя значение (1,11) в выражение (1,10), находим

$$E_{\text{кол}} = \frac{1}{2} \sum_{s, \mathbf{q}} \{ \Phi_s^*(\mathbf{q}) \dot{\Phi}_s(\mathbf{q}) + \Omega_s^2(\mathbf{q}) \Phi_s^*(\mathbf{q}) \Phi_s(\mathbf{q}) \}. \quad (1,13)$$

Из выражения (1,13) следует, что «координатам» $\Phi_s(\mathbf{q})$ и $\Phi_s^*(\mathbf{q})$ соответствуют сопряженные «импульсы»

$$P_s(\mathbf{q}) = \dot{\Phi}_s^*(\mathbf{q}), \quad \dot{P}_s(\mathbf{q}) = \dot{\Phi}_s(\mathbf{q}).$$

Переход от классической энергии колебаний (1,13) к квантовому оператору Гамильтона осуществляется заменой величин Φ_s и P_s операторами по следующему правилу:

$$\left. \begin{aligned} \Phi_s(\mathbf{q}) &\Rightarrow \sqrt{\frac{\hbar}{2\Omega_s(\mathbf{q})}} (b_{\mathbf{q}s} + b_{-\mathbf{q},s}^+), \\ P_s(\mathbf{q}) &\Rightarrow i \sqrt{\frac{\hbar\Omega_s(\mathbf{q})}{2}} (b_{\mathbf{q}s}^+ - b_{-\mathbf{q},s}). \end{aligned} \right\} \quad (1,14)$$

Операторы рождения $b_{\mathbf{q}s}^+$ и уничтожения $b_{\mathbf{q}s}$ фононов \mathbf{q} удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[b_{\mathbf{q}s}, b_{\mathbf{q}'s'}^+] = \delta_{ss'} \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}, \quad [b_{\mathbf{q}s}, b_{\mathbf{q}'s'}] = 0. \quad (1,14a)$$

Выполнив в равенстве (1,13) преобразования (1,14), находим оператор энергии колебаний молекул в кристалле без экситонов:

$$H_{\text{ph}}^0 = \sum_{s, \mathbf{q}} \hbar\Omega_s(\mathbf{q}) \left[b_{\mathbf{q}s}^+ b_{\mathbf{q}s} + \frac{1}{2} \right]. \quad (1,15)$$

Производя преобразования (1,14) в выражении (1,11), получим оператор l -й компоненты смещения n -й молекулы:

$$R_n^l = \sum_{s, \mathbf{q}} \left[\frac{\hbar}{2lN\Omega_s(\mathbf{q})} \right]^{1/2} c_s^l(\mathbf{q}) \varphi_{\mathbf{q}s} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{n}), \quad (1,16)$$

где

$$\varphi_{\mathbf{q}s} = \varphi_{-\mathbf{q},s}^+ = (b_{\mathbf{q}s} + b_{-\mathbf{q},s}^+). \quad (1,17)$$

Подставив выражение (1,7) в операторы экситон-фононного взаимодействия (1,5) и (1,6), полученные в адиабатическом приближении, и заменив смещения R_n^l операторами (1,16), после несложных преобразований находим операторы экситон-фононных взаимодействий в представлении чисел заполнения экситонов и фононов:

$$H_{\text{ex-ph}}^{(1)} = \frac{1}{V^N} \sum_{s, \mathbf{k}, \mathbf{q}} F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q}) B^+(\mathbf{k} + \mathbf{q}) B(\mathbf{k}) \varphi_{\mathbf{q}s}, \quad (1,18)$$

$$H_{\text{ex-ph}}^{(2)} = \frac{1}{V^N} \sum_{s, \mathbf{k}, \mathbf{q}} \chi_s(\mathbf{q}) B^+(\mathbf{k}) B(\mathbf{k}) \varphi_{\mathbf{q}s}. \quad (1,19)$$

При этом функции связи экситонов с фононами определяются выражениями

$$F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \sum_{l, m(\neq 0)} e_s^l(\mathbf{q}) \left[\frac{\hbar}{2l\Omega_s(\mathbf{q})} \right]^{1/2} \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial R_s^l} + e^{i\mathbf{q}\mathbf{m}} \frac{\partial}{\partial R_m^l} \right) M_{0m} \right\}_0 e^{i\mathbf{k}\mathbf{m}}, \quad (1,20)$$

$$\chi_s(\mathbf{q}) = \sum_{l, m(\neq 0)} e_s^l(\mathbf{q}) \left[\frac{\hbar}{2l\Omega_s(\mathbf{q})} \right]^{1/2} \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial R_0^l} + e^{i\mathbf{q}\mathbf{m}} \frac{\partial}{\partial R_m^l} \right) D_{0m} \right\}_0. \quad (1,21)$$

Функции связи экситонов с фононами (1,20) и (1,21) удовлетворяют соотношениям

$$F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = F_s^+(\mathbf{k} + \mathbf{q}, -\mathbf{q}), \quad \chi_s(\mathbf{q}) = \chi_s^*(-\mathbf{q}), \quad (1,22)$$

обеспечивающим эрмитовость операторов $H_{\text{ex-ph}}$.

Итак, оператор Гамильтона системы взаимодействующих экситонов и фононов можно записать в виде

$$H = H_{\text{ex}}(0) + H_{\text{ph}}^0 + H_{\text{ex-ph}}^{(1)} + H_{\text{ex-ph}}^{(2)}, \quad (1,23)$$

где операторы $H_{\text{ex}}(0)$, H_{ph}^0 , $H_{\text{ex-ph}}^{(1)}$ и $H_{\text{ex-ph}}^{(2)}$ определены соответственно выражениями (1,8), (1,15), (1,18) и (1,19). При слабой связи экситонов с фононами выполняется неравенство $H_{\text{ex-ph}}^{(1)} \gg \gg H_{\text{ex-ph}}^{(2)}$. При сильной связи выполняется обратное неравенство или оба оператора имеют сравнимую величину.

Оператор экситон-фононного взаимодействия (1,18) описывает процессы упругого и неупругого рассеяния экситонов, при которых число экситонов сохраняется, а число фононов меняется. Эти процессы происходят при выполнении закона сохранения ква-

зимульса. Оператор (1,19) пропорционален числу экситонов в данной экситонной полосе (соответствующей определенному электронному возбуждению молекулы) независимо от значений их волновых векторов. Этот оператор, как мы увидим ниже, характеризует смещение положений равновесия колебаний молекул в кристалле, т. е. деформацию решетки кристалла во всей области, в которой распределено экситонное возбуждение.

В связи с тем, что функции связи $F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ и $\chi_s(\mathbf{q})$ определяются разными свойствами молекулярных кристаллов, относительная роль операторов (1,18) и (1,19) может существенно различаться в разных молекулярных кристаллах и даже в одном кристалле при исследовании экситонных состояний, относящихся к разным электронным внутримолекулярным возбуждениям. В некоторых случаях выполняется неравенство

$$F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \gg \chi_s(\mathbf{q}),$$

в других же случаях имеет место обратное неравенство. Иногда наряду с входящими в оператор (1,19) членами, линейными относительно операторов рождения и уничтожения фононов, приходится учитывать квадратичные члены, которые получаются при учете в (1,6) не только линейных, но и квадратичных смещений молекул из их положений равновесия.

В реальных кристаллах возможны также процессы полного превращения экситонов в фононы (переход электронного возбуждения в тепло) или обратные процессы — тепловое возбуждение экситонов. Для описания таких процессов необходимо к исходному оператору адиабатического приближения (1,3) добавить неадиабатические поправки.

В следующих главах мы будем предполагать, что реализуется слабая связь экситонов с фононами. В этом приближении оператор (1,19) можно опустить. Следовательно, в первом приближении колебания молекул кристалла при наличии экситонов происходят относительно тех же равновесных значений, что и в кристалле без экситонов. При этом основную роль играют однофононные процессы.

В случае сильной связи экситонов с фононами при рождении экситонов возникает общая деформация решетки кристалла. Колебания молекул при наличии экситонов происходят относительно новых равновесных положений. При этом энергия решетки изменяется на величину, равную энергии десятков и сотен фононов — квантов колебаний решетки относительно старых положений равновесия. Чтобы учесть такие многофононные процессы, влияние деформации решетки следует принять во внимание уже в первом этапе вычислений. В этом случае новые фононы в кристалле характеризуют колебания молекул в решетке относительно новых

положений равновесия. Другими словами, надо от операторов рождения и уничтожения фононов в недеформированной решетке перейти к новым операторам так, чтобы это преобразование включало деформацию решетки при экситонном возбуждении.

В связи с тем, что оператор (1,19) не зависит от волновых векторов экситонов, а зависит только от их числа, удобно объединить этот оператор с оператором колебаний молекул (1,15) в кристалле без экситонов:

$$H_{\text{ph}}^0 + H_{\text{ex-ph}}^{(2)} = \sum_{s, \mathbf{q}} \hbar \Omega_s(\mathbf{q}) [b_{s\mathbf{q}}^+ b_{s\mathbf{q}} + \Lambda(s, \mathbf{q})(b_{s\mathbf{q}} + b_{s, -\mathbf{q}}) \hat{n}], \quad (1,24)$$

где

$$\Lambda(s, \mathbf{q}) = \frac{\chi_s(\mathbf{q})}{\hbar \Omega_s(\mathbf{q}) \sqrt{N}}, \quad \hat{n} = \sum_{\mathbf{k}} B^+(\mathbf{k}) B(\mathbf{k}). \quad (1,25)$$

Новый оператор (1,24) можно преобразовать к диагональному виду путем перехода от операторов $b_{s\mathbf{q}}, B(\mathbf{k})$ к новым операторам $\tilde{b}_{s\mathbf{q}}, \tilde{B}(\mathbf{k})$ с помощью унитарного оператора

$$S = \exp \left\{ \hat{\sigma} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{B}^+(\mathbf{k}) \tilde{B}(\mathbf{k}) \right\}, \quad (1,26)$$

где

$$\hat{\sigma} = \sum_{s, \mathbf{q}} (\Lambda^*(s, \mathbf{q}) \tilde{b}_{s\mathbf{q}}^+ - \Lambda(s, \mathbf{q}) \tilde{b}_{s\mathbf{q}}). \quad (1,27)$$

Таким образом, получаем

$$\left. \begin{aligned} b_{s\mathbf{q}} &= S \tilde{b}_{s\mathbf{q}} S^+ = \tilde{b}_{s\mathbf{q}} - \sum_{\mathbf{k}} \tilde{B}^+(\mathbf{k}) \tilde{B}(\mathbf{k}) \Lambda^*(s, \mathbf{q}), \\ B(\mathbf{k}) &= S \tilde{B}(\mathbf{k}) S^+ = \exp(-\hat{\sigma}) \tilde{B}(\mathbf{k}); \end{aligned} \right\} \quad (1,28)$$

$$\tilde{H}_{\text{ph}} = \tilde{H}_{\text{ph}}^0 + \tilde{H}_{\text{ex-ph}}^{(2)} = \sum_{s, \mathbf{q}} \hbar \Omega_s(\mathbf{q}) \left[\tilde{b}_{s\mathbf{q}}^+ \tilde{b}_{s\mathbf{q}} - |\Lambda(s, \mathbf{q})|^2 \hat{n} + \frac{1}{2} \right], \quad (1,29)$$

где

$$\hat{n} = \sum_{\mathbf{k}} \tilde{B}^+(\mathbf{k}) \tilde{B}(\mathbf{k})$$

— оператор числа экситонов.

Далее с помощью соотношений (1,28) находим, что оператор экситонов (1,8) сохраняет свой вид

$$H_{\text{ex}} = \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \tilde{B}^+(\mathbf{k}) \tilde{B}(\mathbf{k}). \quad (1,30)$$

Оператор взаимодействия экситонов с фононами (1,18) преобразуется к виду

$$\tilde{H}_{\text{ex-ph}} = \frac{1}{V N} \sum_{s, \mathbf{q}, \mathbf{k}} F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \tilde{B}^{\dagger}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \tilde{B}(\mathbf{k}) [\tilde{\varphi}_{s\mathbf{q}} - 2\Lambda^*(s, \mathbf{q}) \hat{n}], \quad (1,31)$$

Итак, полный оператор Гамильтона системы взаимодействующих экситонов и фононов (1,23) после перехода к новым операторам рождения и уничтожения новых элементарных возбуждений имеет вид

$$\tilde{H} = \tilde{H}_{\text{ex}} + \tilde{H}_{\text{ph}} + \tilde{H}_{\text{ex-ph}}, \quad (1,32)$$

где \tilde{H}_{ex} — оператор экситонов, \tilde{H}_{ph} — оператор новых фононов, характеризующих колебания молекул относительно новых положений равновесия. Этот оператор диагонален относительно новых операторов рождения и уничтожения фононов. Он учитывает деформацию решетки, т. е. главную часть взаимодействия экситонов с первоначальными фононами. Оператор $\tilde{H}_{\text{ex-ph}}$ учитывает взаимодействие экситонов с новыми фононами.

Чтобы найти явный вид смещений молекул кристалла в новые положения равновесия, надо с помощью преобразований (1,28) найти выражение оператора (1,16) l -й компоненты смещения n -й молекулы кристалла в новых операторах. Часть этого оператора

$$\Delta \tilde{R}_n^l = -\hat{n} \sum_{s, \mathbf{q}} \left(\frac{\hbar}{2I_s N \Omega_s(\mathbf{q})} \right)^{1/2} e_s^l(\mathbf{q}) [e^{-i\mathbf{q}\mathbf{n}} \Lambda(s, \mathbf{q}) + \text{компл. сопр.}],$$

не содержащая операторов рождения и уничтожения новых фононов, характеризует такие статические смещения.

При достаточно большой силе связи экситонов с фононами изменяются не только равновесные положения молекул, но и частоты нормальных колебаний. Для исследования эффекта изменения частот нормальных колебаний надо в разложении (1,6) учитывать и члены, квадратичные относительно смещений.

В заключение этого параграфа вычислим явный вид функций связи экситонов и фононов для некоторых простейших случаев.

Рассмотрим функции (1,20), входящие в оператор экситон-фононного взаимодействия (1,18), для модели одномерного кристалла, состоящего из N ($\gg 1$) одинаковых анизотропных молекул, расположенных вдоль оси z на расстоянии a друг от друга. Пусть дипольные моменты \mathbf{d} внутримолекулярных электронных переходов направлены вдоль равновесных положений, лежащих в плоскости xz и составляющих угол ϑ с направлением оси z . Равновесные положения центров тяжести молекул (при отсутствии экситонного возбуждения) определяются координатами $\mathbf{n}_l = a\mathbf{l}$, где

$l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Мгновенные смещения молекулы l из равновесных положений обозначим x_l, y_l, z_l для трансляционных смещений, углом α_l для вращательных качаний в плоскости xz и углом β_l , определяющим отклонение оси дипольного момента \mathbf{d} из плоскости xz . Матричные элементы резонансного взаимодействия между молекулами 0 и l в этой модели имеют вид

$$M_{0l} = d^2 r_{0l}^{-3} \{ \sin \beta_0 \sin \beta_l + \sin(\vartheta + \beta_0) \sin(\vartheta + \beta_l) - 2 \cos(\vartheta + \alpha_0) \cos(\vartheta + \alpha_l) \}, \quad (1,33)$$

где

$$r_{0l} = [(al + z_l - z_0)^2 + (y_l - y_0)^2 + (x_l - x_0)^2]^{1/2}.$$

Отличные от нуля значения производных матричных элементов (1,33) по шести возможным смещениям каждой молекулы (при нулевых смещениях) равны

$$\left. \begin{aligned} \left\{ \frac{\partial M_{0l}}{\partial z_l} \right\}_0 &= - \left\{ \frac{\partial M_{0l}}{\partial z_0} \right\}_0 = - \frac{3L}{4a|l|^3}, \\ \left\{ \frac{\partial M_{0l}}{\partial x_l} \right\}_0 &= \left\{ \frac{\partial M_{0l}}{\partial x_0} \right\}_0 = \frac{3L \sin(2\vartheta)}{4(1 - 3 \cos^2 \vartheta)}, \end{aligned} \right\} \quad (1,34)$$

где величина

$$L = \frac{4d^2}{a^3} (1 - 3 \cos^2 \vartheta)$$

по абсолютному значению равна ширине экситонной зоны. Таким образом, экситоны в одномерном кристалле взаимодействуют только с двумя (из шести) ветвями колебаний молекулы: с продольными акустическими колебаниями и с вращательными качаниями, лежащими в плоскости, проходящей через дипольный момент квантового перехода в молекуле и через ось кристалла.

Предположим, что дисперсия акустических и оптических ветвей колебаний решетки определяется формулами

$$\Omega_{\text{ак}}(\mathbf{q}) = v_0 \left| \sin \left(\frac{1}{2} \mathbf{q}\mathbf{a} \right) \right|, \quad \Omega_{\text{оп}}(\mathbf{q}) = \Omega_0 \left(1 + \frac{1}{2} \xi \cos \mathbf{q}\mathbf{a} \right), \quad \mathbf{q} \parallel \mathbf{a}.$$

Подставив значения (1,34) в (1,20), получаем

$$F_{\text{ак}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = -i3L \frac{\beta}{a} \sum_{l \geq 1} \frac{\cos \left[\left(\mathbf{k} + \frac{1}{2} \mathbf{q} \right) a l \right] \sin \left(\frac{1}{2} \mathbf{q} a l \right)}{l^4 \sqrt{\left| \sin \left(\frac{1}{2} \mathbf{q} a \right) \right|}}, \quad (1,35)$$

$$F_{\text{оп}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = 3L \gamma \frac{\sin 2\vartheta}{1 - 3 \cos^2 \vartheta} \sum_{l \geq 1} \frac{\cos \left(\frac{1}{2} \mathbf{q} a l \right) \cos \left[\left(\mathbf{k} + \frac{1}{2} \mathbf{q} \right) a l \right]}{l^3 \left[1 + \frac{1}{2} \xi \cos(\mathbf{q}\mathbf{a}) \right]^{1/2}}, \quad (1,36)$$

где $\beta^2 = \hbar(2I_z\nu_0)^{-1}$ — среднее значение квадрата амплитуды нулевых колебаний гармонического осциллятора с массовым коэффициентом I_z и частотой ν_0 ; $\gamma^2 = \hbar(2I\Omega_0)^{-1}$ — среднее значение квадрата амплитуды нулевых угловых колебаний маятника с моментом инерции I и частотой Ω_0 .

Из (1,35) следует, что

$$\lim_{q \rightarrow 0} F_{\text{ак}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = 0.$$

Если в (1,34) и (1,36) учесть взаимодействие только с ближайшими соседями, то

$$F_{\text{ак}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = -3iL \frac{\beta}{a} \frac{\cos \left[\left(\mathbf{k} + \frac{1}{2} \mathbf{q} \right) \mathbf{a} \right] \sin \left(\frac{1}{2} \mathbf{q} \mathbf{a} \right)}{\sqrt{\left| \sin \frac{1}{2} \mathbf{q} \mathbf{a} \right|}}, \quad (1,37)$$

$$F_{\text{оп}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = 3\gamma L \frac{\sin 2\vartheta}{1 - 3 \cos^2 \vartheta} \frac{\cos \left[\left(\mathbf{k} + \frac{1}{2} \mathbf{q} \right) \mathbf{a} \right] \cos \left(\frac{1}{2} \mathbf{q} \mathbf{a} \right)}{\sqrt{1 + \frac{1}{2} \xi \cos \mathbf{q} \mathbf{a}}}. \quad (1,38)$$

Первые вычисления функций (1,37) и (1,38) были сделаны в работе автора [1] (см. также [2]).

Вычислим явный вид функции $\chi_s(\mathbf{q})$ (1,21) для одномерной модели кристалла. Величины D_{0m} , входящие в (II; 2,20), определяют изменение энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия молекул 0 и m при переходе первой из них в возбужденное состояние. В рассматриваемой нами линейной модели кристалла ($m = al$) можно написать

$$D_{0l} = -\mathcal{P}r_{0l}^{-6}, \quad (1,39)$$

где \mathcal{P} — положительная величина, зависящая от ориентации молекул и пропорциональная разности их поляризуемостей в возбужденном и основном состояниях. Подставляя (1,39) в (1,21), находим, учитывая только взаимодействие соседних молекул:

$$\chi_{\text{ак}}(\mathbf{q}) = i \frac{4\mathcal{P}}{a^6} \frac{3q}{a|\mathbf{q}|} \cos \left(\frac{1}{2} \mathbf{q} \mathbf{a} \right) \sqrt{\left| \sin \left(\frac{1}{2} \mathbf{q} \mathbf{a} \right) \right|}, \quad (1,40)$$

$$\chi_{\text{оп}}(\mathbf{q}) = 4C\gamma \frac{\cos^2 \left(\frac{1}{2} \mathbf{q} \mathbf{a} \right)}{\sqrt{1 + \frac{1}{2} \xi \cos \mathbf{q} \mathbf{a}}}, \quad (1,41)$$

где

$$C = -\frac{1}{a^6} \left\{ \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial x_0} \right\}_0.$$

Вычисление функций связи (1,20) в общем случае трехмерных кристаллов связано с большими трудностями. Поэтому приходится рассматривать частные случаи и вводить ряд упрощений. Рассмотрим кристаллы ромбической, тетрагональной и кубических сингоний с одной молекулой в элементарной ячейке [2].

Пусть дипольный момент \mathbf{d} экситонных состояний направлен по одному из базисных векторов \mathbf{a}_j . Если таким вектором является \mathbf{a}_2 , то согласно (II; 2,3) и (7,27) энергия экситонов в кристалле выражается формулой

$$E(\mathbf{k}) = E_0 + \frac{4\pi d^2}{\varepsilon_0 v} \cos^2 \varphi + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 L_j \cos(\mathbf{k} \mathbf{a}_j); \quad (1,42)$$

ε_0 — диэлектрическая постоянная кристалла (в области частот $\sim E_0$), обусловленная всеми электронными состояниями, кроме состояния, ответственного за экситонную полосу $E(\mathbf{k})$; φ — угол между векторами \mathbf{k} и \mathbf{a}_2 ; v — объем элементарной ячейки;

$$L_j \approx \frac{2d^2}{\varepsilon_0 a_j^3} \{1 - 3 \cos^2(\hat{\mathbf{a}}_2 \mathbf{a}_j)\}$$

— коэффициенты, определяющие ширины экситонных зон для направлений \mathbf{k} вдоль базисных векторов \mathbf{a}_j .

Учитывая сравнительно быструю сходимость сумм в выражении (1,20), можно вычисление функции $F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ провести с учетом только ближайших соседних молекул в кристалле. Тогда для акустических ветвей для направлений волновых векторов $\mathbf{k} \parallel \mathbf{q} \parallel \mathbf{a}_j$ получим

$$F_{\text{ак}}^j(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = -3i \frac{\beta_j}{a_j} L_j \frac{\cos \left[\left(\mathbf{k} + \frac{1}{2} \mathbf{q} \right) \mathbf{a}_j \right] \sin \left(\frac{1}{2} \mathbf{q} \mathbf{a}_j \right)}{\sqrt{\left| \sin \left(\frac{1}{2} \mathbf{q} \mathbf{a}_j \right) \right|}}, \quad (1,43)$$

где

$$\beta_j^2 = \frac{\hbar^2}{2I_j \nu_{0j}}$$

— среднее значение квадрата нулевых колебаний молекул вдоль оси \mathbf{a}_j . При $\mathbf{k} \mathbf{a}_j \ll 1$ функцию (1,43) можно аппроксимировать более простым выражением

$$F_{\text{ак}}^j(0, \mathbf{q}) = \mp 3i L_j \frac{\beta_j}{a_j} \left[1 - \left(\frac{\mathbf{q} \mathbf{a}_j}{\pi} \right)^2 \right] \sqrt{|\mathbf{q} \mathbf{a}_j|}. \quad (1,44)$$

Функция (1,44) равна нулю в центре и на границах ($\mathbf{q}\mathbf{a}_j = \pm \pi$) первой зоны Бриллюэна для волновых векторов фононов. Вследствие векторного характера дипольных экситонов их взаимодействие с акустическими фононами не изотропно даже в простых кубических решетках, потому что величины L_1 , L_2 и L_3 , входящие в выражения (1,43) и (1,44), имеют разное абсолютное значение. Этим взаимодействие молекулярных экситонов отличается от взаимодействия свободных электронов с акустическими фононами, которое в простых кубических решетках изотропно. В области малых значений векторов \mathbf{k} и \mathbf{q} взаимодействие электронов с акустическими фононами определяется функцией (см., например, § 6 в [4])

$$F_{\text{ак}} = ig \sqrt{|\mathbf{q}|}.$$

Иногда в приближенных расчетах такое изотропное выражение используется (см., например, [4]) и при исследовании взаимодействия экситонов с акустическими фононами.

Выше мы условились, что дипольный момент молекулярных переходов в элементарной ячейке образует с базисными векторами \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 соответственно равновесные углы $\varphi_1 = \pi/2$, $\varphi_2 = 0$ и $\varphi_3 = \pi/2$. Три ветви вращательных качаний молекул в рассматриваемых нами молекулярных кристаллах определяются малыми изменениями ($\Delta\varphi_j$) этих углов. Взаимодействие экситонов полосы (1,42) с j -й ветвью вращательных качаний для векторов \mathbf{k} и \mathbf{q} , направленных вдоль базисного вектора решетки \mathbf{a}_j , изображается функцией

$$F_{\text{оп}}^j(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = 3\gamma_j B_j \frac{\cos \left[\left(\mathbf{k} + \frac{1}{2} \mathbf{q} \right) \mathbf{a}_j \right] \cos \left(\frac{1}{2} \mathbf{q} \mathbf{a}_j \right)}{\sqrt{1 + \frac{1}{2} \xi_j \cos(\mathbf{q} \mathbf{a}_j)}}, \quad (1,45)$$

где

$$B_2 = 0, \quad B_j = \frac{16d^2}{\epsilon_0 (a_j^2 + a_2^2)^{3/2}}, \quad \text{если } j = 1, 3;$$

$\gamma_j^2 = h[2I_j \Omega_{0j}]^{-1}$ — среднее значение квадрата вращательных отклонений φ_j от равновесных значений; ξ_j определяют ширины (в единицах предельных частот) соответствующих оптических ветвей колебаний молекул.

Обычно дисперсия оптических фононов мала ($\xi_j \ll 1$). При этом условии и при значениях $\mathbf{k}\mathbf{a}_j \ll 1$ функцию (1,45) можно аппроксимировать выражением

$$F_{\text{оп}}^j(0, \mathbf{q}) = 3\gamma_j B_j \left[1 - \left(\frac{\mathbf{q}\mathbf{a}_j}{\pi} \right)^2 \right]^2. \quad (1,46)$$

Функция (1,46) принимает максимальное значение в центре и равна нулю на границах ($\mathbf{q}\mathbf{a}_j = \pm \pi$) первой зоны Бриллюэна. Поэтому молекулярные экситоны в основном взаимодействуют с предельными ($\mathbf{q} \approx 0$) оптическими фононами.

Полезно сравнить полученные функции связи молекулярных экситонов с фононами с соответствующими функциями для электронов и экситонов Ванье. Взаимодействие электронов с оптическими фононами в изотропных кристаллах при малых \mathbf{q} определяется функцией

$$F_{\text{оп}}(\mathbf{q}) = g \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \sqrt{\frac{\Omega(\mathbf{q})}{|\mathbf{q}|}}, \quad (1,47)$$

где ϵ_∞ и ϵ_0 — диэлектрические проницаемости кристалла при высоких и низких частотах.

Для экситонов Ванье оператор экситон-фононного взаимодействия находится из условия, что электрон и дырка взаимодействуют с колебаниями решетки независимо. При этом предположении функции связи экситонов с акустическими и оптическими фононами имеют вид

$$F_{\text{оп}}(\mathbf{q}) = g_{\text{п}} [w_e(\mathbf{q}) - w_h(\mathbf{q})] \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{1}{|\mathbf{q}|}, \quad (1,48)$$

$$F_{\text{ак}}(\mathbf{q}) = [c_e w_e(\mathbf{q}) - c_h w_h(\mathbf{q})] \sqrt{|\mathbf{q}|}, \quad (1,49)$$

где функции $w_e(\mathbf{q})$ и $w_h(\mathbf{q})$, определяющие вклад во взаимодействие электронов и дырок, являются фурье-образами распределения их зарядов в соответствующем состоянии внутреннего движения; c_e и c_h — некоторые постоянные, вообще говоря, не равные между собой. При малых \mathbf{q} в состоянии $1s$ функции w имеют вид

$$w_i(\mathbf{q}) = (1 + \alpha_i q^2)^{-2}, \\ i = e, h.$$

Следовательно, при малых \mathbf{q} для экситонов Ванье

$$\left. \begin{aligned} F_{\text{оп}}(\mathbf{q}) &\sim |\mathbf{q}|, \\ F_{\text{ак}}(\mathbf{q}) &\sim \sqrt{|\mathbf{q}|}. \end{aligned} \right\} \quad (1,50)$$

Функции (1,48) и (1,49) использовались Ансельмом и Фирсовым [5] при вычислении свободного пробега экситонов Ванье и Гюэваой [6] при исследовании формы полос экситонного поглощения в ионных кристаллах.

Функции связи экситонов Ванье с фононами отличаются от соответствующих функций молекулярных экситонов тем, что они не зависят от квазиимпульса экситонов и от ширины экситонной зоны.

Кроме того, взаимодействие экситонов Ванье с оптическими фононами (1,50) стремится к нулю при $q \rightarrow 0$, а взаимодействие молекулярных экситонов (1,45) остается отличным от нуля. Существенное отличие поведения функций связи оптических фононов с молекулярными экситонами (1,40) и экситонами Ванье (1,50) обусловлено разной природой оптических ветвей колебаний в молекулярных и ионных кристаллах. В молекулярных кристаллах оптические фононы соответствуют вращательным качаниям нейтральных анизотропных молекул. В ионных кристаллах оптические фононы соответствуют смещениям положительных ионов относительно отрицательных.

§ 2. Метод функций Грина в теории экситонов

В предыдущем параграфе было показано, что при слабой связи оператор Гамильтона системы взаимодействующих экситонов и фононов можно записать в виде

$$H = H_{\text{ex}} + H_{\text{ph}} + H_{\text{ex-ph}}. \quad (2,1)$$

В этом выражении операторы H_{ex} , H_{ph} и $H_{\text{ex-ph}} = H_{\text{ex-ph}}^{(1)} + H_{\text{ex-ph}}^{(2)}$ совпадают соответственно с операторами (1,8), (1,15), (1,18) и (1,19). При отсутствии взаимодействия между экситонами и фононами элементарные возбуждения кристалла характеризуются некоторым числом независимых экситонов и фононов. Стационарные состояния экситонов определяются номером экситонной зоны μ , энергией $E_{\mu}(\mathbf{k})$, волновым вектором \mathbf{k} и удельным дипольным моментом перехода $p_{\mu}(\mathbf{k})$. Фононы в свою очередь характеризуются номером s ветви колебаний, волновым вектором \mathbf{q} , энергией $\hbar\Omega_s(\mathbf{q})$ и компонентами вектора поляризации, т. е. вектора, указывающего направление смещения молекул в решетке.

Ниже мы будем рассматривать только случай слабой связи, когда выполняется неравенство

$$H_{\text{ex-ph}}^{(1)} \gg H_{\text{ex-ph}}^{(2)},$$

и будем пренебрегать оператором $H_{\text{ex-ph}}^{(2)}$. При наличии взаимодействия экситонов с фононами, описываемого оператором $H_{\text{ex-ph}}^{(1)}$, состояние экситона $\{\mathbf{k}, E_{\mu}(\mathbf{k}), p_{\mu}(\mathbf{k})\}$ уже не является стационарным. Хотя этот оператор не изменяет числа экситонов в системе, он вызывает переходы экситонов в другие состояния.

В дальнейшем для простоты рассмотрим кристаллы, содержащие по одной нейтральной молекуле в элементарной ячейке, и только одну нижайшую экситонную зону в кристалле, соответствующую электронному возбуждению молекул. В этом случае оператор $H_{\text{ex-ph}}^{(1)}$ вызывает переходы только между подуровнями этой экситонной зоны. Каждое экситонное состояние оказывается квазистационарным с определенным значением времени жизни $\tau_{\text{ф}}$ по отношению к переходу в другие экситонные состояния в той же зоне.

Наряду с оператором $H_{\text{ex-ph}}^{(1)}$, не изменяющим числа экситонов в системе, имеются еще два оператора $V_{\text{ex-}\gamma}$ и T_{int} , характеризующие процессы рождения и уничтожения экситонов в кристалле. Оператор $V_{\text{ex-}\gamma}$ определяет взаимодействие экситонов с фотонами — квантами электромагнитного поля световых волн. При поглощении света в кристалле возникают экситонные состояния. Обратный переход соответствует процессу испускания фотона при исчезновении экситона. Время жизни экситона (τ_{v}) по отношению к процессу «высвечивания» будем называть *радиационным временем жизни*. Второй оператор T_{int} определяет взаимодействия, приводящие к безизлучательным превращениям экситонов в большое число фононов, т. е. переходы всего электронного возбуждения молекул в тепловую энергию их колебаний в решетке кристалла. Обозначим время жизни по отношению к безизлучательным переходам буквой τ_{T} , тогда общее время жизни (τ) экситона определяется соотношением

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{ф}}} + \frac{1}{\tau_{\text{v}}} + \frac{1}{\tau_{\text{T}}}. \quad (2,2)$$

Если $\tau_{\text{T}} \ll \tau_{\text{v}}$ и $\tau_{\text{ф}}$, то кристалл не люминесцирует и поглощенная кристаллом энергия переходит в тепло. Ряд молекулярных кристаллов, образованных из ароматических молекул, люминесцирует с квантовым выходом, близким к единице. В таких кристаллах, как показывает опыт, за время жизни экситонов по отношению к высвечиванию устанавливается квазитепловое равновесие, т. е. происходит статистическое распределение экситонов по подуровням нижайшей экситонной зоны. Следовательно, парциальные времена жизни экситона удовлетворяют неравенствам

$$\tau_{\text{T}} \gg \tau_{\text{v}} \gg \tau_{\text{ф}}.$$

При выполнении таких неравенств можно пренебречь оператором T_{int} и оператор $V_{\text{ex-ph}}$ рассматривать как возмущение, определяющее квантовые переходы между квазистационарными состояниями кристалла, соответствующими оператору H . При этом возбужденные состояния кристалла, находящегося в термостате

с определенной температурой и содержащего n экситонов (в первой экситонной зоне), следует описывать не волновой функцией, а матрицей плотности

$$\rho_0 = \exp \{ \beta [\Omega - \mathcal{H}] \}, \quad (2,3)$$

где $1/\beta = kT$ — температура в энергетических единицах;

$$\mathcal{H} = H - \mu \hat{n}; \quad (2,4)$$

H — оператор Гамильтона (2,4), не зависящий от времени;

$$\hat{n} = \sum_{\mathbf{k}} B^+(\mathbf{k}) B(\mathbf{k}) \quad (2,5)$$

— оператор числа экситонов, коммутирующий с оператором H ; μ — химический потенциал экситонов, определяемый из условия равенства числа экситонов среднему их числу

$$n = \text{Sp} \{ \rho_0 \hat{n} \}.$$

Здесь и ниже операция Sp означает взятие суммы всех диагональных элементов матрицы. Суммирование производится по всем возможным состояниям кристалла. Буквой Ω в равенстве (2,3) обозначен термодинамический потенциал кристалла. Он определяется из условия нормировки матрицы плотности (2,3) и равен

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \ln \text{Sp} \{ \mu \hat{n} - H \}.$$

Легко видеть, что оператор числа фононов $\sum_{s,q} b_{qs}^+ b_{qs}$ не коммутирует с H , поэтому число фононов не сохраняется и их химический потенциал равен нулю.

Среднее значение любого оператора F в состоянии, определяемом матрицей плотности ρ_0 , будем сокращенно обозначать с помощью символа $\langle F \rangle$, т. е.

$$\langle F \rangle \equiv \text{Sp} \{ \rho_0 F \}.$$

Взаимодействие кристалла с внешней поперечной «однородной» плоской электромагнитной волной, напряженность электрического поля которой имеет вид

$$\left. \begin{aligned} E(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{2} E_0 \exp(i[\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t]) + \text{компл. сопр.}, \\ (E_0 \mathbf{Q}) &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (2,6)$$

характеризуется комплексным вспомогательным поперечным тензором $\varepsilon^\perp(\omega, \mathbf{Q})$. Как показано в § 3 гл. I, этот тензор определяется с помощью равенства

$$\langle P(\mathbf{r}, t) \rangle = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\varepsilon^\perp(\omega, \mathbf{Q}) - 1}{4\pi} E_0 \exp(i[\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t]) + \text{эрм. сопр.} \right\} \quad (2,7)$$

среднее значение удельного электрического момента, возникающего в кристалле под действием поперечного поля (2,6).

Оператор взаимодействия кристалла с полем (2,6) (в линейном приближении по полю) в координатном представлении имеет вид

$$V(t) = -\frac{e}{mc} \sum_{\mathbf{n}} \{ A_0 \exp(i[\mathbf{Q}(\mathbf{n} + \mathbf{r}_{\mathbf{n}}) - \omega t]) \hat{p}_{\mathbf{n}}^2 + \text{эрм. сопр.} \}, \quad (2,8)$$

где $A_0 = -\frac{ic}{2\omega} E_0$ — амплитуда векторного потенциала при кулоновской калибровке, $\mathbf{r}_{\mathbf{n}}$ и $\hat{p}_{\mathbf{n}}$ — суммарные операторы координат и импульсов всех электронов молекулы \mathbf{n} ; m и e — масса и заряд электрона.

Преобразуем оператор (2,8), используя правило (III; 1,10), к представлению чисел заполнения экситонов. Учитывая основное $|0\rangle$ и только первое электронное возбужденное $|f\rangle$ состояния молекул и равенства (III; 2,13) и (III; 2,22), находим

$$V(t) = w \exp(-i\omega t + \eta t) + \text{эрм. сопр.}, \quad (2,9)$$

где

$$w = \frac{ie\sqrt{N}}{2m\omega} E_0 \{ \langle f | e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{\mathbf{n}}} \hat{p}_{\mathbf{n}} | 0 \rangle B^+(\mathbf{Q}) + \langle 0 | e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{\mathbf{n}}} \hat{p}_{\mathbf{n}} | f \rangle B(-\mathbf{Q}) \}. \quad (2,9a)$$

Чтобы избежать влияния нестационарных процессов, возникающих в момент включения взаимодействия, будем предполагать, что взаимодействие (2,9) включается адиабатически в бесконечном прошлом. Для этой цели в выражение (2,9) введен множитель $\exp(\eta t)$, где η — малая положительная величина, которая полагается равной нулю в окончательных формулах.

В длинноволновом приближении ($Qa \ll 1$) (см. [7], стр. 333) можно написать

$$\langle f | e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{\mathbf{n}}} \hat{p}_{\mathbf{n}} | 0 \rangle = im\omega_f \langle f | \mathbf{r}_{\mathbf{n}} | 0 \rangle,$$

где ω_f — частота внутримолекулярного электронного перехода. При этом оператор (2,9a) упрощается:

$$w = -\frac{\omega_f \sqrt{N}}{2\omega} (E_0 A_f) [B^+(\mathbf{Q}) - B(-\mathbf{Q})], \quad (2,10)$$

где

$$d_f = e \langle f | r_n | 0 \rangle$$

— дипольный электрический момент квантового перехода в молекуле. Взаимодействие (2,9) приводит к изменению матрицы плотности (2,3). Это изменение в представлении взаимодействия характеризуется уравнением ¹⁾

$$i \frac{\partial \tilde{\rho}(t)}{\partial t} = [\tilde{V}(t), \tilde{\rho}(t)] \quad (2,11)$$

при начальном условии

$$[\tilde{\rho}(t)]_{t=-\infty} = \rho_0.$$

В правую часть уравнения (2,11) входят операторы в гайзенберговском представлении

$$\left. \begin{aligned} \tilde{\rho}(t) &= e^{iHt} \rho(t) e^{-iHt}, \\ \tilde{V}(t) &= w(t) \exp\{-i\omega t + \eta t\} + \text{эрм. сопр.}, \end{aligned} \right\} \quad (2,12)$$

где

$$w(t) = -\frac{\omega_f \sqrt{N}}{2\omega} (\mathbf{E}_0 \mathbf{d}_f) [B^+(\mathbf{Q}, t) - B(-\mathbf{Q}, t)], \quad (2,13)$$

$$B(\mathbf{Q}, t) = e^{iHt} B(\mathbf{Q}) e^{-iHt}. \quad (2,14)$$

Решая уравнение (2,11) в линейном приближении по оператору возмущений, находим (см. [8]) матрицу плотности, определяющую экситонные состояния кристалла при учете взаимодействия экситонов с электромагнитной волной:

$$\tilde{\rho}(t) = \rho_0 - i \int_{-\infty}^t [\tilde{V}(\tau), \rho_0] d\tau. \quad (2,15)$$

С помощью матрицы плотности (2,15) среднее значение оператора удельного момента в точке \mathbf{n} кристалла выражается формулой

$$\langle \mathbf{P}(\mathbf{n}, t) \rangle_f = \text{Sp} \{ \tilde{\rho}(t) \mathbf{P}(\mathbf{n}, t) \}, \quad (2,16)$$

где

$$\mathbf{P}(\mathbf{n}, t) = \frac{\mathbf{d}}{v \sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \{ B^+(-\mathbf{k}, t) + B(\mathbf{k}, t) \} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} \quad (2,17)$$

¹⁾ Здесь и ниже в этом параграфе используется система единиц, в которой $\hbar = 1$.

— оператор удельного электрического момента кристалла в представлении чисел заполнения экситонов и представлении взаимодействия. Оператор (2,17) получается по общим правилам из оператора удельного электрического момента, имеющего в координатном представлении вид

$$\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{n}} = \frac{1}{v} e r_{\mathbf{n}},$$

где v — объем элементарной ячейки кристалла.

Подставляя выражения (2,15) и (2,17) в равенство (2,16) и учитывая, что средний удельный электрический дипольный момент кристалла без внешнего поля, определяемый выражением $\text{Sp} \{ \rho_0 \mathbf{P}(\mathbf{n}, t) \}$, равен нулю, получаем после усреднения вокруг точки \mathbf{n}

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{P}(\mathbf{n}, t) \rangle_f &= \frac{id(\mathbf{E}_0 \mathbf{d}) \omega_f}{2v\omega} \int_{-\infty}^t \{ \langle [B(\mathbf{Q}, t), B^+(\mathbf{Q}, \tau)] \rangle - \\ &- \langle [B^+(-\mathbf{Q}, t), B(-\mathbf{Q}, \tau)] \rangle \} \exp\{i[\mathbf{Q}\mathbf{n} - \omega\tau] + \eta\tau\} d\tau + \text{эрм. сопр.}, \end{aligned} \quad (2,18)$$

где

$$\langle [B(\mathbf{Q}, t), B^+(\mathbf{Q}, \tau)] \rangle \equiv \text{Sp} \{ \rho_0 [B(\mathbf{Q}, t), B^+(\mathbf{Q}, \tau)] \}.$$

Вводя под знак интеграла в этом выражении ступенчатую функцию

$$\Theta(t - \tau) = \begin{cases} 1, & \text{если } t > \tau; \\ 0, & \text{если } t < \tau, \end{cases}$$

можно верхний предел интегрирования заменить бесконечностью. При этом под интегралом будут стоять выражения, которые сводятся к двухвременным (температурным) запаздывающим функциям Грина для экситонов, взаимодействующих с фононами. Действительно, используя определение ¹⁾ двухвременных запаздывающих функций Грина (см. [8])

$$\left. \begin{aligned} G_r(\mathbf{Q}, t - \tau) &= -i\Theta(t - \tau) \langle [B(\mathbf{Q}, t), B^+(\mathbf{Q}, \tau)] \rangle, \\ G_r^+(\mathbf{Q}, t - \tau) &= -i\Theta(t - \tau) \langle [B^+(\mathbf{Q}, t), B(\mathbf{Q}, \tau)] \rangle, \end{aligned} \right\} \quad (2,19)$$

¹⁾ Функции Грина определяются выражениями (2,19) только при $t \neq \tau$, так как последние содержат разрывную функцию $\Theta(t - \tau)$. При $t = \tau$ функция Грина определяется дополнительным условием, о котором будет сказано ниже в этом параграфе.

можно переписать выражение (2,18) в виде

$$\langle P(n, t) \rangle_f = - \frac{d(E_0 d) \omega_f}{2v\omega} \exp(i[\Omega n - \omega t]) \times \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} \{G_r(\Omega, \tau) - G_r^*(-\Omega, \tau)\} e^{i\omega\tau} d\tau + \text{эрм. сопр.}$$

Вводя, далее, фурье-компоненты временных запаздывающих функций Грина с помощью соотношения

$$G_r(\Omega, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G_r(\Omega, \tau) e^{i\omega\tau} d\tau,$$

получаем окончательное выражение для среднего значения электрического удельного дипольного момента, обусловленного взаимодействием поля поперечной электромагнитной волны с экситонами:

$$\langle P(n, t) \rangle_f = - \frac{d(E_0 d) \omega_f}{2v\omega} [G_r(\Omega, \omega) - G_r^*(-\Omega, -\omega)] e^{i(\Omega n - \omega t)} + \\ + \text{эрм. сопр.} \quad (2,20)$$

Формула (2,20) учитывает только одно (f -е) возбужденное состояние молекулы. Средний полный дипольный момент кристалла можно записать в виде

$$\langle P(n, t) \rangle = \langle P(n, t) \rangle_f + \frac{1}{2} \beta_0^\perp E_0 e^{i(\Omega n - \omega t)} + \text{эрм. сопр.},$$

где β_0^\perp — тензор, учитывающий влияние всех остальных возбужденных состояний молекул.

Сравнивая это выражение с равенством (2,7) при учете значения (2,20), находим в системе координат волнового вектора (см. гл. I, § 3) связь между компонентами двумерного тензора $\epsilon^\perp(\omega, \Omega)$ и фурье-компонентами временных запаздывающих функций Грина для экситонов, взаимодействующих с фононами:

$$\epsilon_{xy}^\perp - \delta_{xy} = 4\pi \beta_{xy,0}^\perp - \frac{4\pi d^2 \omega_f}{v\omega} \{G_r(\Omega, \omega) - G_r^*(-\Omega, -\omega)\}. \quad (2,21)$$

Методы вычисления запаздывающих экситонных функций Грина (2,19) будут изложены в следующих параграфах. Мы увидим, что функция Грина экситонов $G_r(\Omega, \omega)$ имеет резонансный характер в области частот, соответствующих экситонным возбуждениям. В этой области частот функция $G_r^*(-\Omega, -\omega)$ является очень малой по абсолютной величине плавной функцией ω .

В этой же области частот $\beta_{xy,0}^\perp$ также является плавной функцией частот, если энергия молекулярного возбуждения ω_f отличается от энергий остальных возбужденных состояний на величину, превышающую ширину экситонной зоны.

Перейдем к вычислению индуцированных световой волной (2,6) вероятностей переходов в единицу времени, приводящих к изменению числа экситонов в кристалле на единицу при одновременном испускании и поглощении фотонов. Пусть $|l, n_k\rangle$ — собственные функции операторов (2,4) и (2,5), т. е.

$$\{H - E(l, n_k)\} |l, n_k\rangle = 0; \quad \{\hat{n} - n_k\} |l, n_k\rangle = 0.$$

При этом n_k — число экситонов с волновым вектором k в первой экситонной зоне; l — все остальные квантовые числа, характеризующие состояния кристалла, в частности, состояния колебаний решетки кристалла.

Рассмотрим часть оператора (2,9), имеющую вид

$$- \frac{\omega_f}{2\omega} (E_0 d) \sqrt{N} B^+ (\Omega) e^{-i\omega t}. \quad (2,22)$$

Оператор (2,22) вызывает процессы рождения экситона в кристалле за счет энергии фотона. При этом энергия конечного состояния кристалла $E(l', n+1)$, содержащего $n+1$ экситонов с импульсами Ω , должна равняться сумме энергии фотона ω и начальной энергии кристалла $E(l, n)$, т. е.

$$E(l', n+1) = E(l, n) + \omega. \quad (2,23)$$

Вероятность такого процесса в единицу времени, усредненная по всем начальным состояниям $|l, n\rangle$ и просуммированная по возможным конечным состояниям $|l', n+1\rangle$, имеет вид

$$\frac{d\omega_{+1}^{-1}}{dt} = 2\pi \left(\frac{\omega_f}{\omega}\right)^2 \left(\frac{E_0 d}{2}\right)^2 N \times \\ \times \sum_{l', n} \rho_0(l, n) \left| \langle l', n+1 | B^+ (\Omega) | l, n \rangle \right|^2 \delta [E(l', n+1) - E(l, n) - \omega], \quad (2,24)$$

где

$$\rho_0(l, n) = \exp\{\beta[\Omega - E(l, n) + n\mu]\}.$$

Обратные переходы вызываются частью оператора (2,9), имеющей вид

$$- \frac{\omega_f}{2\omega} (E_0 d) \sqrt{N} B (\Omega) e^{i\omega t}. \quad (2,25)$$

Вероятность таких переходов (испускание фотона при уничтожении экситона) в единицу времени определяется выражением

$$\frac{dw_{-1}^{+\gamma}}{dt} = 2\pi N \left(\frac{\omega_f E_0 d}{2\omega} \right)^2 \times \\ \times \sum_{l, l', n} \rho_0(l', n+1) \left| \langle l, n | B(\mathbf{Q}) | l', n+1 \rangle \right|^2 \times \\ \times \delta[E(l', n+1) - E(l, n) - \omega], \quad (2,26)$$

где

$$\rho_0(l', n+1) = \exp \{ \beta [\Omega - E(l', n+1) + \mu(n+1)] \}.$$

Сравнивая выражения (2,24) и (2,26), при учете равенства (2,23) получаем простое соотношение

$$\frac{dw_{+1}^{-\gamma}}{dt} = \frac{dw_{-1}^{+\gamma}}{dt} \exp \{ \beta [\omega - \mu] \}. \quad (2,27)$$

Кроме операторов (2,22) и (2,25), оператор (2,9) содержит еще два оператора:

$$\frac{\omega_f}{2\omega} (E_0 d) B^+(-\mathbf{Q}) e^{i\omega t} + \text{эрм. сопр.} \quad (2,28)$$

Первый из них вызывает процессы одновременного рождения экситона и фотона за счет тепловой энергии кристалла. Сравнивая этот оператор с оператором (2,22), мы можем получить вероятность таких процессов в единицу времени $\frac{dw_{+1}^{+\gamma}(\mathbf{Q}, \omega)}{dt}$ простым преобразованием выражения (2,24):

$$\frac{dw_{+1}^{+\gamma}(\mathbf{Q}, \omega)}{dt} = \frac{dw_{+1}^{-\gamma}(-\mathbf{Q}, -\omega)}{dt}. \quad (2,29)$$

Оператор, соответствующий второму слагаемому в (2,28), вызывает процессы одновременного превращения экситона и фотона в большее число фононов. Вероятность таких процессов $\frac{dw_{-1}^{-\gamma}(\mathbf{Q}, \omega)}{dt}$ в единицу времени связана с выражением (2,26) простым соотношением

$$\frac{dw_{-1}^{-\gamma}(\mathbf{Q}, \omega)}{dt} = \frac{dw_{-1}^{+\gamma}(-\mathbf{Q}, -\omega)}{dt}. \quad (2,30)$$

Найденные вероятности квантовых переходов в единицу времени (2,24), (2,26), (2,29) и (2,30) выражаются через фурье-компоненты временных корреляционных функций экситонных операторов. Временными корреляционными функциями экситонных опера-

торов называют средние значения по большому каноническому ансамблю Гиббса от произведений экситонных операторов. Рассмотрим два типа временных корреляционных функций экситонных операторов

$$G_{<}(\mathbf{Q}, t - \tau) = \langle \langle B^+(\mathbf{Q}, \tau) B(\mathbf{Q}, t) \rangle \rangle, \quad (2,31)$$

$$G_{>}(\mathbf{Q}, t - \tau) = \langle \langle B(\mathbf{Q}, t) B^+(\mathbf{Q}, \tau) \rangle \rangle. \quad (2,32)$$

При $t = \tau$ временная корреляционная функция (2,31) определяет среднее число экситонов в состоянии с импульсом \mathbf{Q} :

$$\bar{n}_{\mathbf{Q}} = \langle \langle B^+(\mathbf{Q}, t) B(\mathbf{Q}, t) \rangle \rangle = \{G_{<}(\mathbf{Q}, t - \tau)\}_{\tau=t}.$$

С помощью полной системы собственных функций $|l, n\rangle$ операторов (2,1) и (2,5) и выражения (2,14) функцию (2,31) можно записать в виде

$$G_{<}(\mathbf{Q}, t) = \sum_{l, l', n} \rho_0(l', n+1) \left| \langle l, n | B(\mathbf{Q}) | l', n+1 \rangle \right|^2 \times \\ \times \exp \{ i[E(l', n+1) - E(l, n)]t \}.$$

Переходя к фурье-компонентам $G_{<}(\mathbf{Q}, \omega)$ с помощью преобразования

$$G_{<}(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} G_{<}(\mathbf{Q}, \omega) d\omega, \quad (2,33)$$

находим

$$G_{<}(\mathbf{Q}, \omega) = 2\pi \sum_{l, l', n} \rho_0(l', n+1) \left| \langle l, n | B(\mathbf{Q}) | l', n+1 \rangle \right|^2 \times \\ \times \delta[E(l', n+1) - E(l, n) - \omega].$$

Сравнивая полученное выражение с вероятностью индуцированных переходов (2,26), получаем

$$\frac{dw_{-1}^{-\gamma}(\mathbf{Q}, \omega)}{dt} = \frac{1}{4} N \left(\frac{\omega_f E_0 d}{\omega} \right)^2 G_{<}(\mathbf{Q}, \omega). \quad (2,34)$$

Производя аналогичные преобразования с второй корреляционной функцией (2,32) и сравнивая с вероятностью (2,24), имеем

$$\frac{dw_{+1}^{-\gamma}(\mathbf{Q}, \omega)}{dt} = \frac{N}{4} \left(\frac{\omega_f E_0 d}{\omega} \right)^2 G_{>}(\mathbf{Q}, \omega). \quad (2,35)$$

Далее, следствием равенств (2,29), (2,30), (2,34) и (2,35) являются выражения:

$$\frac{dw_{-1}^{+\gamma}(\mathbf{Q}, \omega)}{dt} = \frac{N}{4} \left(\frac{\omega_f E_0 d}{\omega} \right)^2 G_{>}(-\mathbf{Q}, -\omega), \quad (2,36)$$

$$\frac{dw_{-1}^{-\gamma}(\mathbf{Q}, \omega)}{dt} = \frac{N}{4} \left(\frac{\omega_f E_0 d}{\omega} \right)^2 G_{<}(-\mathbf{Q}, -\omega). \quad (2,37)$$

Из определений функций (2,19), (2,31) и (2,32) следует связь между запаздывающими функциями Грина и временными корреляционными функциями:

$$G_r(\mathbf{Q}, t) = -i\Theta(t) \{G_{>}(\mathbf{Q}, t) - G_{<}(\mathbf{Q}, t)\}. \quad (2,38)$$

Выражение (2,38) содержит разрывную функцию $\Theta(t)$. Поэтому оно определяет запаздывающую функцию Грина только при $t \neq 0$ (соответственно равенства (2,19) определяют запаздывающие функции Грина при $t \neq \tau$). В точке $t = 0$ функция Грина должна быть доопределена. Такое доопределение функции Грина обычно делается с помощью указания правила вычисления интегралов по времени, содержащих функции Грина. Покажем, как это делается, на примере перехода к энергетическому представлению с помощью равенства

$$G_r(\mathbf{Q}, E) = \int_{-\infty}^{\infty} G_r(\mathbf{Q}, t) e^{iEt} dt. \quad (2,39)$$

Перейдем, используя соотношение (2,38), в правой части равенства (2,38) к фурье-компонентам корреляционной функции и подставим полученное выражение $G_r(\mathbf{Q}, t)$ в интеграл (2,39); тогда имеем

$$G_r(\mathbf{Q}, E) = -\frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(E-\omega)t} \Theta(t) \{G_{>}(\mathbf{Q}, \omega) - G_{<}(\mathbf{Q}, \omega)\}.$$

В качестве доопределения значения функции Грина в точке $t = 0$ примем следующее правило вычисления интеграла по времени:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Theta(t) e^{i(E-\omega)t} dt = \lim_{\eta \rightarrow +0} \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(t) e^{i(E-\omega)t - \eta t} dt = \lim_{\eta \rightarrow +0} \left(\frac{i}{E - \omega + i\eta} \right).$$

Используя это правило¹⁾, находим

$$G_r(\mathbf{Q}, E) = \lim_{\eta \rightarrow +0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\{G_{>}(\mathbf{Q}, \omega) - G_{<}(\mathbf{Q}, \omega)\}}{E - \omega + i\eta} d\omega. \quad (2,39a)$$

Малая положительная величина η в интеграле (2,39a) определяет правило обхода полюса $E = \omega$. После вычисления интеграла следует перейти к пределу $\eta \rightarrow +0$. Обычно знак предельного перехода в явном виде не пишут.

Из равенства (2,27) и выражений (2,34) и (2,35) следует простое соотношение между фурье-компонентами корреляционных функций экситонных операторов:

$$G_{>}(\mathbf{Q}, \omega) = G_{<}(\mathbf{Q}, \omega) e^{\beta(\omega - \mu)}. \quad (2,40)$$

Поэтому выражение (2,39a) можно также записать в виде

$$G_r(\mathbf{Q}, E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\{e^{\beta(\omega - \mu)} - 1\} G_{<}(\mathbf{Q}, \omega) d\omega}{E - \omega + i\eta}. \quad (2,41)$$

Поскольку $G_{<}(\mathbf{Q}, \omega)$ является вещественной функцией ω , то из (2,41) следует, что $G_r(\mathbf{Q}, E)$ как функция комплексной переменной $Q_0 = E + i\gamma$ не имеет особенностей в верхней полуплоскости этой переменной при любом значении $\gamma \geq 0$. Следовательно, запаздывающую функцию Грина $G_r(\mathbf{Q}, E)$ можно аналитически продолжить с вещественной оси переменной E на все комплексные значения $Q_0 = E + i\gamma$ ($\gamma \geq 0$), лежащие в верхней полуплоскости. Из этого [а также непосредственно из определения (2,19)] следует, что сама временная гриновская функция $G_r(\mathbf{Q}, t)$ тождественно равна нулю для всех отрицательных значений t .

¹⁾ Введенное доопределение запаздывающей функции Грина путем перехода от вещественной частоты ω к комплексной частоте $\omega - i\eta$ отражает объективные свойства физических систем. С помощью запаздывающей функции Грина мы вычисляем установившуюся реакцию некоторой макроскопической системы на внешнее воздействие заданной частоты ω . В частности, так вычисляется диэлектрическая проницаемость (2,21), которая определяет вынужденную установившуюся реакцию макроскопического тела на внешнее макроскопическое электромагнитное поле. В идеальных системах без затухания принципиально нельзя оперировать понятием вынужденной установившейся реакции. В реальных системах всегда имеется затухание. Даже при исключительно слабом затухании по прошествии достаточно большого времени собственные возбуждения в системе затухнут и останутся только вынужденные. Замена ω на $\omega - i\eta$ учитывает затухание, всегда имеющееся в любой реальной системе. В этом состоит необходимость включения в частоту ω малой величины $-i\eta$ в промежуточные вычисления даже при исследовании «идеальных систем» без затухания.

Выражения типа (2,41) впервые были получены Леманом [9] для гриновских функций кваптовой электродинамики; они называются *спектральными представлениями* запаздывающей функции Грина. При этом величину

$$\rho(\mathbf{Q}, \omega) = G_{>}(\mathbf{Q}, \omega) - G_{<}(\mathbf{Q}, \omega) = (e^{\beta(\omega-\mu)} - 1) G_{<}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2,42)$$

можно называть плотностью (интенсивностью) спектрального представления. Спектральные представления позволяют вычислять корреляционные функции, если известны запаздывающие функции, и наоборот. В частности, используя вещественность функции $G_{<}(\mathbf{Q}, E)$ и символическое тождество

$$(x + i\eta)^{-1} = \mathcal{P}x^{-1} - i\pi\delta(x), \quad \eta \rightarrow +0, \quad (2,43)$$

из равенства (2,41) находим мнимые и вещественные части запаздывающей гриновской функции:

$$\left. \begin{aligned} \text{Im } G_r(\mathbf{Q}, E) &= -\frac{1}{2} \{e^{\beta(E-\mu)} - 1\} G_{<}(\mathbf{Q}, E) = -\frac{1}{2} \rho(\mathbf{Q}, E), \\ \text{Im } G_r^+(\mathbf{Q}, -E) &= \frac{1}{2} \{e^{-\beta(E+\mu)} - 1\} G_{<}(\mathbf{Q}, -E) = \frac{1}{2} \rho(\mathbf{Q}, -E), \end{aligned} \right\} \quad (2,44a)$$

$$\text{Re } G_r(\mathbf{Q}, E) = \frac{\mathcal{P}}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\{e^{\beta(\omega-\mu)} - 1\} G_{<}(\mathbf{Q}, \omega) d\omega}{E - \omega}, \quad (2,44б)$$

где буква \mathcal{P} перед интегралом указывает, что интеграл вычисляется в смысле главного значения.

Подставляя в подынтегральное выражение равенства (2,44б) значение плотности спектрального представления $\rho(\mathbf{Q}, \omega)$ из первого равенства (2,44a), находим связь между мнимой и действительной частями запаздывающей функции Грина:

$$\text{Re } G_r(\mathbf{Q}, E) = \frac{\mathcal{P}}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im } G_r(\mathbf{Q}, \omega) d\omega}{\omega - E}. \quad (2,45)$$

Плотность спектрального представления (2,42) запаздывающих функций Грина удовлетворяет очень важному интегральному соотношению

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\mathbf{Q}, E) dE = 1. \quad (2,46)$$

Для доказательства равенства (2,46) рассмотрим обратное к равенству (2,39) преобразование

$$G_r(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_r(\mathbf{Q}, E) e^{-iEt} dE. \quad (2,47)$$

Согласно определению гриновской функции (2,19) выполняется равенство

$$\lim_{t \rightarrow +0} G_r(\mathbf{Q}, t) = -i. \quad (2,48)$$

Поэтому, переходя в обеих частях равенства (2,47) к пределу при $t \rightarrow +0$, получаем

$$i = -\lim_{t \rightarrow +0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_r(\mathbf{Q}, E) e^{-iEt} dE.$$

После подстановки в правую часть полученного равенства выражения (2,41) при учете (2,42) находим

$$i = \lim_{\eta, t \rightarrow +0} \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(\mathbf{Q}, \omega) e^{-iEt} dE d\omega}{E - \omega + i\eta}.$$

Используя, далее, равенство

$$\lim_{\eta \rightarrow +0} \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{x + i\eta} - \frac{1}{x - i\eta} \right) = -i\delta(x),$$

получаем интегральное соотношение (2,46).

При прохождении световой волны (2,6) в кристалле в единице объема в единицу времени поглощается энергия, которая согласно равенствам (2,34) — (2,37) определяется выражением

$$\begin{aligned} u(\mathbf{Q}, \omega) &= \frac{\omega}{vN} \left\{ \frac{dw_{+1}^{-\gamma}}{dt} - \frac{dw_{-1}^{+\gamma}}{dt} + \frac{dw_{-1}^{-\gamma}}{dt} - \frac{dw_{+1}^{+\gamma}}{dt} \right\} = \\ &= \frac{(\omega_f E_0 \mathbf{d})^2}{4v\omega} \{ [e^{\beta(\omega-\mu)} - 1] G_{<}(\mathbf{Q}, \omega) + [e^{-\beta(\omega+\mu)} - 1] G_{<}(-\mathbf{Q}, -\omega) \}. \end{aligned}$$

С помощью равенств (2,44a) последнее выражение можно преобразовать к виду

$$u(\mathbf{Q}, \omega) = -\frac{(\omega_f E_0 \cdot \mathbf{d})^2}{2v\omega} \text{Im} \{ G_r(\mathbf{Q}, \omega) - G_r^+(-\mathbf{Q}, -\omega) \}. \quad (2,49)$$

Предположим, что \mathbf{E} направлено вдоль оси x в системе координат волнового вектора \mathbf{Q} , тогда $E_0 \cdot \mathbf{d} = E_0 d^x$. В этом случае, срав-

нивая равенства (2,49) и (2,21) и предполагая, что $\text{Im } \beta_{\perp}^{\perp} = 0$ в области частот $\omega \sim \omega_{\perp}$, находим

$$u(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{\omega E_0^2}{8\pi} \text{Im } \epsilon_{xx}^{\perp}. \quad (2,50)$$

Следовательно, поглощение энергии кристаллом определяется мнимой частью тензора ϵ_{xx}^{\perp} .

Среднее значение вектора Пойнтинга, т. е. плотности потока энергии световой волны (2,6) вдоль волнового вектора, определяется выражением (см. [10], §§ 61—63)

$$S_z = \frac{cE_0^2 \sqrt{\text{Re } \epsilon_{xx}^{\perp}}}{8\pi} \quad \text{при } \text{Re } \epsilon_{xx}^{\perp} > 0.$$

Поглощение энергии в единице объема в одну секунду должно удовлетворять равенству $u = -\frac{dS_z}{dz}$. Учитывая равенство (2,50), можно написать

$$-\frac{dS_z}{dz} = \frac{\omega}{c \sqrt{\text{Re } \epsilon_{xx}^{\perp}}} S_z \text{Im } \epsilon_{xx}^{\perp}.$$

Решая это уравнение, находим значение плотности потока энергии световой волны при прохождении расстояния z :

$$S_z(z) = S_z(0) \exp \left\{ -\frac{\omega}{c \sqrt{\text{Re } \epsilon_{xx}^{\perp}}} z \text{Im } \epsilon_{xx}^{\perp} \right\}. \quad (2,51)$$

Коэффициент $\frac{\omega \text{Im } \epsilon_{xx}^{\perp}}{c \sqrt{\text{Re } \epsilon_{xx}^{\perp}}}$ имеющий размерность см^{-1} , определяет

относительное уменьшение потока энергии на единице расстояния в направлении распространения. Учитывая (I; 3,5), можно написать

$$\frac{\omega \text{Im } \epsilon_{xx}^{\perp}}{c \sqrt{\text{Re } \epsilon_{xx}^{\perp}}} = \frac{2\omega \kappa_x}{c},$$

где κ_x — безразмерный коэффициент затухания плоской электромагнитной волны, которая распространяется вдоль оси z и имеет напряженность электрического поля, параллельную оси x .

Ниже (см. § 4) будет показано, что в области частот $\omega = E(\mathbf{Q})$ выполняется неравенство

$$G_<(\mathbf{Q}, \omega) \gg G_<(\pm \mathbf{Q}, -\omega).$$

Поэтому при исследовании индуцированных световой волной переходов в кристалле можно учитывать только переходы (2,34) и (2,35). Тогда получаем приближенное выражение

$$u(\mathbf{Q}, \omega) \approx \frac{\omega_I^2 (E_0 \cdot \mathbf{d})^2}{4\pi\omega} [e^{i(\omega-\mu)} - 1] G_<(\mathbf{Q}, \omega). \quad (2,52)$$

Функция $G_<(\mathbf{Q}, \omega)$ всегда положительна, поэтому знак (2,52) зависит от знака разности $\omega - \mu$. При $\omega > \mu$ величина $u(\mathbf{Q}, \omega)$ положительна, т. е. кристалл поглощает энергию световой волны. Наоборот, при $\omega < \mu$ величина $u(\mathbf{Q}, \omega)$ отрицательна и энергия кристалла передается световой волне.

В заключение этого параграфа оценим величину химического потенциала μ для кубического кристалла, содержащего по одной молекуле в элементарной ячейке с ребром a . При небольшой связи экситонов с фононами среднее число экситонов с энергией $E(k)$ и импульсом k равно

$$\bar{n}_k = \{\exp [\beta (E(k) - \mu)] - 1\}^{-1}.$$

Пусть n_{ex} — плотность всех экситонов. Тогда их химический потенциал определится равенством

$$n_{\text{ex}} = \frac{1}{V} \sum_k \bar{n}_k.$$

Переходя от суммы к интегралу, имеем

$$n_{\text{ex}} = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{\pi/a} \frac{k^2 dk}{\exp \{\beta [E(k) - \mu]\} - 1}. \quad (2,53)$$

Если минимум $E(k)$ соответствует значению $E(0)$, то в приближении эффективной массы (§ 2 гл. II)

$$E(k) = E(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad \text{при } ka \ll 1. \quad (2,54)$$

Подставляя это значение в (2,53), мы убедимся, что основной вклад в интеграл дает область

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \ll 1.$$

Если использовать приближенную формулу (II; 2,20), выражающую эффективную массу экситона через ширину ΔL экситонной зоны, то последнее неравенство принимает вид

$$\hbar^2 a^2 \ll \frac{4}{\beta \Delta L}. \quad (2,55)$$

Таким образом, при $\beta \Delta L \gg 1$ можно пользоваться при вычислении интеграла (2,53) разложением (2,54). Переходя к безразмерной переменной

$$x = \frac{\hbar k \sqrt{\beta}}{\sqrt{2m^*}}$$

и распространив верхний предел в интеграле (2,53) до бесконечности, имеем

$$2\pi^2 \left(\frac{\hbar^2 \beta}{2m^*} \right)^{3/2} n_{\text{ex}} = \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{Ae^x - 1}, \quad (2,56)$$

где

$$A = \exp \{ \beta [E(0) - \mu] \}.$$

Решая трансцендентное уравнение (2,56), можно вычислить A [или $E(0) - \mu$] в зависимости от значений β , m^* и n_{ex} . Уравнение (2,56) имеет решения только при $A \geq 1$, т. е. если

$$E(0) - \mu \geq 0.$$

Следовательно, при положительной эффективной массе экситона химический потенциал экситонов всегда ниже дна экситонной зоны. Предельное значение $A = 1$ соответствует концентрациям экситонов

$$n_{\text{ex}}^0 \approx 0,081 \left(\frac{2m^*}{\pi \hbar^2 \beta} \right)^{3/2}. \quad (2,57)$$

Выражая эффективную массу экситона через ширину экситонной зоны, можно преобразовать это выражение к виду

$$n_{\text{ex}}^0 \approx \frac{0,12}{a^3} (\beta \Delta L)^{-3/2}. \quad (2,58)$$

Из (2,58) следует, что при $a = 10^{-7} \text{ см}$, $\beta = 100/L$ значение $n_{\text{ex}}^0 \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

При значениях $n_{\text{ex}} > n_{\text{ex}}^0$ полученные выше формулы теряют смысл, так как при таких плотностях экситонов должна наступать бозевская конденсация [11-13]. В частности, наши формулы неприменимы [незаконен переход от суммирования к интегрированию в (2,53)] при абсолютном нуле, так как при $1/\beta = 0$ $n_{\text{ex}}^0 = 0$ и неравенство $n_{\text{ex}} > n_{\text{ex}}^0$ выполняется при любом числе экситонов.

При уменьшении плотности экситонов n_{ex} относительно значения n_{ex}^0 величина A и разность $E(0) - \mu$ монотонно возрастают.

В частности, при очень малых концентрациях экситонов ($n_{\text{ex}} \ll \ll n_{\text{ex}}^0$) величина $A \gg 1$. В этом предельном случае интеграл (2,56) легко вычисляется и мы получаем

$$E(0) - \mu = \frac{1}{\beta} \ln \left\{ \frac{1}{n_{\text{ex}}} \left(\frac{2m^*}{\pi^2 \hbar^2 \beta} \right)^{3/2} \right\} \approx \frac{1}{\beta} \ln \left\{ \frac{(1/4\beta \Delta L)^{-3/2}}{\pi^2 n_{\text{ex}} a^3} \right\}.$$

Если энергию экситонов отсчитывать от значения $E(0)$, то (в приближении эффективной массы) экситоны в кристалле можно рассматривать как идеальный бозе-газ. При этом, как и должно быть, химический потенциал будет отрицательным ($1/\beta \neq 0$),

$$\mu = -\frac{1}{\beta} \ln \left\{ \frac{(1/4\beta \Delta L)^{-3/2}}{n_{\text{ex}} a^3} \right\}. \quad (2,59)$$

При малых плотностях экситонов химический потенциал (2,59) имеет большие отрицательные значения и функция распределения экситонов переходит в функцию распределения Больцмана:

$$\bar{n}_{\mathbf{k}} = \exp \left\{ \beta \left[\mu - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*} \right] \right\}. \quad (2,60)$$

Экситонный газ в кристалле оказывает давление

$$p = \frac{2}{3} \frac{E}{V},$$

где V — объем кристалла;

$$E = \sum_{\mathbf{k}} \bar{n}_{\mathbf{k}} [E(\mathbf{k}) - E(0)] = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*} \bar{n}_{\mathbf{k}}$$

— полная кинетическая энергия экситонов в кристалле. При больших плотностях и малой массе экситонов (большие ширины экситонных зон) это давление может приводить к разрушению кристалла.

§ 3. Связь диэлектрической проницаемости с запаздывающей функцией Грина фотонов

В этом параграфе мы найдем связь между диэлектрической проницаемостью и запаздывающей функцией Грина фотонов (см. также [14], § 28). Для этого согласно (I; 3,6) надо найти связь среднего значения (по каноническому ансамблю, так как химический потенциал фотонов равен нулю) оператора векторного потенциала, создаваемого сторонним током

$$\mathbf{j}^{\text{ст}}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{j}(\mathbf{Q}) \exp \{ i(\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t) + \eta t \}, \quad (3,4)$$

включаемым адиабатически в бесконечном прошлом ($\eta \rightarrow +0$).

Оператор векторного потенциала при кулоновской калибровке согласно (III; 5,4) выражается с помощью формул

$$A(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \sqrt{\frac{2\pi c}{V|\mathbf{k}|}} \mathbf{u}_{\mathbf{k}\alpha} \gamma_{\mathbf{k}\alpha} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad \alpha = 1, 2; \quad (3,2)$$

$$\gamma_{\mathbf{k}\alpha} = \gamma_{-\mathbf{k}, \alpha}^{\dagger} \equiv a_{\mathbf{k}\alpha} + a_{-\mathbf{k}, \alpha}^{\dagger} \quad (3,3)$$

через операторы рождения и уничтожения фотонов (\mathbf{k}, α). При этом V — объем кристалла. Оператор взаимодействия сторонних токов с фотонами в момент времени t , как известно [7], имеет вид

$$w(t) = -\frac{1}{c} \int A(\mathbf{r}) \mathbf{j}^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) d^3r$$

Подставив в это выражение значения (3,4) и (3,2), находим

$$w(t) = -\sqrt{\frac{2\pi V}{c|\mathbf{Q}|}} \sum_{\beta=1}^2 \gamma_{\mathbf{Q}\beta}^{\dagger} j_{\beta}(\mathbf{Q}) \exp\{-i\omega t + \eta t\}. \quad (3,4)$$

Предположим, что при $t = -\infty$ система описывалась матрицей плотности

$$\rho_0 = \exp\{\beta(F - H)\}, \quad e^{-\beta F} = \text{Sp}(e^{-\beta H}),$$

где $\beta = 1/kT$; H — оператор Гамильтона взаимодействующих экситонов, фононов и фотонов. Тогда при включении сторонних токов (3,4) матрица плотности $\rho(t)$ в момент времени t определяется в представлении взаимодействия уравнением

$$i \frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = [\tilde{w}(t), \tilde{\rho}(t)], \quad (3,5)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \tilde{\rho}(t) &= \rho_0 + e^{iHt} \Delta\rho(t) e^{-iHt}, \quad \Delta\rho(t) = \rho(t) - \rho_0, \\ \Delta\rho(-\infty) &= 0, \quad \tilde{w}(t) = e^{iHt} w(t) e^{-iHt}. \end{aligned} \right\} \quad (3,6)$$

Следовательно, в линейном приближении по оператору взаимодействия имеем

$$\tilde{\Delta\rho}(t) = \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t [\tilde{w}(\tau), \rho_0] d\tau \quad (3,7)$$

Среднее значение α -й компоненты (в системе координат волнового вектора) оператора векторного потенциала, возникающего

к моменту t под влиянием стороннего тока, определяется выражением

$$\langle A_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}, t) \rangle = \text{Sp}\{\tilde{A}_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}, t) \tilde{\Delta\rho}(t)\}, \quad (3,8)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \tilde{A}_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}, t) &= \sqrt{\frac{2\pi c}{V|\mathbf{k}|}} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}\alpha}(t) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \\ \hat{\gamma}_{\mathbf{k}\alpha}(t) &= e^{iHt} \gamma_{\mathbf{k}\alpha} e^{-iHt}. \end{aligned} \right\} \quad (3,9)$$

Подставив значение (3,7) в равенство (3,8), получим

$$\langle A_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}, t) \rangle = \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t \text{Sp}\{\rho_0 [\tilde{A}_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}, t), \tilde{w}(\tau)] d\tau.$$

С помощью выражений (3,4), (3,6) и (3,9) можно преобразовать это равенство к виду

$$\begin{aligned} \langle A_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}, t) \rangle &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{Q}} \frac{2i\pi}{|\mathbf{Q}|} \sum_{\beta} j_{\beta}(\mathbf{Q}) \exp\{i[\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t] + \eta t\} \times \\ &\times \int_0^{\infty} \langle [\hat{\gamma}_{\mathbf{Q}\alpha}(\tau), \hat{\gamma}_{\mathbf{Q}\beta}^{\dagger}(0)] \rangle \exp[i\omega\tau - \eta\tau] d\tau. \end{aligned} \quad (3,10)$$

При написании равенства (3,10) мы использовали краткое обозначение

$$\langle [\hat{\gamma}_{\mathbf{Q}\alpha}(\tau), \hat{\gamma}_{\mathbf{Q}\beta}^{\dagger}(0)] \rangle = \text{Sp}\{\rho_0 [\hat{\gamma}_{\mathbf{Q}\alpha}(\tau), \hat{\gamma}_{\mathbf{Q}\beta}^{\dagger}(0)]\}.$$

Введем, далее, запаздывающую функцию фотонов с помощью равенства

$$\Gamma_{\alpha\beta}^{\text{ret}}(\mathbf{Q}, t) = -i\Theta(t) \langle [\hat{\gamma}_{\mathbf{Q}\alpha}(t), \hat{\gamma}_{\mathbf{Q}\beta}^{\dagger}(0)] \rangle, \quad (3,11)$$

где

$$\Theta(t) = \begin{cases} 1, & \text{если } t \geq 0; \\ 0, & \text{если } t < 0. \end{cases}$$

При учете равенства (3,11) входящий в равенство (3,10) интеграл преобразуется к виду

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} e^{i\omega\tau - \eta\tau} \langle [\hat{\gamma}_{\mathbf{Q}\alpha}(\tau), \hat{\gamma}_{\mathbf{Q}\beta}^{\dagger}(0)] \rangle d\tau &= \\ &= i \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega\tau - \eta\tau} \Gamma_{\alpha\beta}^{\text{ret}}(\mathbf{Q}, \tau) d\tau = i\Gamma_{\alpha\beta}^{\text{ret}}(\mathbf{Q}, \omega), \end{aligned} \quad (3,12)$$

где $\Gamma_{\alpha\beta}^{\text{ret}}(\mathbf{Q}, \omega)$ — фурье-образ запаздывающей функции Грина фотонов.

Подставив значение (3,12) в (3,10), находим

$$\langle A_{\mathbf{Q}\alpha}(\mathbf{r}, t) \rangle = -\frac{2\pi}{|\mathbf{Q}|} \sum_{\beta} \Gamma_{\alpha\beta}^{\text{ret}}(\mathbf{Q}, \omega) j_{\beta}(\mathbf{Q}) e^{i(\mathbf{Q}\mathbf{r}-\omega t)+\eta t}.$$

Найденное среднее значение связано с амплитудой $A_{\alpha}(\mathbf{Q})$ макроскопического векторного потенциала, возникшего под влиянием сторонних токов, равенством

$$\langle A_{\mathbf{Q}\alpha}(\mathbf{r}, t) \rangle = A_{\alpha}(\mathbf{Q}) e^{i(\mathbf{Q}\mathbf{r}-\omega t)+\eta t}.$$

Следовательно,

$$A_{\alpha}(\mathbf{Q}) = -\frac{2\pi}{|\mathbf{Q}|} \sum_{\beta} \Gamma_{\alpha\beta}^{\text{ret}}(\mathbf{Q}, \omega) j_{\beta}(\mathbf{Q}).$$

Сравнив полученное равенство с равенством (I; 4,9) макроскопической электродинамики, находим связь между поперечной диэлектрической проницаемостью и запаздывающей функцией Грина фотонов:

$$\epsilon_{\alpha\beta}^{\perp}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{c^2 \mathbf{Q}^2}{\omega^2} \delta_{\alpha\beta} + \frac{2|\mathbf{Q}|c}{\omega^2} \{\Gamma^{\text{ret}}(\mathbf{Q}, \omega)\}_{\alpha\beta}^{-1}. \quad (3,13)$$

Для простейшей иллюстрации применения этой формулы вычислим диэлектрическую проницаемость вакуума. Вакуум изотропен, фотоны свободны и усреднение при вычислении функции Грина (3,11) надо вести по вакуумному состоянию. Для свободных фотонов

$$\Gamma_{\alpha\beta}^0(\mathbf{Q}, t) = -i\Theta(t) \langle 0 | [\hat{\gamma}_{\mathbf{Q}\alpha}(t), \hat{\gamma}_{\mathbf{Q}\beta}^+(0)] | 0 \rangle,$$

где

$$\hat{\gamma}_{\mathbf{Q}\alpha}(t) = e^{iH_{\gamma}t} \hat{\gamma}_{\mathbf{Q}\alpha} e^{-iH_{\gamma}t}, \quad H_{\gamma} = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} c|\mathbf{k}| a_{\mathbf{k}\alpha}^{\dagger} a_{\mathbf{k}\alpha}.$$

Используя равенство (3,3), сразу находим

$$\Gamma_{\alpha\beta}^0(\mathbf{Q}, t) = -i\delta_{\alpha\beta} \Theta(t) [e^{-i|\mathbf{Q}|ct} - e^{i|\mathbf{Q}|ct}].$$

Подставив это значение в равенство (3,12), находим фурье-образ запаздывающей функции Грина свободных фотонов в виде скалярной функции

$$\Gamma_{\alpha\beta}^0(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{2|\mathbf{Q}|c}{\omega^2 - \mathbf{Q}^2 c^2} \delta_{\alpha\beta}. \quad (3,14)$$

В этом случае обращение фурье-образа функции Грина не представляет большого труда:

$$[\Gamma^0(\mathbf{Q}, \omega)]_{\alpha\beta}^{-1} = \frac{\omega^2 - \mathbf{Q}^2 c^2}{2|\mathbf{Q}|c} \delta_{\alpha\beta}.$$

Поэтому, подставив найденное значение в равенство (3,13), находим явный вид диэлектрической проницаемости вакуума:

$$\epsilon_{\alpha\beta}^0(\mathbf{Q}, \omega) = \delta_{\alpha\beta}.$$

В анизотропных кристаллах обращение фурье-образа запаздывающей функции Грина является сложной задачей. При практических вычислениях тензора диэлектрической проницаемости поэтому удобно пользоваться не соотношением (3,13), а формулой (2,24), в которой тензор поперечной диэлектрической проницаемости непосредственно выражается через фурье-образ запаздывающей функции Грина экситонов.

§ 4. Функции Грина для экситонов при абсолютном нуле

В предыдущих параграфах было показано, что оптические свойства твердых тел, как и многих других систем взаимодействующих частиц, можно исследовать с помощью математического аппарата квантовой теории поля. При этом многие физические результаты выражаются через одночастичные функции Грина.

Вычисления с помощью функций Грина при температуре абсолютного нуля изображаются в виде рисунков-графиков Фейнмана, которые дают простые и наглядные правила написания любого члена ряда теории возмущений. В некоторых случаях удастся выделить и просуммировать главные члены этого ряда.

Для решения практических задач приходится применять варианты метода функций Грина, различающиеся выбором функций Грина (причинные, запаздывающие и др.), которые вычисляются в первую очередь. Различные функции Грина связаны между собой простыми соотношениями (см. ниже). Поэтому достаточно вычислить одну из них и по ней определить все остальные, через которые выражаются те или иные свойства систем. Применение функций Грина к проблеме твердого тела развивалось в работах Галицкого и Мидала [15], Мартина и Швингера [16] и в ряде других работ, которые упоминаются в обзорных статьях и монографиях (например [3, 8, 14]).

В этом параграфе мы исследуем состояние системы при абсолютном нуле. При абсолютном нуле удобно вычислять причинные функции Грина, так как их вычисление можно проводить путем использования графических методов теории поля.

Рассмотрим вначале свободные экситоны и фононы. Оператор Гамильтона свободных экситонов и фононов имеет вид

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) B^+(\mathbf{k}) B(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{s}, \mathbf{q}} \Omega_{\mathbf{s}}(\mathbf{q}) b_{\mathbf{q}\mathbf{s}} b_{\mathbf{q}\mathbf{s}}. \quad (4.1)$$

Одночастичные причинные функции свободных экситонов при абсолютном нуле определяются как средние по основному (вакуумному) состоянию $|0\rangle$ (когда в системе нет экситонов и фононов) от упорядоченного по времени произведения операторов рождения и уничтожения экситонов в гайзенберговском представлении

$$G^0(\mathbf{k}, t - \tau) = -i \langle 0 | T \{ B(\mathbf{k}, t) B^+(\mathbf{k}, \tau) \} | 0 \rangle, \quad (4.2)$$

где

$$T \{ B(\mathbf{k}, t) B^+(\mathbf{k}, \tau) \} = \begin{cases} B(\mathbf{k}, t) B^+(\mathbf{k}, \tau), & \text{если } t > \tau; \\ B^+(\mathbf{k}, \tau) B(\mathbf{k}, t), & \text{если } t < \tau, \end{cases}$$

— упорядоченное по времени произведение операторов;

$$B(\mathbf{k}, t) = e^{iH_0 t} B(\mathbf{k}) e^{-iH_0 t} \quad (4.3)$$

— операторы в гайзенберговском представлении.

Причинная функция Грина свободных фононов определяется выражением

$$D^0(\mathbf{s}\mathbf{q}, t - \tau) = -i \langle 0 | T \{ \varphi_{\mathbf{q}\mathbf{s}}(t) \varphi_{\mathbf{s}\mathbf{q}}^+(\tau) \} | 0 \rangle, \quad (4.4)$$

где

$$\varphi_{\mathbf{q}\mathbf{s}}(t) = b_{\mathbf{q}\mathbf{s}}(t) + b_{-\mathbf{q}, \mathbf{s}}^+(t), \quad (4.5)$$

$$b_{\mathbf{q}\mathbf{s}}(t) = e^{iH_0 t} b_{\mathbf{q}\mathbf{s}} e^{-iH_0 t} \quad (4.6)$$

— операторы в гайзенберговском представлении.

С помощью определений (4.2) и (4.4) легко вычислить явный вид функций Грина свободных экситонов

$$G^0(\mathbf{k}, t) = \begin{cases} -i \exp\{-iE(\mathbf{k})t\}, & \text{если } t > 0; \\ 0, & \text{если } t < 0, \end{cases} \quad (4.7)$$

и свободных фононов

$$D^0(\mathbf{s}\mathbf{q}; t) = \begin{cases} -i \exp\{-i\Omega_{\mathbf{s}}(\mathbf{q})t\}, & \text{если } t > 0; \\ -i \exp\{i\Omega_{\mathbf{s}}(-\mathbf{q})t\}, & \text{если } t < 0. \end{cases} \quad (4.8)$$

В кристаллах с центром симметрии $\Omega_{\mathbf{s}}(\mathbf{q}) = \Omega_{\mathbf{s}}(-\mathbf{q})$, поэтому из выражений (4.8) следует простое равенство

$$D^0(\mathbf{s}\mathbf{q}; t) = D^0(\mathbf{s}, -\mathbf{q}; t).$$

Причинные функции Грина (4.2) и (4.4), так же как запаздывающие гриновские функции § 2, определены только для значений времени $t \neq \tau$. Их доопределение при $t = \tau$ также дается указанием правила вычисления интегралов по времени. При таком доопределении в энергетическом представлении причинная функция свободных экситонов $G^0(\mathbf{k}, \omega)$ получается из равенства (4.7) с помощью преобразования

$$G^0(\mathbf{k}, \omega) = \lim_{\eta \rightarrow +0} \int_{-\infty}^{\infty} G^0(\mathbf{k}, t) \exp\{i\omega t - \eta t\} dt = \\ = \lim_{\eta \rightarrow +0} [\omega - E(\mathbf{k}) + i\eta]^{-1}.$$

Обычно знак предела в этом выражении опускают и оставляют ¹⁾ малую положительную величину η , чтобы в дальнейших вычислениях интегралов по ω с функциями Грина $G^0(\mathbf{k}, \omega)$ было ясно определено правило обхода полюса.

Итак, причинная функция Грина свободных экситонов в энергетическом представлении имеет вид

$$G^0(\mathbf{k}, \omega) = [\omega - E(\mathbf{k}) + i\eta]^{-1}. \quad (4.9)$$

Произведя аналогичные преобразования с причинной функцией Грина свободных фононов, получим в энергетическом представлении

$$D^0(\mathbf{s}\mathbf{q}; \omega) = [\omega - \Omega_{\mathbf{s}}(\mathbf{q}) + i\eta]^{-1} - [\omega + \Omega_{\mathbf{s}}(\mathbf{q}) - i\eta]^{-1}. \quad (4.10)$$

Заменив в выражении (4.9) вещественную переменную ω комплексной переменной $k_0 = \omega + i\eta$, мы убедимся, что вещественная часть полюса функции $G^0(\mathbf{k}, k_0)$ в нижней полуплоскости переменной k_0 определяет энергию свободного экситона $E(\mathbf{k})$. Аналогично из выражения (4.10) следует, что вещественная часть полюса гриновской функции $D^0(\mathbf{s}\mathbf{q}, q_0)$ в нижней полуплоскости комплексной переменной $q_0 = \omega + i\eta$ определяет энергию $\Omega_{\mathbf{s}}(\mathbf{q})$ свободного фонона ветви \mathbf{s} и волнового вектора \mathbf{q} .

Легко видеть, что при нулевой температуре причинные функции Грина экситонов совпадают с запаздывающими функциями Грина. Действительно, согласно определению (2.19) запаздывающие функции Грина экситонов при нулевой температуре имеют вид

$$G_r(\mathbf{k}, t) = -i\Theta(t) \langle 0 | [B(\mathbf{k}, t), B^+(\mathbf{k}, 0)] | 0 \rangle = \\ = \begin{cases} -i \langle 0 | B(\mathbf{k}, t) B^+(\mathbf{k}, 0) | 0 \rangle, & \text{если } t > 0; \\ 0, & \text{если } t < 0. \end{cases}$$

¹⁾ Малая положительная величина η , как уже указывалось в примечании на стр. 175, учитывает затухание, всегда присутствующее в любой физической системе.

С другой стороны, согласно определению (4,2)

$$G(\mathbf{k}, t) = \begin{cases} -i \langle 0 | B(\mathbf{k}, t) B^+(\mathbf{k}, 0) | 0 \rangle, & \text{если } t > 0; \\ -i \langle 0 | B^+(\mathbf{k}, 0) B(\mathbf{k}, t) | 0 \rangle = 0, & \text{если } t < 0. \end{cases}$$

Следовательно,

$$G(\mathbf{k}, t) = G_r(\mathbf{k}, t). \quad (4,11)$$

Введенные в § 2 временные корреляционные функции (2,31) и (2,32) при нулевой температуре для случая свободных экситонов записываются в виде

$$\left. \begin{aligned} G_{>}^0(\mathbf{k}, t) &= \langle 0 | B(\mathbf{k}, t) B^+(\mathbf{k}, 0) | 0 \rangle, \\ G_{<}^0(\mathbf{k}, t) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (4,12)$$

Учитывая (4,3), находим явное выражение

$$G_{>}^0(\mathbf{k}, t) = \exp\{-iE(\mathbf{k})t\}. \quad (4,13)$$

Переходя к энергетическому представлению, получаем

$$\left. \begin{aligned} G_{>}^0(\mathbf{k}, \omega) &= 2\pi\delta[\omega - E(\mathbf{k})], \\ G_{<}^0(\mathbf{k}, \omega) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (4,14)$$

Согласно равенствам (2,39а) и (4,14) спектральное представление запаздывающей функции Грина свободных экситонов при нулевой температуре имеет вид

$$G_r^0(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G_{>}^0(\mathbf{k}, E) dE}{\omega - E + i\eta} = [\omega - E(\mathbf{k}) + i\eta]^{-1}. \quad (4,15)$$

Следовательно, плотность спектрального представления свободных экситонов при нулевой температуре определяется выражением

$$\rho^0(\mathbf{k}, E) = G_{>}^0(\mathbf{k}, E) = 2\pi\delta[E - E(\mathbf{k})]. \quad (4,16)$$

Итак, свободные экситоны в кристалле при нулевой температуре характеризуются гриновской функцией (4,9), имеющей полюс $k_0 = E(\mathbf{k}) - i\eta$, расположенный непосредственно ниже вещественной оси ($\eta \rightarrow +0$), и спектральной плотностью (4,16), имеющей дельтаобразный пик при том же значении $E = E(\mathbf{k})$, соответствующем энергии свободных экситонов с волновым вектором \mathbf{k} . При этом временная корреляционная функция (4,13) осциллирует с частотой, отвечающей энергии экситона.

Учитывая символическое тождество (2,43), можно записать функцию Грина (4,15) в виде

$$G_r^0(\mathbf{k}, \omega) = \mathcal{P}[\omega - E(\mathbf{k})]^{-1} - i\pi\delta[\omega - E(\mathbf{k})].$$

Тогда с помощью (4,16) находим равенство

$$\rho(\mathbf{k}, E) = G_{>}^0(\mathbf{k}, E) = -2 \operatorname{Im} G_r^0(\mathbf{k}, E), \quad (4,17)$$

которое является частным случаем более общего равенства (2,44).

Согласно равенству (2,35) вероятность индуцированного поглощения света в единицу времени пропорциональна $G_{>}(\mathbf{Q}, \omega)$. Подставляя значение (4,16) в равенство (2,35), находим

$$\frac{d\sigma_{\text{пл}}^{-1}(\mathbf{Q}, \omega)}{dt} = \frac{\pi}{4} \left(\frac{\omega_f}{\omega}\right)^2 (E_0 d)^2 N \delta[\omega - E(\mathbf{k})] \delta_{\mathbf{Q}\mathbf{k}}. \quad (4,18)$$

Из (4,18) следует, что при отсутствии взаимодействия между экситонами и фононами световая волна возбуждает экситонные состояния в кристалле при одновременном выполнении следующих законов сохранения:

а) $\mathbf{Q} = \mathbf{k}$, т. е. квазиимпульсы экситона и фотона должны совпадать;

б) $\omega = E(\mathbf{Q})$, т. е. энергия фотона должна равняться энергии экситона;

в) $(E_0 d) \neq 0$, т. е. не равна нулю проекция вектора напряженности электрического поля световой волны на направление дипольного момента перехода.

Согласно (4,18) форма спектра поглощения должна иметь дельтаобразный пик при $\omega = E(\mathbf{Q})$. Если в (4,15) значение η не устремлять к нулю, а положить равным $\gamma_0/2$, где γ_0 — естественная ширина молекулярного возбужденного состояния, обусловленная спонтанным излучением свободной молекулы, то спектральная плотность согласно равенству (4,17) принимает вид

$$G_{>}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{\gamma_0}{[\omega - E(\mathbf{Q})]^2 + \frac{1}{4}\gamma_0^2}.$$

В соответствии с этим кривая поглощения будет иметь лоренцеву форму с полушириной γ_0 .

С помощью равенств (2,21) и (4,15) можно получить выражение для компонент двумерного вспомогательного тензора $\epsilon_{\alpha\beta}^{\perp}$, определяющего (см. § 3 гл. I) показатель преломления и коэффициент

поглощения световых волн в кристалле:

$$\epsilon_{xy}^{\perp} - \delta_{xy} = 4\pi\beta_{xy,0}^{\perp} - \frac{4\pi d^x d^y \omega_j}{v\omega} \left\{ \frac{1}{\omega - E(Q) - i\eta} + \frac{1}{\omega + E(Q) + i\eta} \right\}. \quad (4,19)$$

Второе слагаемое в фигурных скобках не содержит полюса, поэтому в области $\omega \approx E(Q)$ можно написать

$$\epsilon_{xy}^{\perp} - \delta_{xy} = 4\pi\beta_{xy,0}^{\perp} + \frac{4\pi d^x d^y \left(\frac{\omega_j}{v\omega}\right)}{E(Q) - \omega - i\eta}. \quad (4,19a)$$

Чтобы учесть естественную ширину спектральной линии, надо заменить η на $\gamma_0/2$.

В оптически изотропном кристалле тензор (4,19) сводится к скаляру. Если выразить квадрат дипольного момента перехода с помощью равенства (II; 5,5) через силу осциллятора F (при $\hbar = 1$), то скалярная диэлектрическая проницаемость изотропного кристалла изобразится формулой

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{\omega_p^2 F}{E^2(Q) - \omega^2 - i\eta\omega}, \quad (4,19b)$$

где $\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2}{vm}$ — квадрат плазменной частоты; $\epsilon_0 = 1 + 4\pi\beta_0$ — диэлектрическая проницаемость кристалла, обусловленная всеми возбужденными состояниями кристалла, кроме экситонных состояний энергии $E(Q)$.

Исследуем, как изменятся полученные выше результаты при учете взаимодействия экситонов с фононами. Причинная функция Грина экситонов, взаимодействующих с фононами, при нулевой температуре определяется выражением

$$G(\mathbf{k}; t - \tau) = -i \langle 0 | T \{ \tilde{B}(\mathbf{k}, t) \tilde{B}^{\dagger}(\mathbf{k}, \tau) \} | 0 \rangle, \quad (4,20)$$

которое отличается от выражения (4,2) тем, что теперь операторы

$$\tilde{B}(\mathbf{k}, t) = e^{iHt} B(\mathbf{k}) e^{-iHt} \quad (4,21)$$

являются операторами экситонов в гайзенберговском представлении с полным оператором Гамильтона

$$H = H_0 + H_{\text{ex-ph}}, \quad (4,22)$$

где

$$H_{\text{ex-ph}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, s} F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q}) B^{\dagger}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) B(\mathbf{k}) \varphi_{\mathbf{q}s}. \quad (4,23)$$

Можно показать (см., например, [14]), что выражение (4,20) преобразуется к виду, содержащему операторы свободных экситонов (4,3) и свободных фононов (4,5). Именно

$$G(\mathbf{k}; t - \tau) = -i \langle 0 | T \{ B(\mathbf{k}, t) B^{\dagger}(\mathbf{k}, \tau) \} S(\infty) | 0 \rangle_c, \quad (4,24)$$

где значок «с» указывает, что среднее значение по вакуумному состоянию вычисляется определенным образом, о котором будет сказано ниже;

$$S(\infty) = T \exp \left\{ -i \int_{-\infty}^{\infty} H_{\text{ex-ph}}(t) dt \right\} \equiv 1 + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^{\infty} H_{\text{ex-ph}}(t) dt + \\ + \frac{1}{2i^2} \int_{-\infty}^{\infty} T \{ H_{\text{ex-ph}}(t_1) H_{\text{ex-ph}}(t_2) \} dt_1 dt_2 + \dots$$

Подставляя это выражение в равенство (4,24), мы представим причинную функцию Грина экситонов, взаимодействующих с фононами, в виде суммы

$$G(\mathbf{k}; t - \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} G^{(n)}(\mathbf{k}; t - \tau), \quad (4,25)$$

где n принимает только четные значения (слагаемые для нечетных значений n равны нулю);

$$i G^{(n)}(\mathbf{k}; t - \tau) = \frac{1}{n! i^n} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \dots dt_n \langle 0 | T \{ B(\mathbf{k}, t) H_{\text{ex-ph}}(t_1) \dots \\ \dots H_{\text{ex-ph}}(t_n) B^{\dagger}(\mathbf{k}, \tau) \} | 0 \rangle_c \quad (4,26)$$

— функция Грина экситонов в n -м порядке теории возмущений, содержащая n операторов взаимодействия.

Учитывая явный вид операторов взаимодействия (4,23), мы убедимся, что подинтегральное выражение в равенстве (4,26) содержит среднее значение по вакуумному (основному) состоянию от произведения операторов экситонов и фононов. В теории функций Грина (см., например, [3, 14]) доказывается, что это среднее значение разбивается (теорема Вика) на сумму всех возможных произведений средних по основному состоянию для отдельных пар операторов экситонов и пар операторов фононов, т. е. на суммы произведений сомножителей вида

$$\langle 0 | T \{ B(\mathbf{k}, t) B^{\dagger}(\mathbf{k}, \tau) \} | 0 \rangle, \langle 0 | T \{ \varphi_{\mathbf{q}s}(t) \varphi_{\mathbf{q}s}^{\dagger}(\tau) \} | 0 \rangle.$$

Такие средние от произведений двух операторов называются спариваниями соответствующих операторов. Значок «с» в (4,26) указывает, что следует учитывать только спаривания, приводящие

к «связанным» экситонным процессам. Другими словами, в каждое слагаемое суммы, с помощью которой представляется подинтегральное выражение в равенстве (4,26), должны входить всевозможные спаривания фононных операторов $\varphi_{qs}(t_i)$, относящихся к разным операторам $H_{ex-ph}(t_i)$, и спаривание экситонного оператора $B(\mathbf{k}, t)$ с оператором $B^+(\mathbf{k}, t_1)$ из $H_{ex-ph}(t_1)$, спаривание $B(\mathbf{k}, t_1)$ из $H_{ex-ph}(t_1)$ с оператором $B^+(\mathbf{k}, t_2)$ из $H_{ex-ph}(t_2)$, и так далее, пока не приходим к $B^+(\mathbf{k}, \tau)$, не пропустив ни одного оператора H_{ex-ph} .

Вспомнив определения причинных функций Грина экситонов (4,2) и фононов (4,4), мы убедимся, что спаривания выражаются через функции Грина свободных частиц с помощью равенств

$$\left. \begin{aligned} \langle 0 | T \{ B(\mathbf{k}, t) B^+(\mathbf{k}', \tau) \} | 0 \rangle &= i \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} G^0(\mathbf{k}; t - \tau), \\ \langle 0 | T \{ \varphi_{qs}(t) \varphi_{qs'}^+(\tau) \} | 0 \rangle &= i \delta_{ss'} \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} D^0(s\mathbf{q}; t - \tau). \end{aligned} \right\} (4,27)$$

В интеграле (4,26) по временам t_1, \dots, t_n производится интегрирование, поэтому произведения спариваний, отличающиеся перестановками t_1, t_2, \dots, t_n , эквивалентны. Число таких перестановок равно $n!$, поэтому в выражении (4,26) можно выбрать некоторую определенную последовательность и опустить в знаменателе множитель $n!$. При этом подинтегральное выражение изображается суммой слагаемых, отличающихся способом спаривания фононных операторов.

Рассмотрим простейшие примеры. При $n = 0$ функция Грина (4,26) сводится к функции Грина свободного экситона. При $n = 2$ подинтегральное выражение (4,26) содержит только два оператора $H_{ex-ph}(t_1)$ и $H_{ex-ph}(t_2)$. Поэтому имеется только один способ спаривания операторов фононов $\langle 0 | T \{ \varphi_{sq}(t_1) \varphi_{sq}(t_2) \} | 0 \rangle$ и $G^{(2)}$ выражается одним слагаемым.

При $n = 4$ в подинтегральном выражении равенства (4,26) имеется четыре оператора взаимодействия. Поэтому возможны три типа спариваний фононных операторов:

$$\begin{aligned} &\langle 0 | T \{ \varphi_{qs}(t_1) \varphi_{qs}^+(t_2) \} | 0 \rangle \langle 0 | T \{ \varphi_{qs}(t_3) \varphi_{sq}^+(t_4) \} | 0 \rangle, \\ &\langle 0 | T \{ \varphi_{qs}(t_1) \varphi_{qs}^+(t_3) \} | 0 \rangle \langle 0 | T \{ \varphi_{qs}(t_2) \varphi_{sq}^+(t_4) \} | 0 \rangle, \\ &\langle 0 | T \{ \varphi_{qs}(t_1) \varphi_{qs}^+(t_4) \} | 0 \rangle \langle 0 | T \{ \varphi_{qs}(t_2) \varphi_{qs}^+(t_3) \} | 0 \rangle \end{aligned}$$

и $G^{(4)}$ выражается через три слагаемых.

Итак, учитывая явный вид оператора (4,23), при $n = 2$ имеем

$$\begin{aligned} \langle 0 | T \{ B(\mathbf{k}, t) H_{ex-ph}(t_1) H_{ex-ph}(t_2) B^+(\mathbf{k}, \tau) \} | 0 \rangle &= \\ &= \frac{1}{N} \sum F_{s_1}(\mathbf{k}_1, \mathbf{q}_1) F_{s_2}(\mathbf{k}_2, \mathbf{q}_2) \langle 0 | T \{ B(\mathbf{k}, t) B^+(\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1; t_1) \} | 0 \rangle \times \\ &\times \langle 0 | T \{ B(\mathbf{k}_1, t_1) B^+(\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2; t_2) \} | 0 \rangle \langle 0 | T \{ B(\mathbf{k}_2, t_2) B^+(\mathbf{k}, \tau) \} | 0 \rangle \times \\ &\times \langle 0 | T \{ \varphi_{q_1 s_1}(t_1) \varphi_{q_2 s_2}^+(t_2) \} | 0 \rangle. \end{aligned}$$

Подставляя это выражение в равенство (4,26), находим при учете равенств (4,27) причинную функцию Грина экситонов во втором приближении теории возмущений

$$\begin{aligned} iG^{(2)}(\mathbf{k}; t - \tau) &= \frac{1}{N^2} \sum_{s, \mathbf{q}} \int dt_1 \int dt_2 F_s(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{q}) F_s(\mathbf{k}, -\mathbf{q}) \times \\ &\times iG^0(\mathbf{k}; t - t_1) iG^0(\mathbf{k} - \mathbf{q}; t_1 - t_2) iG^0(\mathbf{k}; t_2 - \tau) iD_{qs}^0(t_1 - t_2). \end{aligned} (4,28)$$

Функции Грина (4,28) можно сопоставить график, изображенный на рис. 21. На рис. 21 две узловые (вершинные) точки t_1 и t_2 соответствуют второму порядку теории возмущений. Сплошные линии изображают экситонные, а пунктирная линия — фононную функцию Грина свободных частиц. Импульсы соответствующих частиц располагаются на линиях так, чтобы в каждой вершине выполнялся закон сохранения импульса. Правила сопоставления

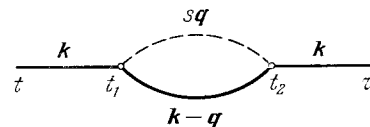
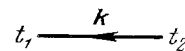


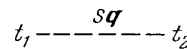
Рис. 21. График Фейнмана для вычисления функции Грина экситонов во втором порядке теории возмущений.

графику рис. 21 аналитических выражений сводятся к следующим:

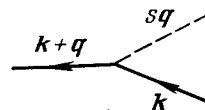
1) Каждой сплошной линии



сопоставляется функция Грина свободных экситонов $iG^0(\mathbf{k}; t_1 - t_2)$; каждой пунктирной линии



сопоставляется функция Грина свободных фононов $iD^0(s\mathbf{q}; t_1 - t_2)$; каждой вершине



сопоставляется функция $\frac{i}{\sqrt{N}} F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q})$.

2) Для вычисления $iG^{(2)}(k; t - \tau)$ вклады от каждой линии и вершины перемножаются и полученный результат суммируется по всем возможным значениям s и q и интегрируется по промежуточным временам t_1 и t_2 .

Функция Грина в четвертом приближении теории возмущений выражается суммой трех слагаемых, которым соответствуют три графика, изображенных на рис. 22.

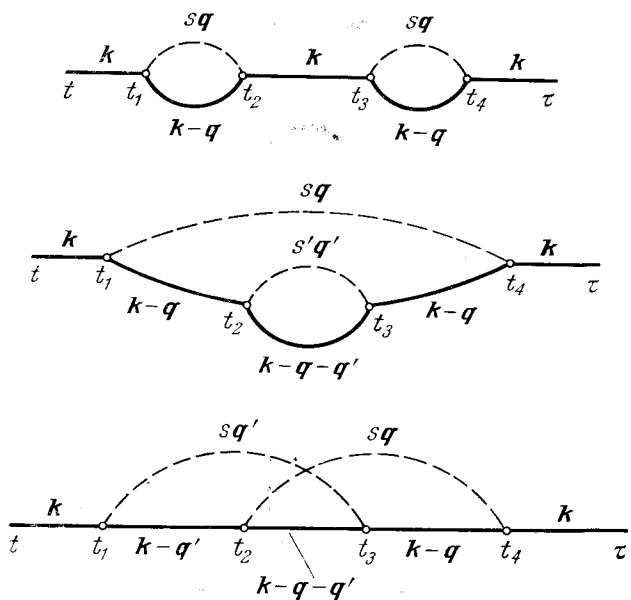


Рис. 22. Три графика Фейнмана для вычисления функции Грина экситонов в четвертом порядке теории возмущений.

В связи с тем, что функции Грина свободных экситонов и фононов являются разрывными функциями времени, их вычисление удобно проводить в энергетическом представлении. Для иллюстрации перехода к энергетическому представлению рассмотрим функцию Грина второго приближения теории возмущений. Переход от выражения (4,28) к энергетическому представлению осуществляется преобразованием

$$iG^{(2)}(k; \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} iG^{(2)}(k; t) \exp(i\omega t) dt.$$

Подставляя в правую часть этого равенства выражение (4,28)

и значения

$$G^0(k; t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G^0(k; \omega) \exp(-i\omega t) d\omega,$$

$$D^0(s, q; t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} D^0(s, q; \Omega) \exp(-i\Omega t) d\Omega,$$

находим

$$\frac{i}{2\pi} G^{(2)}(k) = \frac{i}{2\pi} G^0(k) \sum_{s, q} \frac{2\pi}{i\sqrt{N}} F_s(k - q, q) \times$$

$$\times \frac{2\pi}{i\sqrt{N}} F_s(k, -q) \frac{i}{2\pi} G^0(k) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{i}{2\pi} G^0(k - q) \frac{i}{2\pi} D^0(s, q) d\Omega, \quad (4,29)$$

где для сокращения записи введены четырех-векторы

$$k \equiv (k, \omega) \quad \text{и} \quad q \equiv (q, \Omega). \quad (4,30)$$

Формуле (4,29) можно сопоставить график Фейнмана, изображенный на рис. 23. Такой график с двумя вершинами дает значение

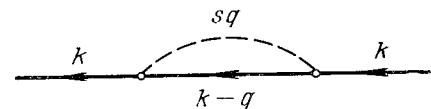
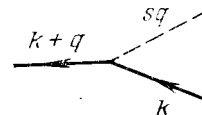


Рис. 23. График Фейнмана для вычисления функции Грина экситонов во втором приближении в энергетическом представлении.

$\frac{i}{2\pi} G^{(2)}(k)$, если: 1) четырех-векторы $k, q, k - q$ располагаются на графике так, что в каждой вершине выполняются законы сохранения их пространственных k, q, \dots и временных ω, Ω, \dots частей; 2) каждой сплошной линии сопоставляется функция $i(2\pi)^{-1} G^0(k)$, каждой пунктирной линии сопоставляется функция $i(2\pi)^{-1} D^0(s, q)$, каждой вершине



сопоставляется функция $\frac{2\pi}{i} F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q})$; 3) после перемножения вкладов от всех вершин и линий надо произвести суммирование $\frac{1}{N} \sum_{s, \mathbf{q}}$ по всем ветвям s и значениям волновых векторов \mathbf{q} фононов и интегрирование по четвертой (временной) компоненте. Это правило распространяется и на случай вычисления в энергетическом представлении экситонных гриновских функций $\frac{i}{2\pi} G^{(n)}(k)$, соответствующих n -му приближению теории возмущений. Необходимо только учесть, что функция изображается суммой диаграмм, содержащих n вершин и отличающихся друг от друга расстановкой пунктирных линий, соединяющих вершины. При вычислении вкладов от каждой диаграммы надо провести для каждой пунктирной линии диаграммы суммирование по всем значениями s и \mathbf{q} и интегрирование по значениям Ω .

Подставляя в равенство (4,29) значения $G^0(k - q)$ и $D^0(s, q)$ и вычисляя интеграл, можно преобразовать функцию Грина экситонов во втором порядке теории возмущений к виду

$$G^{(2)}(k) = G^0(k) M^{(2)}(k) G^0(k), \quad (4,31)$$

где величина

$$M^{(2)}(k) = \frac{i}{2\pi N} \sum_{s, \mathbf{q}} |F_s(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{q})|^2 \int_{-\infty}^{\infty} G^0(k - q) D^0(s, q) d\Omega = \frac{1}{N} \sum_{s, \mathbf{q}} \frac{|F_s(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{q})|^2}{\omega - \Omega_s(\mathbf{q}) - E(\mathbf{k} - \mathbf{q}) + i\eta} \quad (4,32)$$

называется *массовым оператором экситонов* во втором порядке теории возмущений. Этот массовый оператор учитывает все одно-фононные взаимодействия.

Полная функция Грина экситонов определяется выражением

$$G(k) = \sum_{n=0}^{\infty} G^{(n)}(k) = G^0(k) + G^0(k) M(k) G^0(k) + G^0(k) M(k) G^0(k) M(k) G^0(k) + \dots = G^0(k) \sum_{n=0}^{\infty} [M(k) G^0(k)]^n, \quad (4,33)$$

где $M(k)$ — полный массовый оператор экситонов. Полный массовому оператору экситонов (рис. 24) соответствует сумма всех компактных диаграмм, т. е. сумма всех диаграмм, каждую из которых нельзя разбить на две несвязанные части, прервав одну сплошную линию.

Равенству (4,33) соответствует график рис. 25, где жирная линия изображает полную функцию Грина экситонов. Перепишем равенство (4,33) в следующем виде:

$$G(k) = G^0(k) + G^0(k) M(k) \left\{ G^0(k) \sum_{n=0}^{\infty} [M(k) G^0(k)]^n \right\}. \quad (4,33a)$$

Согласно равенству (4,33) величина, находящаяся в фигурных скобках равенства (4,33a), совпадает с $G(k)$, следовательно, имеем

$$G(k) = G^0(k) + G^0(k) M(k) G(k). \quad (4,34)$$

Полученное уравнение называют *уравнением Дайсона*. Оно определяет полную функцию Грина экситонов, если известна функция

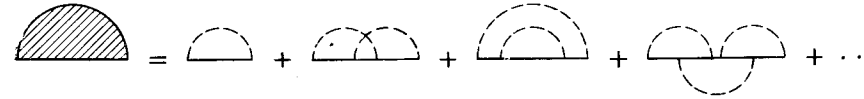


Рис. 24. Графическое изображение массового оператора экситонов, взаимодействующих с фононами.



Рис. 25. Графическое изображение полной функции Грина экситонов, взаимодействующих с фононами.

Грина свободных экситонов и массовый оператор, учитывающий взаимодействие экситонов с фононами.

Разрешая уравнение (4,34) относительно $G(k)$ и подставляя значение $G^0(k) = [\omega - E(\mathbf{k}) + i\eta]^{-1}$, находим явный вид функции Грина экситонов, взаимодействующих с фононами:

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \{\omega - E(\mathbf{k}) - M(\mathbf{k}, \omega) + i\eta\}^{-1}. \quad (4,35)$$

В общем случае массовый оператор $M(\mathbf{k}, \omega)$ при $\eta \rightarrow +0$ является комплексной функцией вещественных переменных ω и \mathbf{k} :

$$M(\mathbf{k}, \omega) = \Delta(\mathbf{k}, \omega) - \frac{i}{2} \gamma(\mathbf{k}, \omega). \quad (4,36)$$

В частности, если массовый оператор определен во втором приближении (4,32), то, используя тождество (2,43), находим

$$\Delta^{(2)}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\mathcal{P}}{N} \sum_{s, \mathbf{q}} \frac{|F_s(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{q})|^2}{\omega - \Omega_s(\mathbf{q}) - E(\mathbf{k} - \mathbf{q})}, \quad (4,37)$$

$$\gamma^{(2)}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{2\pi}{N} \sum_{s, \mathbf{q}} |F_s(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{q})|^2 \delta[\omega - E(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - \Omega_s(\mathbf{q})]. \quad (4,38)$$

Подставляя выражение (4,36) в равенство (4,35) и учитывая равенство (4,11), получаем запаздывающую функцию Грина экситонов, взаимодействующих с фононами при нулевой температуре:

$$G_r(\mathbf{k}, \omega) = G(\mathbf{k}, \omega) = [\omega - E(\mathbf{k}) - \Delta(\mathbf{k}, \omega) + \frac{i}{2} \gamma(\mathbf{k}, \omega)]^{-1}. \quad (4,39)$$

Следовательно, функция (4,39) аналитична в верхней полуплоскости комплексной переменной $k_0 = \omega + i\eta$ и определяет запаздывающую функцию Грина.

При этом ω и \mathbf{k} — вещественные переменные и $\gamma(\mathbf{k}, \omega) \geq 0$ для всех значений \mathbf{k} и ω . При слабом взаимодействии экситонов с фононами выполняются неравенства

$$\Delta(\mathbf{k}, \omega) \ll E(\mathbf{k}), \quad \gamma(\mathbf{k}, \omega) \ll E(\mathbf{k}). \quad (4,40)$$

Поэтому функцию Грина (4,39) можно заменить приближенной функцией

$$G_r(\mathbf{k}, \omega) = \left\{ \omega - E(\mathbf{k}) - \Delta^{(2)}(\mathbf{k}, \omega) + \frac{i}{2} \gamma^{(2)}(\mathbf{k}, \omega) \right\}^{-1}, \quad (4,41)$$

в которой величины $\Delta^{(2)}(\mathbf{k}, \omega)$ и $\gamma^{(2)}(\mathbf{k}, \omega)$ вычисляются по формулам (4,37) и (4,38). Приближенная функция Грина (4,41) соответствует бесконечной последовательности фейнмановских диаграмм, изображенных на рис. 26. Она учитывает все однофононные процессы взаимодействия.



Рис. 26. Функция Грина экситонов, учитывающая все однофононные процессы взаимодействия.

Сравнивая (4,39) с функцией Грина свободных экситонов, мы убедимся, что при включении слабого взаимодействия экситонов с фононами дельтаобразная [с пиком при $\omega = E(\mathbf{k})$] плотность спектрального распределения (4,16) заменяется выражением

$$\rho(\mathbf{k}, \omega) = -2 \operatorname{Im} G_r(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\gamma(\mathbf{k}, \omega)}{[\omega - E(\mathbf{k}) - \Delta(\mathbf{k}, \omega)]^2 + \frac{1}{4} \gamma^2(\mathbf{k}, \omega)}. \quad (4,42)$$

При фиксированном значении \mathbf{k} главный максимум плотности спектрального распределения соответствует значению $\omega = \mathcal{E}(\mathbf{k})$, определяемому условием

$$\{\omega - E(\mathbf{k}) - \Delta(\mathbf{k}, \omega)\}_{\omega=\mathcal{E}(\mathbf{k})} = 0. \quad (4,43)$$

При условиях (4,40) уравнение (4,43) можно решать методом последовательных приближений, тогда

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) \approx E(\mathbf{k}) + \Delta(\mathbf{k}, E(\mathbf{k})). \quad (4,44)$$

Значение $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ определяет закон дисперсии экситонов, взаимодействующих с фононами. Состояния экситонов с определенным значением \mathbf{k} при наличии взаимодействия с фононами уже не являются стационарными. Полуширина $\gamma(\mathbf{k}, \omega)$ функции распределения (4,42) при $\omega = \mathcal{E}(\mathbf{k})$ характеризует неопределенность значений энергии, а величина $\{\gamma(\mathbf{k}, \mathcal{E}(\mathbf{k}))\}^{-1}$ определяет среднее время жизни по отношению к переходу в экситонные состояния с другими значениями $\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}$.

§ 5. Температурные мацубаровские гриновские функции взаимодействующих экситонов и фононов

Как было показано в предыдущем параграфе, при температуре абсолютного нуля при вычислении причинных гриновских функций можно использовать диаграммную технику. Зная причинную гриновскую функцию, легко определить спектральную плотность и запаздывающую функцию Грина экситонов, через которую выражаются интересующие нас явления взаимодействия света с кристаллом. Однако методы диаграммной техники не допускают прямого обобщения на случай отличных от нуля температур. При отличных от нуля температурах, как показал Мацубара [17], см. также гл. III в книге [14]), удобно предварительно вычислить вспомогательные функции, зависящие не от времени, а от некоторого параметра, изменяющегося в конечном интервале, определяемом температурой системы. Эти функции получили название *температурных мацубаровских функций*.

Температурные мацубаровские функции экситонов и фононов определяются соответственно равенствами

$$\begin{aligned} \mathfrak{G}(\mathbf{k}; \tau_1 - \tau_2) &= - \langle T_\tau \{ B(\mathbf{k}, \tau_1) B^+(\mathbf{k}, \tau_2) \} \rangle, \\ \mathfrak{D}(s\mathbf{q}; \tau_1 - \tau_2) &= - \langle T_\tau \{ \varphi_{\mathbf{q}s}(\tau_1) \varphi_{\mathbf{q}s}^+(\tau_2) \} \rangle. \end{aligned} \quad (5,1)$$

В этих выражениях двойными скобками $\langle \dots \rangle$ обозначается усреднение по состояниям, определяемым матрицей плотности, заданной выражением (2,3). Операторы, входящие в определения (5,1), выражаются через операторы экситонов $B(\mathbf{k})$, $B^+(\mathbf{k})$ и операторы фононов $\varphi_{\mathbf{q}s}$ и $\varphi_{\mathbf{q}s}^+$ с помощью равенств

$$\left. \begin{aligned} B(\mathbf{k}, \tau) &= e^{i\mathcal{E}(\mathbf{k})\tau} B(\mathbf{k}) e^{-i\mathcal{E}(\mathbf{k})\tau}, \\ B^+(\mathbf{k}, \tau) &= e^{i\mathcal{E}(\mathbf{k})\tau} B^+(\mathbf{k}) e^{-i\mathcal{E}(\mathbf{k})\tau}, \\ \varphi_{\mathbf{q}s}(\tau) &= e^{i\mathcal{E}(\mathbf{q})\tau} \varphi_{\mathbf{q}s} e^{-i\mathcal{E}(\mathbf{q})\tau}, \\ \dots & \dots \dots \dots \end{aligned} \right\} \quad (5,2)$$

где

$$\mathcal{H} = H - \mu \hat{n};$$

τ — непрерывный параметр, изменяющийся в конечном интервале от $-\beta$ до нуля; оператор T_τ называется оператором упорядочения по параметру τ ; он определяется равенством

$$T_\tau \{B(\mathbf{k}, \tau_1) B^+(\mathbf{k}, \tau_2)\} = \begin{cases} B(\mathbf{k}, \tau_1) B^+(\mathbf{k}, \tau_2), & \text{если } \tau_1 > \tau_2; \\ B^+(\mathbf{k}, \tau_2) B(\mathbf{k}, \tau_1), & \text{если } \tau_2 > \tau_1. \end{cases}$$

Из определений (5,1) непосредственно следует, что температурные мацубаровские функции $\mathfrak{G}(\mathbf{k}, \tau)$ и $\mathfrak{D}(\mathbf{k}, \tau)$ являются функциями переменной $\tau = \tau_1 - \tau_2$, которая изменяется в пределах $-\beta \leq \tau \leq \beta$. Можно показать, что при отрицательных значениях τ имеют место равенства

$$\mathfrak{G}(\mathbf{k}, \tau) = \mathfrak{G}(\mathbf{k}, \tau + \beta), \quad (5,3)$$

$$\mathfrak{D}(s\mathbf{q}, \tau) = \mathfrak{D}(s\mathbf{q}, \tau + \beta). \quad (5,4)$$

Эти равенства связывают мацубаровские функции для отрицательных и положительных значений τ . Поэтому можно рассматривать только положительные значения τ .

Из определения (5,1) следует, что при $\tau > 0$ мацубаровская функция экситонов может быть преобразована к виду

$$\begin{aligned} \mathfrak{G}(\mathbf{k}, \tau) &= -\langle\langle B(\mathbf{k}, \tau) B^+(\mathbf{k}, 0) \rangle\rangle = \\ &= -\sum_{n, l, l'} \rho_0(l, n) |\langle l', n+1 | B^+(\mathbf{k}, 0) | l, n \rangle|^2 \exp \{ [E(l, n) - \\ &\quad - E(l', n+1) + \mu] \tau \} = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{(\mu-E)\tau} \times \\ &\quad \times \left\{ 2\pi \sum_{l, l', n} \rho_0(l, n) |\langle l', n+1 | B_{\mathbf{k}}^+(0) | l, n \rangle|^2 \delta [E(l', n+1) - \right. \\ &\quad \left. - E(l, n) - E] \right\} dE. \end{aligned}$$

Выражение, стоящее в фигурных скобках под интегралом в этом равенстве, совпадает с фурье-компонентой корреляционной функции (2,32) экситонов. Следовательно,

$$\mathfrak{G}(\mathbf{k}, \tau) = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{(\mu-E)\tau} G_{>}(\mathbf{k}, E) dE, \quad \tau > 0. \quad (5,5)$$

Полученное равенство связывает корреляционные функции с мацубаровскими функциями экситонов.

Удобно (см. [18', 19]) от мацубаровских функций (5,1), зависящих от переменной τ , перейти к их фурье-компонентам. Фурье-компоненты мацубаровских функций определяются, при учете равенства (5,3), рядом Фурье

$$\mathfrak{G}(\mathbf{k}, \tau) = \frac{1}{\beta} \sum_n e^{-i\omega_n \tau} \mathfrak{G}(\mathbf{k}, \omega_n), \quad (5,6)$$

где $\omega_n = 2\pi n/\beta$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \infty$;

$$\mathfrak{G}(\mathbf{k}, \omega_n) = \int_0^\beta e^{i\omega_n \tau} \mathfrak{G}(\mathbf{k}, \tau) d\tau. \quad (5,7)$$

Подставив выражение (5,5) в равенство (5,7), после интегрирования по τ при учете равенства $\exp(i\beta\omega_n) = 1$ находим спектральное представление фурье-компоненты температурной мацубаровской функции:

$$\mathfrak{G}(\mathbf{k}, \omega_n) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{[1 - e^{\beta(\mu-E)}] G_{>}(\mathbf{k}, E)}{i\omega_n + \mu - E} dE.$$

Полученное спектральное представление с помощью равенства (2,40) преобразуется к виду

$$\mathfrak{G}(\mathbf{k}, \omega_n) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{[e^{\beta(E-\mu)} - 1] G_{<}(\mathbf{k}, E) dE}{i\omega_n + \mu - E}. \quad (5,8)$$

Из выражения (5,8) при учете вещественности корреляционной функции $G_{<}$ непосредственно следует равенство

$$\mathfrak{G}(\mathbf{k}, \omega_n) = \mathfrak{G}^*(\mathbf{k}, -\omega_n).$$

Если в правой части равенства (5,8) провести формальное преобразование

$$i\omega_n + \mu \Rightarrow \omega + i\eta = k_0, \quad (5,9)$$

то при учете выражения (2,41) получаем весьма важное равенство

$$\mathfrak{G}(\mathbf{k}, \omega_n) = \{G_r(\mathbf{k}, k_0)\}_{k_0=i\omega_n+\mu}. \quad (5,10)$$

Равенство (5,10) позволяет с помощью известной, аналитической в верхней полуплоскости переменной k_0 , запаздывающей функции Грина $G_r(\mathbf{k}, k_0)$ вычислить температурную мацубаровскую функцию $\mathfrak{G}(\mathbf{k}, \omega_n)$ для всех положительных значений ω_n . Обратная задача нахождения запаздывающей функции Грина $G_r(\mathbf{k}, \omega)$ по известной для всех дискретных положительных значений ω_n

мацубаровской функции $\mathfrak{G}(\mathbf{k}, \omega_n)$ сводится к задаче аналитического продолжения этой функции с дискретного множества точек ω_n на всю верхнюю полуплоскость [18, 19]. Если известна функция $\mathfrak{G}(\mathbf{k}, \omega_n)$ для бесконечной последовательности значений ω_n ($n = 0, 1, 2, \dots, \infty$) и аналитическая в верхней полуплоскости комплексной переменной функций $F(\mathbf{k}, k_0)$ такая, что

$$\{F(\mathbf{k}, k_0)\}_{k_0=i\omega_n+\mu} = \mathfrak{G}(\mathbf{k}, \omega_n),$$

то из однозначности аналитической функции, определенной на бесконечной последовательности точек (с предельной точкой ω_∞ в области аналитичности), и равенства (5,10) следует, что всюду в верхней полуплоскости k_0 функции $F(\mathbf{k}, k_0)$ и $G_r(\mathbf{k}, k_0)$ совпадают.

Возможность преобразования мацубаровской функции в запаздывающую функцию Грина позволяет заменить при $1/\beta \neq 0$ вычисление запаздывающей функции Грина более простым вычислением мацубаровской функции. Вычисление мацубаровской функции удобно в связи с тем, что оно может выполняться с помощью диаграммной техники, путем суммирования вкладов, относящихся к последовательным приближениям теории возмущений. При вычислении различных приближений функции \mathfrak{G} по теории возмущений можно (см. [14]) применять те же самые диаграммы Фейнмана, что и при вычислении причинной функции Грина G при $1/\beta = 0$. При этом явные аналитические выражения отдельных слагаемых ряда теории возмущений, соответствующие какой-либо диаграмме, могут быть получены из выражений для причинной гриновской функции при нулевой температуре, отвечающих тем же диаграммам. Для этого надо в соответствующих выражениях причинной функции Грина при нулевой температуре заменить частоту $\omega + i\eta$ на дискретные величины $i\omega_n + \mu$, а интегралы по ω заменить на дискретные суммы по правилу

$$\frac{1}{2\pi} \int \dots d\omega \Rightarrow \frac{i}{\beta} \sum_n \dots \quad (5,11)$$

Хотя использование диаграммной техники и позволяет получать мацубаровские функции в любом приближении, практическое их вычисление оказывается весьма сложным и часто выполняется только при значительных упрощениях. Поэтому иногда удобно находить непосредственно приближенные значения запаздывающих температурных функций Грина. В следующем параграфе мы рассмотрим предложенные Боголюбовым и Тябликовым [20] методы непосредственного приближенного вычисления температурных двухвременных запаздывающих функций Грина.

В заключение этого параграфа вычислим явный вид температурных мацубаровских функций экситонов и фононов.

Согласно определениям (5,1)–(5,3) при $\tau \geq 0$ мацубаровская функция свободных экситонов имеет вид

$$\mathfrak{G}^0(\mathbf{k}, \tau) = -\langle\langle B(\mathbf{k}, \tau) B^+(\mathbf{k}, 0) \rangle\rangle = -\langle\langle B(\mathbf{k}, 0)^+ B(\mathbf{k}, 0) \rangle\rangle e^{\tau[\mu - E(\mathbf{k})]}. \quad (5,12)$$

Если учесть, что среднее число свободных экситонов типа \mathbf{k} определяется выражением

$$\bar{n}_k = \langle\langle B^+(\mathbf{k}, 0) B(\mathbf{k}, 0) \rangle\rangle = [e^{\beta[E(\mathbf{k}) - \mu]} - 1]^{-1},$$

то

$$1 + n_k = \langle\langle B(\mathbf{k}, 0) B^+(\mathbf{k}, 0) \rangle\rangle = [1 - e^{\beta(\mu - E(\mathbf{k}))}]^{-1}, \quad (5,13)$$

и мацубаровскую функцию (5,12) можно записать в виде

$$\mathfrak{G}^0(\mathbf{k}, \tau) = -(\bar{n}_k + 1) \exp\{\tau[\mu - E(\mathbf{k})]\}.$$

Подставим это значение в равенство (5,7) и перейдем к фурье-компонентам мацубаровских функций

$$\begin{aligned} \mathfrak{G}^0(\mathbf{k}, \omega_n) &= -(\bar{n}_k + 1) \int_0^\beta \exp\{i[\omega_n - E(\mathbf{k}) + \mu]\tau\} d\tau = \\ &= \frac{(\bar{n}_k + 1) \{1 - e^{i[\omega_n - E(\mathbf{k}) + \mu]\beta}\}}{i\omega_n - E(\mathbf{k}) + \mu}. \end{aligned}$$

Учтя равенство $\exp(i\beta\omega_n) = 1$ и значение (5,13), находим окончательно

$$\mathfrak{G}^0(\mathbf{k}, \omega_n) = \{i\omega_n - E(\mathbf{k}) + \mu\}^{-1}. \quad (5,14)$$

С помощью формального преобразования (5,9) фурье-компонента мацубаровской функции (5,14) свободных экситонов переходит в фурье-компоненту функции Грина (4,9).

Мацубаровские функции свободных фононов могут быть получены аналогичным образом.

Действительно, при $\tau \geq 0$

$$\mathfrak{D}^0(s\mathbf{q}, \tau) = -\langle\langle \varphi_{qs}(\tau) \varphi_{qs}^+(0) \rangle\rangle = -(1 + \bar{v}_{qs}) e^{-\tau\Omega_s(\mathbf{q})} - \bar{v}_{qs} e^{\tau\Omega_s(\mathbf{q})}, \quad (5,15)$$

где

$$\bar{v}_{qs} = \langle\langle b_{qs}^+(0) b_{qs}(0) \rangle\rangle = [e^{\beta\Omega_s(\mathbf{q})} - 1]^{-1}.$$

Переходя с помощью (5,7) к фурье-компонентам, находим

$$\mathfrak{D}^0(s\mathbf{q}, \omega_n) = -\frac{2\Omega_s(\mathbf{q})}{\omega_n^2 + \Omega_s^2(\mathbf{q})}. \quad (5,16)$$

Применим, наконец, указанное выше правило формального перехода (5,11) от энергетических представлений гриновских функций при нулевой температуре к мацубаровским функциям при конечных температурах. Согласно этому правилу уравнение, определяющее мацубаровскую функцию при отличной от нуля температуре, получается из уравнения (4,35) для функций Грина экситонов при нулевой температуре, если в этом уравнении заменить $\mathbf{k} \equiv (\mathbf{k}; \omega + i\eta)$ на $\mathbf{k} \equiv (\mathbf{k}; i\omega_n + \mu)$. Таким образом, получаем

$$\mathfrak{G}(\mathbf{k}, \omega_n) = \{i\omega_n + \mu - E(\mathbf{k}) - \Xi(\mathbf{k}, \omega_n)\}^{-1}, \quad (5,17)$$

где $\Xi(\mathbf{k}, \omega_n)$ — массовый оператор для экситонной мацубаровской функции. Вычислим его во втором приближении теории возмущений. Для этого в выражении (4,32), определяющем во втором приближении массовый оператор экситонов при нулевой температуре, проведем преобразование, обратное преобразованию (5,9). При этом гриновские функции свободных экситонов и фононов перейдут в мацубаровские функции свободных экситонов и фононов. Далее, с помощью преобразования (5,11) заменим интегрирование по ω на суммирование по всем значениям $\omega_n = 2\pi n/\beta$. Таким образом, получим

$$\Xi^{(2)}(\mathbf{k}, \omega_n) = \frac{1}{N} \sum_{s, \mathbf{q}} |F_s(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{q})|^2 \sum_{m \geq -\infty}^{\infty} \varphi(\omega_m), \quad (5,18)$$

где

$$\varphi(\omega_m) \equiv -\frac{1}{\beta} \mathfrak{G}^0(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \omega_n - \omega_m) \mathfrak{D}^0(s\mathbf{q}, \omega_m).$$

Подставляя явный вид мацубаровских функций (5,14) и (5,16), имеем

$$\varphi(\omega_m) = \frac{2i\Omega_s(\mathbf{q})}{\beta [\omega_m - \omega_n - i(E(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - \mu)] [\omega_m^2 + \Omega_s^2(\mathbf{q})]}. \quad (5,19)$$

Суммирование функций (5,19) в равенстве (5,18) можно выполнить, используя следующую теорему функций комплексного переменного. Если функция $\varphi(z)$ комплексной переменной z имеет конечное число простых полюсов при значениях $z = a_j$ ($j = 1, 2, \dots, l$), не равных $2\pi m/\beta$ ($m = 0, \pm 1, \dots$) и $\lim_{|z| \rightarrow \infty} |\varphi(z)| \rightarrow 0$

при $|z| \rightarrow \infty$, то имеет место равенство

$$\sum_{m \geq -\infty}^{\infty} \varphi(\omega_m) = -i\beta \sum_{j=1}^l \left\{ \text{Res} \left(\frac{\varphi(z)}{e^{i\beta z} - 1} \right) \right\}_{z=a_j}, \quad (5,20)$$

где символ $\text{Res} F(z)$ обозначает вычет функции $F(z)$. Функция

$$\varphi(z) = \frac{2i\Omega_s(\mathbf{q})}{\beta \{z - \omega_n - i[E(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - \mu]\} [z^2 + \Omega_s^2(\mathbf{q})]} \quad (5,21)$$

удовлетворяет поставленным выше условиям. Она имеет три простых полюса при значениях z , равных соответственно

$$a_1 = \omega_n + i[E(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - \mu], \quad a_2 = i\Omega_s(\mathbf{q}), \quad a_3 = -i\Omega_s(\mathbf{q}). \quad (5,22)$$

Учитывая равенство $\exp(i\beta\omega_n) = 1$ и определения (5,13), (5,15), находим

$$\left. \begin{aligned} [\exp(i\beta a_1) - 1]^{-1} &= -(1 + \bar{n}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}); & [\exp(i\beta a_2) - 1]^{-1} &= \bar{v}_{\mathbf{q}s}; \\ [\exp(i\beta a_3) - 1]^{-1} &= -(1 + \bar{v}_{\mathbf{q}s}). \end{aligned} \right\} \quad (5,23)$$

Применяя, далее, к функции (5,21) равенство (5,20), получаем при учете значений (5,23)

$$\sum_{m \geq -\infty}^{\infty} \varphi(\omega_m) = \frac{1 + \bar{n}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + \bar{v}_{\mathbf{q}s}}{i\omega_n - E(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - \Omega_s(\mathbf{q}) + \mu} + \frac{\bar{v}_{\mathbf{q}s} - \bar{n}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}}{i\omega_n - E(\mathbf{k} - \mathbf{q}) + \Omega_s(\mathbf{q}) + \mu}.$$

Подставляя это значение в равенство (5,18), находим окончательное выражение массового оператора мацубаровской функции Грина во втором порядке теории возмущений

$$\begin{aligned} \Xi^{(2)}(\mathbf{k}, \omega_n) &= \frac{1}{N} \sum_{s, \mathbf{q}} |F_s(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{q})|^2 \times \\ &\times \left\{ \frac{1 + \bar{n}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + \bar{v}_{\mathbf{q}s}}{i\omega_n + \mu - E(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - \Omega_s(\mathbf{q})} + \frac{\bar{v}_{\mathbf{q}s} - \bar{n}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}}{i\omega_n + \mu - E(\mathbf{k} - \mathbf{q}) + \Omega_s(\mathbf{q})} \right\}. \quad (5,24) \end{aligned}$$

Применяя к (5,17) и (5,24) формальное преобразование (5,9), мы превратим температурную мацубаровскую функцию и ее массовый оператор в функцию Грина экситонов, взаимодействующих с фононами при конечной температуре, и найдем соответствующий ей массовый оператор экситонов (во втором приближении теории возмущений). Именно,

$$G_r(\mathbf{k}, \omega) = \{\omega - E(\mathbf{k}) - M^{(2)}(\mathbf{k}, \omega) + i\eta\}^{-1}, \quad (5,25)$$

где

$$A^{(2)}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{s, \mathbf{q}} |F_s(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{q})|^2 \times \\ \times \left\{ \frac{1 + \bar{n}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + \bar{v}_{\mathbf{q}s}}{\omega - E(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - \Omega_s(\mathbf{q}) + i\eta} + \frac{\bar{v}_{\mathbf{q}s} - \bar{n}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}}{\omega - E(\mathbf{k} - \mathbf{q}) + \Omega_s(\mathbf{q}) + i\eta} \right\}. \quad (5,26)$$

Функция (5,25) аналитична в верхней полуплоскости комплексного переменного $k_0 = \omega + i\eta$ (при $\eta \geq 0$), поэтому она является запаздывающей функцией Грина экситонов. При температуре абсолютного нуля

$$\bar{n}_{\mathbf{k}} = \bar{v}_{\mathbf{q}s} = 0$$

и выражение (5,26) совпадает с найденным ранее массовым оператором (4,32).

§ 6. Запаздывающие двухвременные гриновские функции экситонов при конечных температурах

В § 4 отмечалось, что при абсолютном нуле вычисление причинных функций Грина можно проводить с помощью использования графических методов теории поля. Это преимущество причинных функций Грина теряется при переходе к конечным температурам.

Поэтому при конечных температурах удобно пользоваться не причинными функциями Грина, а запаздывающими (или опережающими) гриновскими функциями, допускающими аналитическое продолжение в комплексную плоскость. Как показали Боголюбов и Тябликов [20], запаздывающие функции Грина удовлетворяют бесконечной системе зацепляющихся уравнений. Исследование такой бесконечной системы уравнений сводится к приближенному обрыву такой системы на некотором члене и последующему решению конечной системы уравнений.

Ниже мы применим метод Боголюбова — Тябликова к исследованию системы, описываемой оператором Гамильтона

$$H = \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) B^+(\mathbf{k}) B(\mathbf{k}) + \sum_{s, \mathbf{q}} \Omega_s(\mathbf{q}) b_{\mathbf{q}s}^+ b_{\mathbf{q}s} + \\ + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{s, \mathbf{q}, \mathbf{k}} F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q}) B^+(\mathbf{k} + \mathbf{q}) B(\mathbf{k}) \varphi_{\mathbf{q}s}, \quad (6,1)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \varphi_{\mathbf{q}s} &= \varphi_{-\mathbf{q},s}^+ = b_{\mathbf{q}s} + b_{-\mathbf{q},s}^+, \\ F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q}) &= F_s^+(\mathbf{k} + \mathbf{q}, -\mathbf{q}), \quad \Omega_s(\mathbf{q}) = \Omega_s(-\mathbf{q}). \end{aligned} \right\} \quad (6,2)$$

В системе, описываемой оператором (6,1), сохраняется число экситонов. Таким образом, оператор (6,1) характеризует состояния в течение времени, не превышающего время жизни экситонов по отношению к их полному превращению в фотоны или фононы. Предполагается также, что за это время устанавливается статистическое распределение экситонов по подуровням первой экситонной зоны.

В гайзенберговском представлении изменение во времени любого оператора F определяется уравнением ($\hbar = 1$)

$$i \frac{dF}{dt} = [F, H].$$

Поэтому для системы, описываемой оператором (6,1), операторы экситонов и фононов удовлетворяют уравнениям

$$\left. \begin{aligned} i \frac{dB(\mathbf{k})}{dt} &= E(\mathbf{k}) B(\mathbf{k}) + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{s, \mathbf{q}} F_s^+(\mathbf{k}, \mathbf{q}) B(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \varphi_{\mathbf{q}s}^+, \\ i \frac{db_{\mathbf{q}s}}{dt} &= \Omega_s(\mathbf{q}) b_{\mathbf{q}s} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} F_s(\mathbf{k}, -\mathbf{q}) B^+(\mathbf{k} - \mathbf{q}) B(\mathbf{k}), \\ -i \frac{db_{\mathbf{q}s}^+}{dt} &= \Omega_s(\mathbf{q}) b_{\mathbf{q}s}^+ + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q}) B^+(\mathbf{k} + \mathbf{q}) B(\mathbf{k}). \end{aligned} \right\} \quad (6,3)$$

Введем запаздывающие функции Грина экситонов и фононов

$$\left. \begin{aligned} G_r(\mathbf{k}, t) &= -i\Theta(t) \langle\langle [B(\mathbf{k}, t), B^+(\mathbf{k}, 0)] \rangle\rangle, \\ \mathcal{G}_r(s\mathbf{q}, t) &= -i\Theta(t) \langle\langle [b_{\mathbf{q}s}(t), b_{\mathbf{q}s}^+(0)] \rangle\rangle. \end{aligned} \right\} \quad (6,4)$$

Дифференцируя эти равенства по t и учитывая уравнения (6,3) и равенство $\frac{d\Theta(t)}{dt} = \delta(t)$, получим уравнения для функций Грина

$$i \frac{dG_r(\mathbf{k}, t)}{dt} = \delta(t) + E(\mathbf{k}) G_r(\mathbf{k}, t) + \\ + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{s, \mathbf{q}} F_s^+(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \{P_1(\mathbf{k} + \mathbf{q}, s\mathbf{q}; \mathbf{k}|t) + P_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, s\mathbf{q}; \mathbf{k}|t)\}, \quad (6,5)$$

$$i \frac{d\mathcal{G}_r(s\mathbf{q}, t)}{dt} = \delta(t) + \Omega_s(\mathbf{q}) \mathcal{G}_r(s\mathbf{q}, t) + \\ + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} F_s(\mathbf{k}, -\mathbf{q}) P_3(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{k}; s\mathbf{q}|t). \quad (6,6)$$

В правые части уравнений (6,5) и (6,6) входят функции Грина более высокого порядка, чем исходные функции, именно

$$\left. \begin{aligned} P_1(\mathbf{k} + \mathbf{q}, s\mathbf{q}; \mathbf{k} | t) &= -i\Theta(t) \langle\langle [B(\mathbf{k} + \mathbf{q}; t) b_{\mathbf{q}s}^+(t), B^+(\mathbf{k}; 0)] \rangle\rangle, \\ P_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, s\mathbf{q}; \mathbf{k} | t) &= -i\Theta(t) \langle\langle [B(\mathbf{k} + \mathbf{q}; t) b_{-\mathbf{q},s}(t), B^+(\mathbf{k}, 0)] \rangle\rangle, \\ P_3(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{k}; s\mathbf{q} | t) &= -i\Theta(t) \langle\langle [B^+(\mathbf{k} - \mathbf{q}; t) B(\mathbf{k}; t), b_{\mathbf{q}s}^+(0)] \rangle\rangle. \end{aligned} \right\} (6,7)$$

Дифференцируя равенства (6,7) по времени и используя уравнения движения (6,3), получим уравнения для функций (6,7).

Например,

$$\begin{aligned} i \frac{dP_1(t)}{dt} &= \delta(t) \delta_{\mathbf{q}0} \langle\langle b_{s0}^+ \rangle\rangle + [E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \Omega_s(\mathbf{q})] P_1 + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{s', \mathbf{q}'} F_{s'}^+(\mathbf{k} + \mathbf{q}; \mathbf{q}') \Phi_1(\mathbf{k}, s\mathbf{q}; s'\mathbf{q}' | t) - \\ &- \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}'} F_s(\mathbf{k}'; \mathbf{q}) \Phi_2(\mathbf{k}, s\mathbf{q}; s'\mathbf{q}' | t), \end{aligned} \quad (6,8)$$

где выражения

$$\left. \begin{aligned} \Phi_1(\mathbf{k}, s\mathbf{q}; s'\mathbf{q}' | t) &\equiv \\ &\equiv -i\Theta(t) \langle\langle [B(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{q}'; t) \varphi_{\mathbf{q}'s'}^+(t) b_{\mathbf{q}s}^+(t), B^+(\mathbf{k}, 0)] \rangle\rangle, \\ \Phi_2(\mathbf{k}, s\mathbf{q}; \mathbf{k}' | t) &\equiv \\ &\equiv -i\Theta(t) \langle\langle [B(\mathbf{k} + \mathbf{q}; t) B^+(\mathbf{k}' + \mathbf{q}; t) B(\mathbf{k}', t), B^+(\mathbf{k}, 0)] \rangle\rangle \end{aligned} \right\} (6,9)$$

являются новыми, более сложными функциями Грина.

Дифференцируя функции Грина (6,9) по времени, получим новую систему уравнений, в которых гриновские функции Φ_i будут выражаться через гриновские функции еще более высокого порядка. Таким образом можно получить бесконечную систему уравнений, определяющих исходные функции Грина (6,4).

В уравнение (6,5) функция Грина $P_1(t)$ входит под знаком суммы по \mathbf{q} с множителем $\frac{1}{\sqrt{N}}$, поэтому при $N \rightarrow \infty$ можно с асимптотической точностью пренебречь первым слагаемым в правой части уравнения (6,8).

Если желают оборвать бесконечную цепочку уравнений на функциях Грина (6,7), можно в равенствах (6,9) заменить средние значения произведений операторов на произведение средних

значений, т. е. положить

$$\langle\langle [B(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{q}'; t) \varphi_{\mathbf{q}'s'}^+(t) b_{\mathbf{q}s}^+(t), B(\mathbf{k}, 0)] \rangle\rangle \approx \langle\langle \varphi_{\mathbf{q}'s'}^+(t) b_{\mathbf{q}s}^+(t) \rangle\rangle \langle\langle [B(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{q}'; t), B^+(\mathbf{k}, 0)] \rangle\rangle, \quad (6,10a)$$

$$\langle\langle [B(\mathbf{k} + \mathbf{q}; t) B^+(\mathbf{k}' + \mathbf{q}; t) B(\mathbf{k}', t), B^+(\mathbf{k}, 0)] \rangle\rangle \approx \langle\langle B(\mathbf{k} + \mathbf{q}; t) B^+(\mathbf{k}' + \mathbf{q}; t) \rangle\rangle \langle\langle [B(\mathbf{k}', t), B^+(\mathbf{k}, 0)] \rangle\rangle. \quad (6,10б)$$

Далее имеем

$$\left. \begin{aligned} \langle\langle B(\mathbf{k} + \mathbf{q}; t) B^+(\mathbf{k}' + \mathbf{q}; t) \rangle\rangle &\approx \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} (1 + \bar{n}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}), \\ \langle\langle \varphi_{\mathbf{q}'s'}^+(t) b_{\mathbf{q}s}^+(t) \rangle\rangle &\approx \delta_{ss'} \delta_{\mathbf{q}'-\mathbf{q}} (1 + \bar{v}_{\mathbf{q}s}), \end{aligned} \right\} (6,11)$$

где $\bar{n}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ — среднее число экситонов с волновым вектором $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ в системе, $\bar{v}_{\mathbf{q}s}$ — среднее число фононов ветви s с волновым вектором \mathbf{q} .

Подставляя равенства (6,10) в выражение (6,9) и учитывая (6,11) и определения (6,4), можно преобразовать уравнение (6,8) к простому виду

$$\begin{aligned} i \frac{dP_1(t)}{dt} &= \{E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \Omega_s(\mathbf{q})\} P_1(t) + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{N}} F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \{(1 + \bar{v}_{\mathbf{q}s}) - (1 + \bar{n}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})\} G_r(\mathbf{k}, t). \end{aligned} \quad (6,12)$$

Проведя аналогичные упрощения с уравнениями для функций Грина P_2 и P_3 , находим

$$\begin{aligned} i \frac{dP_2(t)}{dt} &= \{E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \Omega_s(\mathbf{q})\} P_2(t) + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{N}} F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \{\bar{v}_s(\mathbf{q}) + (1 + \bar{n}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})\} G_r(\mathbf{k}, t), \end{aligned} \quad (6,13)$$

$$\begin{aligned} i \frac{dP_3(t)}{dt} &= \{E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} - \mathbf{q})\} P_3(t) + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{N}} F_s(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{q}) \{\bar{n}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \bar{n}_{\mathbf{k}}\} \mathcal{D}_r(s\mathbf{q}, t). \end{aligned} \quad (6,14)$$

Если желательно получить более высокую точность, то следует упрощать не функции Грина [типа (6,9)], содержащие произведения четырех операторов, а функции Грина более высокого порядка, которые появляются при дифференцировании по времени равенств (6,9) и аналогичных им. Здесь мы ограничимся только приближением (6,10) — (6,11). Оно отражает наиболее существенные свойства системы слабо взаимодействующих экситонов и фононов.

Уравнения (6,5), (6,6), (6,12) — (6,14) образуют замкнутую систему уравнений, определяющих в использованном приближении функции Грина (6,4). Перейдем в этой системе уравнений к

энергетическому представлению. Для этого положим

$$2\pi G_r(\mathbf{k}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} G_r(\mathbf{k}, k_0) e^{-ik_0 t} dk_0,$$

$$2\pi P_1(t) = \int_{-\infty}^{\infty} P_1(k_0) \exp(-ik_0 t) dk_0,$$

$$2\pi P_2(t) = \int_{-\infty}^{\infty} P_2(k_0) \exp(-ik_0 t) dk_0,$$

$$2\pi P_3(t) = \int_{-\infty}^{\infty} P_3(q_0) \exp(-iq_0 t) dq_0,$$

$$2\pi \mathcal{F}_r(s\mathbf{q}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}_r(s\mathbf{q}, q_0) \exp(-iq_0 t) dq_0,$$

$$2\pi \delta(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ik_0 t) dk_0.$$

Подставляя эти значения в систему (6,5), (6,6), (6,12) — (6,14) и исключая функции $P_1(k_0)$, $P_2(k_0)$, $P_3(q_0)$, получаем систему уравнений для функции Грина экситонов и фононов в энергетическом представлении во втором порядке теории возмущений:

$$\{k_0 - E(\mathbf{k}) - M^{(2)}(\mathbf{k}, k_0)\} G_r^{(2)}(\mathbf{k}, k_0) = 1, \quad (6,14)$$

$$M^{(2)}(\mathbf{k}, k_0) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{s}, \mathbf{q}} |F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \times \\ \times \left\{ \frac{1 + \bar{v}_{\mathbf{q}\mathbf{s}} + \bar{n}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{k_0 - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \Omega_s(\mathbf{q})} + \frac{\bar{v}_{\mathbf{s}\mathbf{q}} - \bar{n}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{k_0 - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \Omega_s(\mathbf{q})} \right\}, \quad (6,16)$$

$$\{q_0 - \Omega_s(\mathbf{q}) - \Pi(s\mathbf{q}, q_0)\} \mathcal{F}_r(s\mathbf{q}, q_0) = 1, \quad (6,17)$$

$$\Pi(s, \mathbf{q}; q_0) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} |F_s(\mathbf{k}, -\mathbf{q})|^2 \frac{\bar{n}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \bar{n}_{\mathbf{k}}}{q_0 - E(\mathbf{k}) + E(\mathbf{k} - \mathbf{q})}. \quad (6,18)$$

Выражения (6,15) и (6,16) совпадают с найденными ранее с помощью температурных мацубаровских функций выражениями (5,25) и (5,26). В этом легко убедиться, если в сумме равенства (5,26) заменить \mathbf{q} на $-\mathbf{q}$ и использовать равенства (6,2).

Входящие в уравнения (6,15) и (6,17) выражения $M(\mathbf{k}, k_0)$ и $\Pi(s, \mathbf{q}; q_0)$ называются соответственно *массовым оператором экситонов* и *поляризационным оператором фононов*. Эти операторы учитывают взаимодействие экситонов с фононами. При отсутствии взаимодействия экситонов с фононами ($F_s = 0$) оба оператора

$M(\mathbf{k})$ и $\Pi(\mathbf{q})$ равны нулю и функции Грина $G_r(\mathbf{k})$ и $\mathcal{F}_r(s, \mathbf{q})$ переходят в функции Грина свободных экситонов и фононов. При учете взаимодействия функции Грина отличаются от функций Грина свободных частиц в основном при значениях \mathbf{k}, k_0 и \mathbf{q}, q_0 , удовлетворяющих соответственно неравенствам

$$|k_0 - E(\mathbf{k})| \lesssim |M(\mathbf{k}, k_0)|, \quad |q_0 - \Omega_s(\mathbf{q})| \lesssim |\Pi(s, \mathbf{q}; q_0)|. \quad (6,19)$$

Положим в равенствах (6,16) и (6,18)

$$k_0 = q_0 = \omega + i\eta, \quad \eta \rightarrow 0,$$

где ω — вещественная частота. Тогда, используя символическое тождество (2,43), можно преобразовать выражения (6,16) и (6,18) к виду

$$M^{(2)}(\mathbf{k}, k_0) = \Delta^{(2)}(\mathbf{k}, \omega) - \frac{i}{2} \gamma^{(2)}(\mathbf{k}, \omega), \quad (6,20)$$

$$\Pi^{(2)}(s, \mathbf{q}, q_0) = \Delta^{(2)}(s, \mathbf{q}; \omega) - \frac{i}{2} \gamma^{(2)}(s, \mathbf{q}; \omega), \quad (6,21)$$

где вещественные функции Δ и γ соответственно равны

$$\Delta(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\mathcal{P}}{N} \sum_{\mathbf{s}, \mathbf{q}} |F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \left\{ \frac{1 + \bar{v}_{\mathbf{s}\mathbf{q}} + \bar{n}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\omega - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \Omega_s(\mathbf{q})} + \frac{\bar{v}_{\mathbf{q}\mathbf{s}} - \bar{n}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\omega - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \Omega_s(\mathbf{q})} \right\}, \quad (6,22)$$

$$\gamma(\mathbf{k}, \omega) = \frac{2\pi}{N} \sum_{\mathbf{s}, \mathbf{q}} |F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \left\{ (\bar{v}_{\mathbf{q}\mathbf{s}} - \bar{n}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \delta[\omega - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \Omega_s(\mathbf{q})] + (1 + \bar{v}_{\mathbf{q}\mathbf{s}} + \bar{n}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \delta[\omega - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \Omega_s(\mathbf{q})] \right\}, \quad (6,23)$$

$$\Delta(s, \mathbf{q}; \omega) = \frac{\mathcal{P}}{N} \sum_{\mathbf{k}} |F_s(\mathbf{k}, -\mathbf{q})|^2 \frac{\bar{n}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \bar{n}_{\mathbf{k}}}{\omega - E(\mathbf{k}) + E(\mathbf{k} - \mathbf{q})}, \quad (6,24)$$

$$\gamma(s, \mathbf{q}; \omega) = \frac{2\pi}{N} \sum_{\mathbf{k}} |F_s(\mathbf{k}, -\mathbf{q})|^2 (\bar{n}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \bar{n}_{\mathbf{k}}) \delta[\omega - E(\mathbf{k}) + E(\mathbf{k} - \mathbf{q})] \quad (6,25)$$

Для получения замкнутой системы уравнений надо добавить к уравнениям (6,22) — (6,25) уравнения, определяющие средние значения чисел экситонов и фононов в системе. По определению

$$\bar{n}_{\mathbf{k}} = \{G_{<}(\mathbf{k}, t)\}_{t=0}, \quad \bar{v}_{\mathbf{q}\mathbf{s}} = \{\mathcal{F}_{<}(s, \mathbf{q}; t)\}_{t=0}, \quad (6,26)$$

где $G_{<}(\mathbf{k}, t)$ и $\mathcal{F}_{<}(s, \mathbf{q}; t)$ — корреляционные функции, определяемые равенствами

$$G_{<}(\mathbf{k}, t) = \langle\langle B^+(\mathbf{k}, t) B(\mathbf{k}, 0) \rangle\rangle; \quad \mathcal{F}_{<}(s, \mathbf{q}; t) = \langle\langle b_{\mathbf{q}\mathbf{s}}^+(t) b_{\mathbf{q}\mathbf{s}}(0) \rangle\rangle. \quad (6,27)$$

Фурье-образы корреляционных функций (6,27) связаны с мнимыми частями запаздывающих функций Грина простыми соотношениями

$$\left. \begin{aligned} \{\exp[(\omega - \mu)\beta] - 1\} G_{<}(\mathbf{k}, \omega) &= -2 \operatorname{Im} G_r(\mathbf{k}, \omega), \\ \{\exp(\omega\beta) - 1\} \mathcal{D}_{<}(s, \mathbf{q}; \omega) &= -2 \operatorname{Im} \mathcal{D}_r(s, \mathbf{q}; \omega). \end{aligned} \right\} \quad (6,28)$$

При учете равенств (6,16) и (6,18) из уравнений (6,15) и (6,17) следуют выражения запаздывающих функций Грина

$$G_r(\mathbf{k}, \omega) = \left\{ \omega - E(\mathbf{k}) - \Delta(\mathbf{k}, \omega) + \frac{i}{2} \gamma(\mathbf{k}, \omega) \right\}^{-1}, \quad (6,29)$$

$$\mathcal{D}_r(s, \mathbf{q}; \omega) = \left\{ \omega - \Omega_s(\mathbf{q}) - \Delta(s, \mathbf{q}; \omega) + \frac{i}{2} \gamma(s, \mathbf{q}; \omega) \right\}^{-1}. \quad (6,30)$$

Из уравнений (6,28) — (6,30) находим явные выражения фурье-образов корреляционных функций

$$G_{<}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\gamma(\mathbf{k}, \omega) \{\exp[(\omega - \mu)\beta] - 1\}^{-1}}{[\omega - E(\mathbf{k}) - \Delta(\mathbf{k}, \omega)]^2 + \frac{1}{4} \gamma^2(\mathbf{k}, \omega)},$$

$$\mathcal{D}_{<}(s, \mathbf{q}; \omega) = \frac{\gamma(s, \mathbf{q}; \omega) \{\exp(\omega\beta) - 1\}^{-1}}{[\omega - \Omega_s(\mathbf{q}) - \Delta(s, \mathbf{q}; \omega)]^2 + \frac{1}{4} \gamma^2(s, \mathbf{q}; \omega)}.$$

Подставляя эти значения в равенства

$$2\pi G_{<}(\mathbf{k}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} G_{<}(\mathbf{k}, \omega) \exp(-i\omega t) d\omega,$$

$$2\pi \mathcal{D}_{<}(s, \mathbf{q}; t) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{D}_{<}(s, \mathbf{q}; \omega) \exp(-i\omega t) d\omega,$$

можно с помощью (6,26) записать окончательные выражения для функций распределения, т. е. средних значений чисел экситонов и фононов:

$$\bar{n}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\gamma(\mathbf{k}, \omega) \{\exp[(\omega - \mu)\beta] - 1\}^{-1} d\omega}{[\omega - E(\mathbf{k}) - \Delta(\mathbf{k}, \omega)]^2 + \frac{1}{4} \gamma^2(\mathbf{k}, \omega)}, \quad (6,31)$$

$$\bar{v}_{\mathbf{q}s} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\gamma(s, \mathbf{q}; \omega) \{\exp(\omega\beta) - 1\}^{-1} d\omega}{[\omega - \Omega_s(\mathbf{q}) - \Delta(s, \mathbf{q}; \omega)]^2 + \frac{1}{4} \gamma^2(s, \mathbf{q}; \omega)}. \quad (6,32)$$

Если к шести уравнениям (6,22) — (6,25), (6,31) и (6,32) добавить равенство

$$n_{\text{ex}} = \sum_{\mathbf{k}} \bar{n}_{\mathbf{k}}, \quad (6,33)$$

определяющее число экситонов в системе, то получим систему уравнений относительно неизвестных величин:

$$\Delta(\mathbf{k}, \omega), \gamma(\mathbf{k}, \omega), \Delta(s, \mathbf{q}; \omega), \gamma(s, \mathbf{q}; \omega), \bar{n}_{\mathbf{k}}, \bar{v}_{\mathbf{q}s}, \mu.$$

При заданной температуре и заданном числе экситонов величины

$$\Delta(\mathbf{k}, \omega), \gamma(\mathbf{k}, \omega), \Delta(s, \mathbf{q}; \omega) \text{ и } \gamma(s, \mathbf{q}; \omega)$$

определяют гриновские функции экситонов (6,29) и фононов (6,30). При этом предполагается, что законы дисперсии $E(\mathbf{k})$ и $\Omega_s(\mathbf{q})$ для свободных экситонов и фононов нам известны.

Исследование взаимодействия экситонов с фононами значительно упрощается для состояний, содержащих малое число экситонов. При малой плотности экситонов

$$\bar{n}_{\mathbf{k}} \ll 1, \quad (6,34)$$

поэтому согласно (6,24) и (6,25)

$$\Delta(s, \mathbf{q}; \omega) \approx \gamma(s, \mathbf{q}; \omega) \approx 0, \quad (6,35)$$

и фононная функция Грина (6,30) совпадает с функцией Грина свободных фононов. При условии (6,34) из (6,32) следует функция распределения фононов, подчиняющихся статистике Бозе:

$$\bar{v}_{\mathbf{q}s} = \{\exp[\beta\Omega_s(\mathbf{q})] - 1\}^{-1}. \quad (6,36)$$

При условии (6,34) выражения (6,22), (6,23) упрощаются и преобразуются к виду

$$\Delta(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\mathcal{P}}{N} \sum_{s, \mathbf{q}} |F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \left\{ \frac{1 + \bar{v}_{\mathbf{q}s}}{\omega - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \Omega_s(\mathbf{q})} + \frac{\bar{v}_{s\mathbf{q}}}{\omega - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \Omega_s(\mathbf{q})} \right\}, \quad (6,37)$$

$$\gamma(\mathbf{k}, \omega) = \frac{2\pi}{N} \sum_{s, \mathbf{q}} |F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \{ (1 + \bar{v}_{\mathbf{q}s}) \delta[\omega - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \Omega_s(\mathbf{q})] + \bar{v}_{\mathbf{q}s} \delta[\omega - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \Omega_s(\mathbf{q})] \}. \quad (6,38)$$

Если бесконечную систему уравнений, определяющих функцию Грина, оборвать при вычислении временных производных функции (6,9), то получим энергетическое представление функции Грина и массовый оператор в четвертом приближении теории возмущений. Например, при малых плотностях экситонов (когда $\bar{n}_{\mathbf{k}} \ll 1$) функция Грина четвертого порядка определяется выражением

$$G^{(4)}(\mathbf{k}, k_0) = \{k_0 - E(\mathbf{k}) - M^{(4)}(\mathbf{k}, k_0)\}^{-1}, \quad (6,39)$$

где $k_0 = \omega + i\eta$, $\eta \rightarrow +0$;

$$M^{(4)}(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{s, \mathbf{q}} |F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \times \left\{ \frac{1 + \bar{v}_{qs}}{\omega - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \Omega_s(\mathbf{q}) - M^{(2)}[\mathbf{k} + \mathbf{q}, \omega - \Omega_s(\mathbf{q})]} + \frac{\bar{v}_{qs}}{\omega - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \Omega_s(\mathbf{q}) - M^{(2)}[\mathbf{k} + \mathbf{q}, \omega + \Omega_s(\mathbf{q})]} \right\} \quad (6,40)$$

— массовый оператор экситонов в четвертом приближении. При этом $M^{(2)}(\mathbf{k}, \omega)$ — массовый оператор во втором приближении теории возмущений. Подставляя в (6,40) вместо $M^{(2)}(\mathbf{k}, \omega)$ значение $M^{(1)}(\mathbf{k}, \omega)$, можно определить массовый оператор в шестом приближении теории возмущений, и т. д. Таким образом можно получить приближенное интегральное уравнение, определяющее массовый оператор экситонов ($\bar{n}_k \ll 1$) без учета изменения функций $F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ в более высоких приближениях:

$$M(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{s, \mathbf{q}} |F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \times \left\{ \frac{1 + \bar{v}_{qs}}{\omega - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \Omega_s(\mathbf{q}) - M[\mathbf{k} + \mathbf{q}, \omega - \Omega_s(\mathbf{q})]} + \frac{\bar{v}_{qs}}{\omega - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \Omega_s(\mathbf{q}) - M(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \omega + \Omega_s(\mathbf{q}))} \right\}. \quad (6,41)$$

§ 7. Диэлектрическая проницаемость простейших молекулярных кристаллов при учете запаздывания взаимодействий

При вычислении в гл. II и III электронных возбуждений в молекулярных кристаллах с закрепленными в узлах решетки молекулами мы учитывали только кулоновское взаимодействие между электрическими зарядами кристалла. Такое же приближение используется при вычислении электронных возбуждений атомов и молекул. Как мы видели, электронные возбуждения (экситоны) в молекулярных кристаллах могут охватывать большие области кристалла. В этом случае необходимо выяснить, какую роль играет запаздывание взаимодействий между электрическими зарядами кристалла.

Наиболее полно этот вопрос исследован в работе Онищука [21] на классическом примере взаимодействия осцилляторов (соответствующих дипольным переходам молекул в возбужденное состояние) с электромагнитным полем и в работе Онищука и Давы-

дова [22] при использовании квантовых уравнений и метода функций Грина. Для учета запаздывания взаимодействия между молекулами кристалла в работах [21, 22] рассматривалась модель кристалла, в которой взаимодействие между осцилляторами (или молекулами в квантовой теории) осуществляется через поле, содержащее как коротковолновые, так и длинноволновые компоненты. В более ранних работах Фано [23], Хопфилда [24], Аграновича [25, 26] и Аграновича и Конобеева [27] эффекты запаздывания в теории экситонов исследовались при учете только длинноволнового (макроскопического) поля (см. также § 5 гл. III).

В связи с тем, что кристалл является неоднородной средой, возникает вопрос об обосновании введения тензора диэлектрической проницаемости, характеризующего в уравнениях Максвелла свойства однородной среды. Этот вопрос уже обсуждался в ряде работ (см. [28], § 44; [29, 30]; [31], § 4). Мы также рассмотрим здесь этот вопрос на основе метода, использованного в работах [21, 22].

Для простоты выберем модель молекулярного кристалла, содержащего по одной молекуле в элементарной ячейке. Молекулы жестко закреплены в узлах решетки \mathbf{n} . Учтем электронные возбуждения молекул, переходы в которые из основного состояния разрешены в дипольном приближении. Эти молекулярные возбуждения будем характеризовать частотой Ω_j перехода и вектором дипольного момента перехода $\mathbf{d}_j = e_j \mathbf{d}_j$, где \mathbf{e}_j — единичный вектор. Квадрат дипольного момента связан с силой осциллятора F_j перехода, частотой перехода ω_j , зарядом e и массой m электрона соотношением

$$\mathbf{d}_j^2 = \frac{e^2 \hbar F_j}{2m\Omega_j}.$$

Если $B_j^+(\mathbf{n}, t)$ и $B_j(\mathbf{n}, t)$ — бозевские операторы (мы используем гайзенберговское представление) рождения и уничтожения электронного возбуждения j в молекуле, находящейся в узле решетки \mathbf{n} , то электронные возбуждения молекул в кристалле определяются оператором Гамильтона

$$H_M = \sum_{\mathbf{n}, j} \hbar \Omega_j B_j^+(\mathbf{n}, t) B_j(\mathbf{n}, t). \quad (7,1)$$

В том же представлении оператор дипольного электрического

¹⁾ Частота ω_j характеризует электронное возбуждение молекулы, находящейся в кристалле. Если $\Delta \epsilon_j$ — энергия возбуждения свободной молекулы, то $\hbar \Omega_j \approx \Delta \epsilon_j + D_j$, где D_j — изменение энергии взаимодействия всех молекул с данной при ее переходе в j -е возбужденное состояние.

момента перехода молекулы в f -е возбужденное состояние имеет вид

$$p_f(\mathbf{n}, t) = e_f d_f [B_f^+(\mathbf{n}, t) + B_f(\mathbf{n}, t)]. \quad (7,2)$$

Оператор Гамильтона свободного электромагнитного поля, переносящего взаимодействия между молекулами, можно написать в виде

$$H_{\gamma} = \frac{1}{8\pi} \int \{16\pi^2 c^2 \Pi^2(\mathbf{r}, t) + [\text{rot } \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)]^2\} d^3r, \quad (7,3)$$

где $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ и $\Pi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi c^2} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$ — соответственно оператор векторного потенциала и оператор сопряженного к нему импульса, удовлетворяющие перестановочному соотношению

$$[A_j(\mathbf{r}, t), \Pi_l(\mathbf{r}', t)] = i\hbar \delta_{jl} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

Здесь мы используем калибровку потенциалов, при которой скалярный потенциал равен нулю. При этом напряженности электрического \mathbf{E} и магнитного \mathbf{H} полей выражаются через векторный потенциал с помощью соотношений

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}.$$

Наконец, оператор взаимодействия электромагнитного поля с молекулами кристалла (см. § 5 гл. III) имеет вид

$$H_{M-\gamma} = -\frac{i}{c} \sum_{\mathbf{n}, f} e_f \mathbf{A}(\mathbf{n}, t) d_f \Omega_f [B_f^+(\mathbf{n}, t) - B_f(\mathbf{n}, t)] + \sum_{\mathbf{n}} \frac{e^2 S}{2mc^2} |\mathbf{A}(\mathbf{n}, t)|^2. \quad (7,4)$$

Полный оператор Гамильтона кристалла равен сумме операторов (7,1) — (7,4). Зависимость от времени операторов поля и дипольных моментов переходов в молекулах выражается через полный оператор Гамильтона соотношением $i\hbar \frac{\partial a}{\partial t} = [H, a]$.

Дважды применяя это соотношение, получаем операторные уравнения движения

$$\left[\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \text{rot rot} \right] \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{4\pi}{c} \frac{\partial \mathbf{P}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (7,5)$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \Omega_f^2 \right] p_f(\mathbf{n}, t) = -\frac{e^2}{mc} F_f \left(\mathbf{e}_f \cdot \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{n}, t)}{\partial t} \right), \quad (7,6)$$

где

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{n}, f} e_f p_f(\mathbf{n}, t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{n}) \quad (7,7)$$

— оператор удельной поляризации кристалла. Из уравнения (7,5) следует также дополнительное операторное равенство

$$\text{div} \left\{ -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + 4\pi \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \right\} = 0, \quad (7,8)$$

смысл которого сводится к тому, что далее надо рассматривать только такие состояния системы, в которых средние значения оператора левой части равенства (7,8) равны нулю.

Электромагнитное поле и поляризация возникают в кристалле под влиянием внешних воздействий. Допустим, что такое воздействие осуществляется сторонними макроскопическими токами,

$$j^{\text{CT}}(\mathbf{r}, t) = j(\mathbf{Q}, \omega) \exp\{i(\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t)\}, \quad Qa \ll 1, \quad (7,9)$$

которые включаются адиабатически в бесконечном прошлом ($t = -\infty$). Такое включение сторонних токов обеспечивается формальным включением малой положительной мнимой добавки $i\eta$ к частоте, т. е. заменой ω на $\omega + i\eta$. В окончательных формулах переходят к пределу $\eta \rightarrow +0$.

Под влиянием сторонних токов (7,9) в кристалле возникают электрические поля и поляризация, средние значения которых к моменту времени t определяются с помощью запаздывающих гриновских функций выражениями (см. [14], § 28)

$$\langle A_j(\mathbf{r}, t) \rangle = -\frac{1}{\hbar c} \int \langle\langle A_j(\mathbf{r}, t) | A_l(\mathbf{r}', t') \rangle\rangle j_l(\mathbf{r}', t') d^3r' dt', \quad (7,10)$$

$$\langle p_f(\mathbf{n}, t) \rangle = -\frac{1}{\hbar c} \int \langle\langle p_f(\mathbf{n}, t) | A_l(\mathbf{r}', t') \rangle\rangle j_l(\mathbf{r}', t') d^3r' dt', \quad (7,11)$$

где введено сокращенное обозначение

$$\langle\langle a(\mathbf{r}, t) | b(\mathbf{r}', t') \rangle\rangle \equiv -i\Theta(t-t') \langle 0 | [a(\mathbf{r}, t), b^+(\mathbf{r}', t')] | 0 \rangle$$

для запаздывающей функции Грина от бозевских операторов $a(\mathbf{r}, t)$, $b(\mathbf{r}, t)$, заданных в гайзенберговском представлении. Усреднение ведется по вакуумному состоянию системы, удовлетворяющему условию (7,8). В равенствах (7,10) и (7,11) и везде ниже предполагается суммирование по дважды встречающимся тензорным индексам.

В кристаллах бесконечных размеров функции Грина, входящие в равенства (7,10), (7,11), удовлетворяют условиям трансляционной инвариантности. Например,

$$\langle\langle A_j(\mathbf{r} + \mathbf{n}, t) | A_l(\mathbf{r}' + \mathbf{n}, t') \rangle\rangle = \langle\langle A_j(\mathbf{r}, t) | A_l(\mathbf{r}', t') \rangle\rangle. \quad (7,12)$$

С помощью уравнений движения (7,5), (7,6) находим уравнения для запаздывающих гриновских функций

$$\begin{aligned} \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \langle A_j(\mathbf{r}, t) | A_l(\mathbf{r}', t') \rangle + \text{rot}_j \text{rot} \langle \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) | A_l(\mathbf{r}', t') \rangle = \\ = 4\pi\hbar\delta_{jl}\delta(t-t')\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') + \frac{4\pi}{c} \frac{\partial}{\partial t} \langle P_j(\mathbf{r}, t) | A_l(\mathbf{r}', t') \rangle, \\ \left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \Omega_j^2 \right] \langle p_j(\mathbf{n}, t) | A_l(\mathbf{r}', t') \rangle = -\frac{e^2 F_j}{mc} \mathbf{e}_j \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{A}(\mathbf{n}, t) | A_l(\mathbf{r}', t') \rangle. \end{aligned}$$

Умножив полученные уравнения на $\mathbf{j}^{\text{cr}}(\mathbf{r}', t')$ и проведя интегрирование по переменным \mathbf{r}', t' , получим, учитывая соотношения (7,10) и (7,11), уравнения для средних полей и поляризаций

$$\left. \begin{aligned} \left\{ \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \text{rot rot} \right\} \langle \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \rangle = \\ = -4\pi\mathbf{j}^{\text{cr}}(\mathbf{r}, t) + \frac{4\pi}{c} \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \rangle, \\ \left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \Omega_j^2 \right] \langle p_j(\mathbf{n}, t) \rangle = -\frac{e^2 F_j}{mc} \mathbf{e}_j \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{A}(\mathbf{n}, t) \rangle, \end{aligned} \right\} \quad (7,13)$$

где

$$\langle \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \rangle = \sum_{\mathbf{n}, j} \mathbf{e}_j \langle p_j(\mathbf{n}, t) \rangle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{n}) \quad (7,14)$$

— средняя удельная поляризация кристалла.

Предположим, далее, что кристалл с N молекулами и поле занимают большой объем V , имеющий форму параллелепипеда с ребрами $N_i \mathbf{a}_i$ ($i = 1, 2, 3$), где \mathbf{a}_i — три базисных вектора решетки. Состояния кристалла и поля удовлетворяют условиям цикличности с большими периодами $N_i \mathbf{a}_i$. При этом

$$N = N_1 N_2 N_3; \quad V = vN,$$

где v — объем элементарной ячейки кристалла.

Сторонний ток (7,9) имеет фиксированную частоту ω , поэтому индуцированные им поля и поляризации имеют ту же частоту. Для явного разделения длинноволновых (макроскопических) и коротковолновых (микроскопических) компонент поля и поляризации удобно в уравнениях (7,13) перейти к фурье-образам с помощью соотношений

$$\left. \begin{aligned} \langle \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \rangle &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega), \\ \langle \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \rangle &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} \mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega), \end{aligned} \right\} \quad (7,15)$$

где \mathbf{k} — волновой вектор, пробегающий в бесконечном \mathbf{k} -пространстве дискретные значения

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{2\pi}{N_i} v_i \mathbf{b}_i, \quad v_i = 0, \pm 1, \dots, \infty,$$

\mathbf{b}_i — базисные векторы обратной решетки кристалла, $\mathbf{b}_j \mathbf{a}_i = \delta_{ij}$. Обращая второе равенство (7,15) и учитывая соотношение (7,14), получаем

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega) = \sum_j \mathbf{e}_j p_j(\mathbf{k}, \omega), \quad (7,16)$$

где

$$p_j(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{\mathbf{n}} \int e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{n} - \omega t)} \langle p_j(\mathbf{n}, t) \rangle dt. \quad (7,17)$$

Если

$$\mathbf{g} = 2\pi \sum_{i=1}^3 \mathbf{b}_i m_i \quad (m_i = 0, \pm 1, \dots)$$

— векторы обратной решетки (умноженные на 2π), то, учитывая равенство $\exp(i\mathbf{ng}) = 1$, получаем из (7,17) важное свойство

$$p_j(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \omega) = p_j(\mathbf{k}, \omega), \quad (7,18)$$

которое позволяет все значения $p_j(\mathbf{k}, \omega)$ свести к их значениям в первой зоне Бриллюэна в \mathbf{k} -пространстве. Обращая с учетом равенства (7,18) соотношение (7,17), находим

$$\langle p_j(\mathbf{n}, t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{n} - \omega t)} p_j(\mathbf{k}, \omega). \quad (7,19)$$

В равенстве (7,19) сумма $\sum_{\mathbf{k}}$ обозначает, в отличие от сумм $\sum_{\mathbf{k}}$ в выражениях (7,15), суммирование по N значениям \mathbf{k} , лежащим в первой зоне Бриллюэна.

Подставив выражения (7,15) и (7,19) в равенства (7,13), находим, учитывая (7,16):

$$\begin{aligned} \left[\mathbf{k}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \right] \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega) - \mathbf{k}(\mathbf{k}\mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega)) = \\ = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\mathbf{Q}, \omega) \delta_{\mathbf{k}\mathbf{Q}} - \frac{4\pi i \omega}{c} \sum_j \mathbf{e}_j p_j(\mathbf{k}, \omega), \end{aligned} \quad (7,20)$$

$$[\Omega_j^2 - \omega^2] p_j(\mathbf{k}, \omega) = \frac{i e^2 F_j \omega}{m c v} \sum_{\mathbf{g}} \mathbf{e}_j \mathbf{A}(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \omega). \quad (7,21)$$

Систему уравнений (7,20) и (7,21) можно переписать, выделяя длинноволновое поле $\mathbf{A}(\mathbf{Q}, \omega)$ и связанные с ним поля и поляризации:

$$\left(\mathbf{Q}^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\right) \mathbf{A}(\mathbf{Q}, \omega) - \mathbf{Q}(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{Q}, \omega)) + i \frac{4\pi\omega}{c} \sum_f \mathbf{e}_f p_f(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\mathbf{Q}, \omega), \quad (7,22)$$

$$(\Omega_f^2 - \omega^2) p_f(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{ie^2 F_f \omega}{m c v} \sum_{\mathbf{g}=0}^{\infty} \mathbf{e}_f \mathbf{A}(\mathbf{Q} + \mathbf{g}, \omega), \quad (7,23)$$

$$\left[(\mathbf{Q} + \mathbf{g})^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\right] \mathbf{A}(\mathbf{Q} + \mathbf{g}, \omega) - [\mathbf{g} + \mathbf{Q}]([\mathbf{Q} + \mathbf{g}] \cdot \mathbf{A}(\mathbf{Q} + \mathbf{g}, \omega)) = -i \frac{4\pi\omega}{c} \sum_f \mathbf{e}_f p_f(\mathbf{Q}, \omega). \quad (7,24)$$

В соответствии с нашей постановкой задачи длинноволновое поле $\mathbf{A}(\mathbf{Q}, \omega)$, поляризация $p_f(\mathbf{Q}, \omega)$ и коротковолновые поля $\mathbf{A}(\mathbf{Q} + \mathbf{g}, \omega)$ отсутствуют без внешнего тока. Далее из уравнения (7,24) следует, что коротковолновые поля могут порождаться только поляризацией $p_f(\mathbf{Q}, \omega)$, поэтому их можно исключить из уравнений (7,23) и (7,24), выразив через $p_f(\mathbf{Q}, \omega)$.

Введем временно для сокращения записи вектор $\mathbf{q} \equiv \mathbf{Q} + \mathbf{g}$ и представим каждое микрополе в виде суммы двух слагаемых

$$\mathbf{A}(\mathbf{q}, \omega) = \mathbf{A}^{\parallel}(\mathbf{q}, \omega) + \mathbf{A}^{\perp}(\mathbf{q}, \omega), \quad (7,25)$$

где $\mathbf{A}^{\parallel}(\mathbf{q}, \omega)$ и $\mathbf{A}^{\perp}(\mathbf{q}, \omega)$ — соответственно параллельная и перпендикулярная (по отношению к вектору \mathbf{q}) составляющие микрополя. Тогда из уравнения (7,24) находим

$$\left. \begin{aligned} \frac{\omega}{c} \mathbf{A}^{\parallel}(\mathbf{q}, \omega) &= i4\pi \sum_f \mathbf{e}_f^{\parallel}(\mathbf{q}) p_f(\mathbf{q}, \omega), \\ \left(\mathbf{q}^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\right) \mathbf{A}^{\perp}(\mathbf{q}, \omega) &= -i \frac{4\pi\omega}{c} \sum_f \mathbf{e}_f^{\perp}(\mathbf{q}) p_f(\mathbf{q}, \omega), \end{aligned} \right\} \quad (7,26)$$

где

$$\mathbf{e}_f^{\parallel}(\mathbf{q}) \equiv \frac{\mathbf{q}(\mathbf{e}_f \cdot \mathbf{q})}{\mathbf{q}^2} \quad (7,27)$$

— составляющая вектора \mathbf{e}_f , параллельная вектору \mathbf{q} ;

$$\mathbf{e}_f^{\perp}(\mathbf{q}) \equiv -\frac{[\mathbf{q} \times [\mathbf{q} \times \mathbf{e}_f]]}{\mathbf{q}^2} = \mathbf{e}_f - \mathbf{e}_f^{\parallel}(\mathbf{q}) \quad (7,28)$$

— составляющая вектора \mathbf{e}_f , перпендикулярная вектору \mathbf{q} .

Подставив значения (7,26) в равенство (7,25), найдем явное выражение микрополей через амплитуды векторов молекулярных дипольных переходов:

$$\frac{\omega}{c} \mathbf{A}(\mathbf{q}, \omega) = i4\pi \sum_f p_f(\mathbf{Q}, \omega) \frac{\mathbf{q}(\mathbf{e}_f \cdot \mathbf{q}) - \mathbf{e}_f \frac{\omega^2}{c^2}}{\mathbf{q}^2 - \left(\frac{\omega}{c}\right)^2}, \quad (7,29)$$

где $\mathbf{q} \equiv \mathbf{Q} + \mathbf{g}$, $\mathbf{g} \neq 0$.

В связи с тем, что сторонние токи адиабатически включаются в бесконечном прошлом, в знаменателе полученного выражения (и во всех последующих выражениях такого типа) надо заменить ω на $\omega + i\eta$. Такая замена формально обеспечит правильный обход полюса при интегрировании. Физический смысл этой замены сводится к требованию отсутствия микрополей при отсутствии молекулярных переходов (поляризации среды).

После подстановки (7,29) в правую часть равенства (7,23) находим уравнение

$$\{[\Omega_f^2 - \omega^2] \delta_{ff'} + \Lambda_{ff'}(\mathbf{Q}, \omega)\} p_f(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{ie^2 F_f \omega}{m v c} (\mathbf{e}_f \cdot \mathbf{A}(\mathbf{Q}, \omega)), \quad (7,30)$$

где

$$\Lambda_{ff'}(\mathbf{Q}, \omega) = \omega_p^2 F_f \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \frac{(\mathbf{e}_f \cdot \mathbf{Q} + \mathbf{g})(\mathbf{e}_{f'} \cdot \mathbf{Q} + \mathbf{g}) - \mathbf{e}_f \mathbf{e}_{f'} \frac{\omega^2}{c^2}}{(\mathbf{Q} + \mathbf{g})^2 - \frac{\omega^2}{c^2}} \quad (7,31)$$

— «силовая» матрица, характеризующая взаимодействия молекул через микрополя; $\omega_p^2 = 4\pi e^2 / m v$ — квадрат плазменной частоты.

Уравнения (7,22) и (7,30) образуют полную систему макроскопических уравнений, связывающих макроскопическое поле $\mathbf{A}(\mathbf{Q}, \omega)$ и амплитуды векторов молекулярных переходов $p_f(\mathbf{Q}, \omega)$ с порождающими макроскопическими токами. Исключая из этих уравнений $p_f(\mathbf{Q}, \omega)$, получим систему макроскопических уравнений Максвелла для кристалла, связывающих макроскопический сторонний ток (7,9) с возбуждаемым им длинноволновым (макроскопическим) полем. Такое исключение особенно просто сделать в том случае, когда можно пренебречь недиагональными матричными элементами матрицы (7,31), т. е. если пренебречь взаимным влиянием разных возбужденных состояний молекул. В этом приближении

$$\Lambda_{ff'} = \delta_{ff'} \Lambda_f,$$

и согласно уравнению (7,30) находим

$$p_f(\mathbf{Q}, \omega) = i \frac{\omega \omega_p^2 F_f}{4\pi c} \frac{e_f \Lambda(\mathbf{Q}, \omega)}{\Omega_f^2 - \omega^2 + \Lambda_f(\mathbf{Q}, \omega)}.$$

Подставив это значение в уравнение (7,22), получим

$$\left[\delta_{lj} \mathbf{Q}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{lj}(\mathbf{Q}, \omega) - Q_l Q_j \right] A_j(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{4\pi}{c} j_l(\mathbf{Q}, \omega), \quad (7,32)$$

где

$$\varepsilon_{lj}(\mathbf{Q}, \omega) = \delta_{lj} + \sum_f \frac{\omega_p^2 F_f e_{f;l} e_{f;i}}{\Omega_f^2 - \omega^2 + \Lambda_f(\mathbf{Q}, \omega)}. \quad (7,33)$$

Сравнив (7,32) с равенством (I; 4,11), мы убедимся, что тензор ε_{ij} является тензором диэлектрической проницаемости кристалла, определяющим макроскопические поля в кристалле, возникающие под влиянием сторонних макроскопических токов. При этом влияние всех микроскопических полей, участвующих во взаимодействии между молекулами, включено в «силовую матрицу» (7,33). Эффект запаздывания взаимодействий характеризуется в выражении (7,33) членами, содержащими множитель ω^2/c^2 . Естественно, что пренебрежение запаздыванием сводится к формальному переходу к пределу $\omega/c \rightarrow 0$.

Предположим теперь, что в кристалле действуют только поперечные сторонние токи, т. е.

$$\mathbf{j}(\mathbf{Q}, \omega) = \mathbf{j}^\perp(\mathbf{Q}, \omega), \quad \text{где} \quad (\mathbf{j}^\perp(\mathbf{Q}, \omega) \cdot \mathbf{Q}) = 0.$$

В этом случае согласно уравнению (7,22) продольное макроскопическое (длинноволновое) поле $\mathbf{A}^\parallel(\mathbf{Q}, \omega)$ создается только поляризацией среды, т. е.

$$\mathbf{A}^\parallel(\mathbf{Q}, \omega) = i \frac{4\pi c}{\omega} \sum_f \mathbf{e}_f^\parallel(\mathbf{Q}) p_f(\mathbf{Q}, \omega), \quad (7,34)$$

$$\left(\mathbf{Q}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \right) \mathbf{A}^\perp(\mathbf{Q}, \omega) + i \frac{4\pi \omega}{c} \sum_f \mathbf{e}_f^\perp(\mathbf{Q}) p_f(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}^\perp(\mathbf{Q}, \omega). \quad (7,35)$$

Векторы $\mathbf{e}_f^\parallel(\mathbf{Q})$ и $\mathbf{e}_f^\perp(\mathbf{Q})$ определены равенствами (7,27) и (7,28).

Выделим в правой части уравнения (7,30) продольную часть макроскопического поля. Тогда, используя равенство (7,34), можно преобразовать уравнение (7,30) к виду

$$\sum_f [(\Omega_f^2 - \omega^2) \delta_{f'f} + \Gamma_{f'f}(\mathbf{Q}, \omega)] p_{f'}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{ie^2 F_f \omega}{m v c} \mathbf{e}_f \mathbf{A}^\perp(\mathbf{Q}, \omega), \quad (7,36)$$

где новая силовая матрица определяется выражением

$$\Gamma_{f'f}(\mathbf{Q}, \omega) = \Lambda_{f'f} + \omega_p^2 F_f \frac{(\mathbf{e}_{f'} \cdot \mathbf{Q})(\mathbf{e}_f \cdot \mathbf{Q})}{Q^2}. \quad (7,37)$$

В приближении независимых возбужденных молекулярных состояний, когда

$$\Gamma_{f'f} = \Gamma_f \delta_{f'f}, \quad (7,37a)$$

из уравнения (7,36) находим

$$p_f(\mathbf{Q}, \omega) = i \frac{\omega_p^2 \omega}{4\pi c} \frac{e_f \mathbf{A}^\perp(\mathbf{Q}, \omega)}{\Omega_f^2 - \omega^2 + \Gamma_f(\mathbf{Q}, \omega)}.$$

Подставив это значение в уравнение (7,35), преобразуем его к виду

$$\left[-\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{jl}^\perp(\mathbf{Q}, \omega) + \mathbf{Q}^2 \delta_{jl} \right] A_l^\perp(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{4\pi}{c} j_j^\perp, \quad (7,38)$$

где

$$\varepsilon_{jl}^\perp(\mathbf{Q}, \omega) = \eta_{jl} + \sum_f \frac{\omega_p^2 F_f e_{f;j}^\perp(\mathbf{Q}) e_{f;l}^\perp}{\Omega_f^2 - \omega^2 + \Gamma_f(\mathbf{Q}, \omega)}, \quad (7,39)$$

при $\eta_{lm} = \delta_{lm} - s_l s_m$, $s = \mathbf{Q}/Q$.

Сравнив (7,38) с уравнением (I; 4,8), мы убедимся, что величины (7,39) следует рассматривать как компоненты поперечного тензора диэлектрической проницаемости. С помощью уравнения (7,38) тензор поперечной диэлектрической проницаемости определяет макроскопическое поле, возникающее в кристалле под влиянием стороннего макроскопического поперечного тока с заданной частотой и волновым вектором. Силовая матрица Γ_f , входящая в выражение (7,39), учитывает все взаимодействия между дипольными переходами молекул кристалла, переносимые продольным макроскопическим полем и всеми коротковолновыми полями (с учетом запаздывания).

Легко видеть, что компоненты (7,39) тензора ε^\perp определяются уравнением (7,38) с точностью до слагаемых $\gamma s_l s_m$, где γ — произвольная постоянная. Мы выбрали постоянную γ так, чтобы выполнялось соотношение

$$s_l \varepsilon_{lm}^\perp(\mathbf{Q}, \omega) = 0.$$

Понятие «поперечного» тензора диэлектрической проницаемости вводилось в работах Пекара [32], Аграновича и Гинзбурга [29].

Поперечные векторы $\mathbf{A}^\perp(\mathbf{Q}, \omega)$ и $\mathbf{j}^\perp(\mathbf{Q}, \omega)$, входящие в уравнение (7,38), лежат в плоскости, перпендикулярной волновому вектору \mathbf{Q} . Следовательно, поперечная диэлектрическая

поляризуемость (7,39) является тензором, действующим на векторы, лежащие в этой плоскости (см. § 3 гл. I).

В изложенном выше методе вычисления диэлектрической проницаемости все взаимодействие между молекулярными переходами учитывалось через поле. Такой способ приводит к появлению в матрицах $\Gamma_f(\mathbf{Q}, \omega)$ и $\Lambda_f(\mathbf{Q}, \omega)$ нефизических членов собственных энергий диполей. Для исключения этих членов удобно преобразовать матрицы Γ_f и Λ_f к суммам по узлам пространственной решетки. Для такого преобразования введем вспомогательную матрицу

$$L_f(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{\hbar}{2\Omega_f} \left\{ \Lambda_f(\mathbf{Q}, \omega) + \omega_p^2 F_f \frac{(\mathbf{Q}e_f)^2 - (\omega^2/c^2)}{Q^2 - (\omega^2/c^2)} \right\} = \frac{\hbar}{2\Omega_f} \left\{ \Gamma_f(\mathbf{Q}, \omega) + \omega_p^2 F_f \frac{\frac{\omega^2}{c^2} \left[\frac{(\mathbf{e}_f \mathbf{Q})^2}{Q^2} - 1 \right]}{Q^2 - (\omega^2/c^2)} \right\}. \quad (7,40)$$

Учитывая явный вид матрицы (7,31), мы убедимся, что матрицу $L_f(\mathbf{Q}, \omega)$ можно записать в виде

$$L_f(\mathbf{Q}, \omega) = - \left\{ \partial_f [e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} S(\mathbf{r})] \right\}_{\mathbf{r}=0}, \quad (7,41)$$

$$\left. \begin{aligned} \partial_f &\equiv d_f^2 \left[(\mathbf{e}_f \nabla)^2 + \frac{\omega^2}{c^2} \right], & S(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{g}} S_{\mathbf{g}} \exp(i\mathbf{g}\mathbf{r}), \\ S_{\mathbf{g}} &= \frac{4\pi}{v} \left[(\mathbf{g} + \mathbf{Q})^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \right]^{-1}. \end{aligned} \right\}$$

В выражении (7,41) сумма по \mathbf{g} распространена на все значения \mathbf{g} , включая и $\mathbf{g} = 0$. Если учесть, что $\exp(i\mathbf{g}\mathbf{n}) = 1$, то из равенства (7,41) следует, что функция $S(\mathbf{r})$ является периодической функцией по отношению к переменной \mathbf{r} , т. е.

$$S(\mathbf{r} + \mathbf{n}) = S(\mathbf{r}).$$

Поэтому эту функцию можно изобразить суммой по всем узлам решетки:

$$S(\mathbf{r}) \equiv \sum_{\mathbf{g}} S_{\mathbf{g}} \exp(i\mathbf{g}\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{n}). \quad (7,42)$$

Функции $v^{-1/2} \exp(i\mathbf{g}\mathbf{r})$ (v — объем элементарной ячейки) образуют полную ортонормированную систему функций:

$$\frac{1}{v} \int \exp[i(\mathbf{g} - \mathbf{g}')\mathbf{r}] d^3r = \delta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'},$$

$$\frac{1}{v} \sum_{\mathbf{g}} \exp[i\mathbf{g}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}');$$

Поэтому, учитывая равенство $e^{i\mathbf{g}\mathbf{n}} = 1$, имеем

$$S_{\mathbf{g}} = \frac{1}{v} \int_V \exp(-i\mathbf{g}\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) d^3r,$$

или

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{v}{(2\pi)^3} \int S_{\mathbf{g}} \exp(i\mathbf{g}\mathbf{r}) d^3g = \frac{\exp \left\{ -i\mathbf{Q}\mathbf{r} + i \frac{\omega}{c} |\mathbf{r}| \right\}}{|\mathbf{r}|}. \quad (7,43)$$

При вычислении интеграла (7,43) в выражении $S_{\mathbf{g}}$, определяемом равенством (7,41), ω заменено на $\omega - i\eta$. Такая замена обеспечивает правильный обход полюса.

С помощью (7,42) и (7,43) можно записать матричные элементы (7,40) в виде суммы двух слагаемых

$$L_f(\mathbf{Q}, \omega) = L_f^{(1)} + iL_f^{(2)}, \quad (7,44)$$

где

$$\left. \begin{aligned} L_f^{(1)} &= - \left\{ \partial_f \sum_{\mathbf{n}}' \frac{e^{i\mathbf{Q}\mathbf{n}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{n}|} \cos \left[\frac{\omega}{c} |\mathbf{r} - \mathbf{n}| \right] \right\}_{\mathbf{r}=0}, \\ L_f^{(2)} &= - \left\{ \partial_f \sum_{\mathbf{n}}' \frac{e^{i\mathbf{Q}\mathbf{n}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{n}|} \sin \left[\frac{\omega}{c} |\mathbf{r} - \mathbf{n}| \right] \right\}_{\mathbf{r}=0}. \end{aligned} \right\} \quad (7,45)$$

Знак штрих у сумм указывает на то, что в суммах отсутствуют слагаемые с $\mathbf{n} = 0$. Мы исключили эти слагаемые, так как они соответствуют бесконечной собственной энергии поля.

Без учета запаздывания ($\omega/c = 0$) после исключения собственной энергии получаем

$$\lim_{\frac{\omega}{c} \rightarrow 0} L_f = \lim_{\frac{\omega}{c} \rightarrow 0} \frac{\hbar \Gamma_f(\mathbf{Q}, \omega)}{2\Omega_f} = - \left\{ d_f (\mathbf{e}_f \nabla)^2 \sum_{\mathbf{n}}' \frac{e^{i\mathbf{Q}\mathbf{n}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{n}|} \right\}_{\mathbf{r}=0}. \quad (7,45)$$

Это выражение совпадает с рассмотренным в гл. II выражением (5,14) для матрицы резонансного взаимодействия, если последнее применить к случаю кристаллов с одной молекулой в элементарной ячейке ($\alpha = \beta = 1$).

При наличии запаздывания ($\omega/c \neq 0$) мнимая часть (7,44) в области частот $c\omega = |\mathbf{Q}|$ обусловлена вторыми вспомогательными слагаемыми, входящими в фигурные скобки выражения (7,40). Согласно равенствам (7,31) и (7,37) матрицы Λ_{ff} и Γ_{ff} вещественны в области частот, не равных частотам рентгеновских квантов, т. е. при $c\omega \neq |\mathbf{Q} + \mathbf{g}|$. Поэтому при вычислении матриц Λ_{ff} и Γ_{ff} в равенстве (7,44) надо сохранить только вещественную часть.

Из выражения (7,45) следует, что эффект запаздывания микрочастиц, переносящих взаимодействия между молекулами, пропорционален величине

$$\alpha = \Delta L \cdot \left(\frac{\omega a}{c}\right)^2,$$

где ΔL определяет ширину экситонной зоны. При

$$\omega / c = 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1} \quad \text{и} \quad a = 10^{-7} \text{ см}$$

величина α составляет 10^{-5} долю ширины экситонной зоны. Таким образом, влияние дискретной структуры кристалла и запаздывания на матрицу резонансного взаимодействия очень мало. В пределе длинных волн $\frac{\omega a}{c} \ll 1$ им вполне можно пренебречь.

Равенства (7,32) и (7,38) выражают полную и поперечную диэлектрическую проницаемость через макроскопические значения полей, вызываемых соответственно полным и поперечным сторонним токами. В некоторых случаях удобно выразить диэлектрические проницаемости непосредственно через функции Грина фотонов. Для вывода соответствующих соотношений преобразуем функцию Грина фотонов, входящую в выражение (7,10), с помощью равенства

$$\begin{aligned} \langle A_j(\mathbf{r}, t) | A_l(\mathbf{r}', t') \rangle &= \langle A_j(\mathbf{r}, t - t') | A_l(\mathbf{r}', 0) \rangle = \\ &= \frac{1}{2\pi V} \sum_{\mathbf{k}} \int_0^{\infty} d\omega e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega(t-t'))} \langle A_j(\mathbf{k}, \omega) | A_l(\mathbf{r}', 0) \rangle. \end{aligned} \quad (7,47)$$

Введем, далее, новую запаздывающую функцию Грина фотонов с помощью выражения

$$\mathbf{T}_{jl}(\mathbf{k}, \omega | \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \langle A_j(\mathbf{k}, \omega) | A_l(\mathbf{r}, 0) \rangle. \quad (7,48)$$

Новая функция Грина фотонов согласно (7,11) и (7,47) удовлетворяет условию трансляционной инвариантности по переменной \mathbf{r} :

$$\mathbf{T}_{jl}(\mathbf{k}, \omega | \mathbf{r}) = \mathbf{T}_{jl}(\mathbf{k}, \omega | \mathbf{r} + \mathbf{n}).$$

Из трансляционной инвариантности функции (7,48) следует, что ее можно представить суммой по векторам обратной решетки:

$$\mathbf{T}_{jl}(\mathbf{k}, \omega | \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}} \mathbf{T}_{jl}^{(\mathbf{g})}(\mathbf{k}, \omega). \quad (7,49)$$

Подставив выражения (7,47), (7,49) и (7,9) в определение среднего

поля (7,10) и учитывая фурье-преобразование (7,15), получим

$$A_j(\mathbf{Q} + \mathbf{g}, \omega) = -\frac{1}{\hbar c} \mathbf{T}_{jl}^{(\mathbf{g})}(\mathbf{Q} + \mathbf{g}, \omega) j_l(\mathbf{Q}, \omega). \quad (7,50)$$

Из равенства (7,50) следует, что макроскопическое поле $A_j(\mathbf{Q}, \omega)$ порождается макроскопическим током $j_l(\mathbf{Q}, \omega)$ только с помощью длинноволновой компоненты $\mathbf{T}_{jl}^{(0)}(\mathbf{Q}, \omega)$ гриновской функции фотонов (7,49). Подставив значение $A_j(\mathbf{Q}, \omega)$ из равенства (7,50) в уравнение (7,32), получим искомое уравнение для длинноволновой функции Грина фотонов

$$\left\{ \mathbf{Q}^2 \delta_{jl} - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{jl}(\mathbf{Q}, \omega) - Q_j Q_l \right\} \mathbf{T}_{lm}^{(0)} = -4\pi \hbar \delta_{jm}. \quad (7,51)$$

Уравнение (7,51) характеризует связь полной диэлектрической проницаемости среды с запаздывающей функцией Грина длинноволнового электромагнитного поля при калибровке с равным нулю скалярным потенциалом (кулоновская калибровка). Другим способом эта связь была получена в работе Дзялошинского и Питаевского [33].

Если определить длинноволновую гриновскую функцию фотонов для поперечного макроскопического поля соотношением

$$A_j^{\perp}(\mathbf{Q}, \omega) = -\frac{1}{\hbar c} \mathbf{T}_{jl}^{(0)\perp}(\mathbf{Q}, \omega) j_l^{\perp}(\mathbf{Q}, \omega),$$

то из уравнения (7,38) получим уравнение для поперечной длинноволновой гриновской функции фотонов:

$$\left[\mathbf{Q}^2 \delta_{jl} - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{jl}^{\perp}(\mathbf{Q}, \omega) \right] \mathbf{T}_{lm}^{(0)\perp}(\mathbf{Q}, \omega) = -4\pi \hbar \delta_{jm}. \quad (7,52)$$

При этом из уравнений (7,48) и (7,49) следует

$$\mathbf{T}_{jl}^{(0)\perp} = \frac{1}{V} \int e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} \langle A_j^{\perp}(\mathbf{Q}, \omega) | A_l^{\perp}(\mathbf{r}, 0) \rangle d^3r. \quad (7,53)$$

Согласно равенству (III; 5,4) оператор поперечного векторного потенциала выражается через операторы рождения $a_l^{\dagger}(\mathbf{Q}, t)$ и уничтожения $a_l(\mathbf{Q}, t)$ фотонов с волновым вектором \mathbf{Q} и поляризацией l с помощью соотношения

$$A_l^{\perp}(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\frac{2\pi c}{V|\mathbf{Q}|}} \gamma_l(\mathbf{Q}, t) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}}, \quad (7,54)$$

где

$$\gamma_l(\mathbf{Q}, t) = a_l(\mathbf{Q}, t) + a_l^{\dagger}(-\mathbf{Q}, t).$$

Подставив в выражение (7,53) значение

$$\langle A_j^\perp(\mathbf{Q}, \omega) | A_j^\perp(\mathbf{r}, 0) \rangle = \int e^{-i(\mathbf{Q}\mathbf{r}' - \omega t)} \langle A_j^\perp(\mathbf{r}', t) | A_j^\perp(\mathbf{r}, 0) \rangle d^3r' dt$$

и учитывая выражение (7,54), находим равенство

$$T_{jl}^{(0)\perp}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{2\pi\hbar c}{|\mathbf{Q}|} \Gamma_{jl}(\mathbf{Q}, \omega), \quad (7,55)$$

где

$$\Gamma_{jl}(\mathbf{Q}, \omega) = \int e^{i\omega t} \Gamma_{jl}(\mathbf{Q}, t) dt$$

— фурье-образ запаздывающей функции Грина поперечных фотонов, рассмотренной в § 3 гл. IV и определяемой равенством

$$\Gamma_{jl}(\mathbf{Q}, t) = \langle \gamma_j(\mathbf{Q}, t) | \gamma_l(\mathbf{Q}, 0) \rangle \equiv -i\theta(t) \langle 0 | [\gamma_j(\mathbf{Q}, t), \gamma_l^+(\mathbf{Q}, 0)] | 0 \rangle.$$

Подставив значение (7,55) в уравнение (7,52), находим уравнение

$$\left\{ \mathbf{Q}^2 \delta_{jl} - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{jl}^\perp(\mathbf{Q}, \omega) \right\} \Gamma_{lm}^{(0)}(\mathbf{Q}, \omega) = -\frac{2|\mathbf{Q}|c}{\omega^2} \delta_{jm}, \quad (7,56)$$

связывающее поперечную диэлектрическую проницаемость с запаздывающей функцией Грина фотонов. Из уравнения (7,56) следует, в согласии с рассмотренным в § 3 соотношением (3,13), что компоненты поперечного тензора диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon_{jl}^\perp(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{c^2 \mathbf{Q}^2}{\omega^2} \delta_{jl} + \frac{2|\mathbf{Q}|c}{\omega^2} \{\Gamma^0(\mathbf{Q}, \omega)\}_{jl}^{-1} \quad (7,57)$$

выражаются через компоненты обратной функции Грина поперечных фотонов. Как уже отмечалось в § 3, необходимость обращения фурье-образа запаздывающей функции Грина поперечных фотонов усложняет практическое использование равенства (7,57) при вычислении тензора поперечной диэлектрической проницаемости.

§ 8. Диэлектрическая проницаемость сложных молекулярных кристаллов при учете запаздывания

Метод учета полного запаздывающего взаимодействия между дипольными моментами квантовых переходов молекул кристалла, развитый в предыдущем параграфе, можно обобщить на случай кристаллов, содержащих несколько молекул в элементарной ячейке. Пусть в элементарной ячейке кристалла находится σ молекул, положение

которых определяется векторами

$$\mathbf{r}_{n\alpha} = \mathbf{n} + \rho_\alpha, \\ \alpha = 1, 2, \dots, \sigma,$$

где \mathbf{n} — вектор решетки. Дипольные электрические моменты квантовых переходов молекул, занимающих положение ρ_α в элементарной ячейке, будем обозначать векторами

$$\mathbf{d}_{f\alpha} = d_{f\alpha} \mathbf{e}_{f\alpha},$$

где $\mathbf{e}_{f\alpha}$ — единичные векторы, определяющие направление дипольного момента при переходе молекулы в f -е возбужденное состояние;

$$d_f^2 = \frac{\hbar e^2 F_f}{2m\Omega_f},$$

F_f — сила осциллятора внутримолекулярного перехода частоты

$$\Omega_f = \hbar^{-1} (\Delta\varepsilon_f + D_f).$$

По аналогии с вычислениями, изложенными в предыдущем параграфе, находим уравнения, связывающие фурье-компоненты амплитуд дипольных квантовых переходов в молекулах $p_{f\alpha}(\mathbf{Q}, \omega)$, векторных потенциалов $\mathbf{A}(\mathbf{Q} + \mathbf{g}, \omega)$ и стороннего макроскопического тока $\mathbf{j}(\mathbf{Q}, \omega)$ с фиксированными волновым вектором и частотой. Соответственно уравнениям (7,20) и (7,21) предыдущего параграфа теперь получим

$$\left(\hbar^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \right) \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega) - \mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega)) = \\ = 4\pi \mathbf{j}(\mathbf{Q}, \omega) \delta_{\mathbf{k}\mathbf{Q}} - i \frac{4\pi\omega}{c} \sum_j e^{-i\mathbf{k}\rho_j} \mathbf{e}_{j\alpha} p_{j\alpha}(\mathbf{k}, \omega), \quad (8,1)$$

$$(\Omega_f^2 - \omega^2) p_{f\alpha}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{i e^2 \omega F_f}{m c v} \sum_{\mathbf{g}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{g})\rho_\alpha} (\mathbf{e}_{f\alpha} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \omega)). \quad (8,2)$$

В этих уравнениях и везде ниже предполагается суммирование по дважды встречающимся тензорным индексам.

Из уравнения (8,1) [см. аналогичные преобразования при выводе уравнений (7,29)] находим

$$\frac{\omega}{c} \mathbf{A}(\mathbf{q}, \omega) = 4\pi i \sum_j e^{-i\mathbf{q}\rho_j} p_{j\beta}(\mathbf{Q}, \omega) \frac{\mathbf{q}(\mathbf{q}\mathbf{e}_{j\beta}) - \mathbf{e}_{j\beta} \frac{\omega^2}{c^2}}{q^2 - \frac{\omega^2}{c^2}}, \quad (8,3)$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{Q} + \mathbf{g}$ при $\mathbf{g} \neq 0$. После подстановки микрополей (8,3) в уравнение (8,2) получаем уравнение

$$[(\Omega_j^2 - \omega^2) \delta_{j\beta} \delta_{\alpha\beta} + \Lambda_{j\alpha; j'\beta}] p_{j'\beta}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{i e^2 \omega F_j}{m v c} e^{i \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\rho}_\alpha} (\mathbf{e}_{j\alpha} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{Q}, \omega)), \quad (8,4)$$

где силовая матрица определяется соотношением

$$\Lambda_{j\alpha; j'\beta}(\mathbf{Q}, \omega) = \omega_p^2 F_j \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \frac{(\mathbf{e}_{j\alpha} \cdot \mathbf{Q} + \mathbf{g})(\mathbf{e}_{j'\beta} \cdot \mathbf{Q} + \mathbf{g}) - e_{j\alpha} e_{j'\beta} \frac{\omega^2}{c^2}}{(\mathbf{Q} + \mathbf{g})^2 - \frac{\omega^2}{c^2}} \times \\ \times \exp\{i(\mathbf{Q} + \mathbf{g})(\boldsymbol{\rho}_\alpha - \boldsymbol{\rho}_\beta)\}. \quad (8,5)$$

Эта матрица характеризует взаимодействия (с учетом запаздывания) между дипольными моментами молекулярных переходов, передаваемые всеми коротковолновыми полями. Как и в случае кристаллов с одной молекулой в элементарной ячейке, выражение (8,5) содержит бесконечную собственную энергию диполей, соответствующих электронным переходам в молекулах. Эту бесконечную энергию легко исключить по методу, изложенному в § 7. Будем предполагать, что такое исключение выполнено.

Пренебрежем недиагональными матричными элементами силовой матрицы (8,5), относящимися к разным молекулярным переходам, т. е. положим

$$\Lambda_{j\alpha; j'\beta} = \delta_{j j'} \Lambda_{j\alpha}^j. \quad (8,6)$$

Остающаяся матрица $\Lambda_{j\alpha}^j(\mathbf{Q}, \omega)$ при фиксированных значениях f, ω, \mathbf{Q} содержит σ^2 элементов. Всегда можно найти унитарную матрицу $u(f, \mathbf{Q})$ порядка σ , которая диагонализует матрицу $\Lambda_{j\alpha}^j$. Для вычисления матричных элементов $u_{\alpha\beta}$ надо решить систему уравнений

$$\left. \begin{aligned} u_{\alpha\mu}^*(f, \mathbf{Q}) u_{\beta\mu}(f, \mathbf{Q}) &= \delta_{\alpha\beta}, \\ u_{\alpha\mu}(f, \mathbf{Q}) \Lambda_{j\alpha}^j u_{\beta\mu}^*(f, \mathbf{Q}) &= \Lambda_{\mu}(f, \omega, \mathbf{Q}). \end{aligned} \right\} \quad (8,7)$$

Предположим, что решения этой системы уравнений найдены, тогда из уравнения (8,4) получим

$$u_{\beta\mu}(f, \mathbf{Q}) p_{j\beta}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{i e^2 F_j \omega u_{\alpha\mu} (\mathbf{e}_{j\alpha} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{Q}, \omega)) e^{i \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\rho}_\alpha}}{m v c (\Omega_j^2 - \omega^2 + \Lambda_{\mu}(f, \omega, \mathbf{Q}))}. \quad (8,8)$$

С помощью равенства (8,8) уравнение (8,1) при $\mathbf{k} = \mathbf{Q}$ преобразуется

к виду

$$\left[Q^2 \delta_{ij} - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{ij}(\mathbf{Q}, \omega) - Q_i Q_j \right] A_j(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{4\pi}{c} j_i(\mathbf{Q}, \omega), \quad (8,9)$$

где

$$\varepsilon_{ij}(\mathbf{Q}, \omega) = \delta_{ij} + \sum_{f, \mu} \frac{8\pi \Omega_f d_l(\mu, f, \mathbf{Q}) d_j^*(\mu, f, \mathbf{Q})}{h v [\Omega_f^2 - \omega^2 + \Lambda_{\mu}(f, \omega, \mathbf{Q})]} \quad (8,10)$$

— компоненты тензора полной диэлектрической проницаемости,

$$\mathbf{d}(\mu, f, \mathbf{Q}) = u_{\alpha\mu}(f, \mathbf{Q}) \mathbf{e}_{f\alpha} d_{f\alpha} e^{i \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\rho}_\alpha}$$

— вектор дипольного момента перехода всех молекул, находящихся в элементарной ячейке, соответствующий μ -му решению системы уравнений (8,7).

Если в кристалле отсутствуют свободные заряды и сторонний ток поперечен, т. е.

$$\mathbf{j}(\omega, \mathbf{Q}) = \mathbf{j}^\perp(\omega, \mathbf{Q}),$$

то уравнение (8,1) при $\mathbf{k} = \mathbf{Q}$ распадается на два уравнения:

$$\mathbf{A}^\parallel(\mathbf{Q}, \omega) = i \frac{4\pi c}{\omega} \sum_j \mathbf{e}_{j\alpha}^\parallel(\mathbf{Q}) p_{j\alpha}(\mathbf{Q}, \omega) e^{-i \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\rho}_\alpha}, \quad (8,11)$$

$$\left[Q^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \right] \mathbf{A}^\perp(\mathbf{Q}, \omega) + i \frac{4\pi}{c} \sum_j \mathbf{e}_{j\alpha}^\perp(\mathbf{Q}) p_{j\alpha}(\mathbf{Q}, \omega) e^{-i \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\rho}_\alpha} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}^\perp(\mathbf{Q}, \omega), \quad (8,12)$$

где $\mathbf{e}_{j\alpha}^\parallel(\mathbf{Q})$ и $\mathbf{e}_{j\alpha}^\perp(\mathbf{Q})$ — соответственно продольная и поперечная составляющие единичного вектора $\mathbf{e}_{j\alpha}$, определяющего направление дипольного момента перехода в молекуле α в i -е возбужденное состояние.

Выделим в правой части уравнения (8,4) продольную составляющую векторного потенциала. Тогда, используя равенство (8,11), получим уравнение

$$\begin{aligned} [(\Omega_j^2 - \omega^2) \delta_{j\beta} \delta_{\alpha\beta} + \Gamma_{j\alpha; j'\beta}(\mathbf{Q}, \omega)] p_{j'\beta}(\mathbf{Q}, \omega) = \\ = i \frac{e^2 \omega F_j}{m v c} (\mathbf{e}_{j\alpha}^\perp \cdot \mathbf{A}^\perp(\mathbf{Q}, \omega)) e^{i \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\rho}_\alpha}, \end{aligned} \quad (8,13)$$

где новая силовая матрица

$$\Gamma_{j\alpha; j'\beta}(\mathbf{Q}, \omega) = \Lambda_{j\alpha; j'\beta} + \omega_p^2 F_j \frac{(\mathbf{e}_{j\alpha} \cdot \mathbf{Q})(\mathbf{e}_{j'\beta} \cdot \mathbf{Q})}{Q^2} \exp(i \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\rho}_{\alpha\beta}), \quad (8,14)$$

$$\boldsymbol{\rho}_{\alpha\beta} = \boldsymbol{\rho}_\alpha - \boldsymbol{\rho}_\beta,$$

характеризует взаимодействия между молекулами, передаваемые всеми коротковолновыми полями и продольной частью макроскопического поля. Если пренебречь запаздыванием взаимодействий, то силовая матрица (8,14) переходит в матрицу

$$\Gamma_{j\alpha; j'\beta}^{\text{кул}}(\mathbf{Q}) = \omega_p^2 F_j \sum_{\mathbf{g} \gg 0} \frac{(\mathbf{e}_{j\alpha} \cdot \mathbf{Q} + \mathbf{g})(\mathbf{e}_{j'\beta} \cdot \mathbf{Q} + \mathbf{g})}{(\mathbf{Q} + \mathbf{g})^2} \exp\{i(\mathbf{Q} + \mathbf{g}) \cdot \boldsymbol{\rho}_{\alpha\beta}\}, \quad (8,15)$$

учитывающую полное кулоновское взаимодействие между электрическими зарядами молекул кристалла.

Решение уравнения (8,13) сводится к диагонализации силовой матрицы (8,14). Здесь мы рассмотрим случай, когда оправдывается приближение независимых молекулярных возбужденных состояний, т. е. когда

$$\Gamma_{j\alpha; j'\beta} = \delta_{jj'} \Gamma_{\alpha\beta}^j(\mathbf{Q}, \omega). \quad (8,16)$$

В этом приближении для фиксированных значений f, ω, \mathbf{Q} матрица $\Gamma_{\alpha\beta}^j(\mathbf{Q}, \omega)$ приводится к диагональному виду с помощью унитарной матрицы $v_{\alpha\mu}$, компоненты которой удовлетворяют системе уравнений

$$\left. \begin{aligned} v_{\alpha\mu}^*(f, \mathbf{Q}) v_{\beta\mu}(f, \mathbf{Q}) &= \delta_{\alpha\beta}, \\ v_{\alpha\mu}(f, \mathbf{Q}) \Gamma_{\alpha\beta}^j v_{\alpha\mu}^*(f, \mathbf{Q}) &= \Gamma_{\mu}^j(f, \mu, \mathbf{Q}). \end{aligned} \right\} \quad (8,17)$$

Если решения системы уравнений (8,17) известны, то решения уравнения (8,13) при условии (8,16) имеют вид

$$v_{\beta\mu}(f, \mathbf{Q}) P_{j\beta}(\mathbf{Q}, \omega) = i \frac{2\omega \Omega_j d_j (\mathbf{d}^\perp(j, \mu, \mathbf{Q}) \cdot \mathbf{A}^\perp(\mathbf{Q}, \omega))}{\hbar c v [\Omega_j^2 - \omega^2 + \Gamma_{\mu}^j(f, \omega, \mathbf{Q})]}, \quad (8,18)$$

где

$$\mathbf{d}^\perp(f, \mu, \mathbf{Q}) = v_{\alpha\mu}(f, \mathbf{Q}) \mathbf{e}_{j\alpha}^\perp(\mathbf{Q}) d_j e^{i\mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\rho}_{\alpha\beta}}$$

— поперечный вектор дипольного момента квантового перехода в элементарной ячейке кристалла, соответствующий μ -му решению системы уравнений (8,17). Величина

$$P_{\mu}^j(\mathbf{Q}, \omega) = v_{\beta\mu}(f, \mathbf{Q}) P_{j\beta}(\mathbf{Q}, \omega)$$

согласно равенству (8,18) характеризует амплитуду дипольного момента единицы объема кристалла, возникающего под влиянием поперечного стороннего тока.

Чтобы получить поперечную диэлектрическую проницаемость кристалла, содержащего σ молекул в элементарной ячейке, достаточно подставить выражение (8,18) в уравнение (8,12). Таким

образом получаем уравнение, связывающее непосредственно поперечное электромагнитное поле в кристалле с вызывающим его макроскопическим током:

$$\left[\mathbf{Q}^2 \delta_{ij} - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{ij}^\perp(\mathbf{Q}, \omega) \right] A_j^\perp(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{4\pi}{c} j_i^\perp(\mathbf{Q}, \omega), \quad (8,19)$$

где

$$\varepsilon_{ij}^\perp(\mathbf{Q}, \omega) = \eta_{ij} + \sum_{f, \mu} \frac{8\pi \Omega_f d_f^\perp(\mu, f, \mathbf{Q}) d_j^\perp(\mu, f, \mathbf{Q})}{\hbar v [\Omega_f^2 - \omega^2 + \Gamma_{\mu}^j(f, \omega, \mathbf{Q})]} \quad (8,20)$$

— поперечная диэлектрическая проницаемость.

Как уже отмечалось выше, силовые матрицы (8,14) и (8,15) содержат бесконечную собственную энергию дипольных переходов. Рассмотрим для простоты, как выделяется собственная энергия из кулоновской матрицы (8,15). Положим

$$L_{\alpha\beta}^j(\mathbf{Q}) = \frac{\hbar}{2\Omega_j} \Gamma_{j\alpha; j\beta}^{\text{кул}}(\mathbf{Q}). \quad (8,21)$$

Тогда согласно равенству (8,15) можно написать

$$L_{\alpha\beta}^j(\mathbf{Q}) = -d_j^2 \{ (\mathbf{e}_{j\alpha} \cdot \nabla) (\mathbf{e}_{j\beta} \cdot \nabla) e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} S_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \}_{\mathbf{r}=0}, \quad (8,22)$$

где

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} S_{\alpha\beta}^{(\mathbf{g})} \cdot \exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}), \quad (8,23)$$

$$S_{\alpha\beta}^{(\mathbf{g})}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{v} \frac{\exp\{i(\mathbf{Q} + \mathbf{g}) \cdot \boldsymbol{\rho}_{\alpha\beta}\}}{(\mathbf{Q} + \mathbf{g})^2 + i\eta}, \quad \eta \rightarrow 0.$$

Учитывая периодические (с периодом решетки) свойства функции (8,23), можно (см. аналогичные преобразования в § 7) преобразовать ее к сумме по векторам решетки:

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} \frac{\exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{n})}{|\mathbf{r} - \mathbf{n} - \boldsymbol{\rho}_{\alpha\beta}|}. \quad (8,24)$$

Исключение членов собственной энергии в выражении (8,24) сводится к отбрасыванию слагаемого с $\mathbf{n} = 0$ в матричных элементах $S_{\alpha\beta}$. Так определенная матрица в точности совпадает с матрицей резонансного взаимодействия (5,15), использованной в § 5 гл. II при расчете экситонных зон в кристаллах, содержащих σ молекул в элементарной ячейке.

§ 9. Элементарные возбуждения в кристалле при полном учете запаздывания

Полюсы тензора поперечной диэлектрической проницаемости при пренебрежении эффектом запаздывания определяют, как показано в § 5 гл. I, зависимость энергии экситонов от волнового вектора. При отсутствии запаздывания [в приближении (7,37a)] согласно равенствам (7,44) и (7,40) силовая матрица, входящая в определение поперечной диэлектрической проницаемости, непосредственно выражается через матрицу (7,44) при значении $\omega = 0$,

$$\Gamma_f^{\text{кул}}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{2\Omega_f}{\hbar} L_f(\mathbf{Q}, 0).$$

Подставляя это выражение в равенство (7,39), находим, что частоты экситонов, т. е. значения ω , при которых $\epsilon^\perp(\mathbf{Q}, \omega)$ имеет полюсы, равны

$$\omega_{\text{эк}} = \sqrt{\Omega_f^2 + \frac{2\Omega_f}{\hbar} L_f(\mathbf{Q}, 0)}. \quad (9,1)$$

Следовательно, в полном соответствии с § 2 гл. II, зависимость энергии экситонов от волнового вектора выражается равенством

$$E_f(\mathbf{Q}) \approx \hbar\Omega_f + L_f(\mathbf{Q}, 0) = \Delta\epsilon + D_f + L_f(\mathbf{Q}, 0).$$

Элементарные возбуждения кристалла, содержащие электронное возбуждение и электромагнитное поле, являются решениями уравнений (7,38) без правой части. Исследуем для простоты эти уравнения для оптически изотропных кристаллов. В оптически изотропном кристалле для любого направления волнового вектора двумерный тензор $\epsilon^\perp(\mathbf{Q}, \omega)$ диагонален, т. е.

$$\epsilon_{\xi\eta}^\perp = \epsilon^\perp \delta_{\xi\eta},$$

где ξ — любое направление, перпендикулярное волновому вектору. В этом случае, при $\mathbf{j}^\perp = 0$, уравнения (7,38) сводятся к скалярному уравнению

$$\left[\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon^\perp(\mathbf{Q}, \omega) - \mathbf{Q}^2 \right] A_{\xi}^\perp(\mathbf{Q}, \omega) = 0, \quad (9,2)$$

где согласно равенству (7,39)

$$\epsilon^\perp(\mathbf{Q}, \omega) = 1 + \sum_f \frac{\omega_p^2 F_f}{\Omega_f^2 - \omega^2 + \Gamma_f(\mathbf{Q}, \omega)}. \quad (9,3)$$

Из условия нетривиальной разрешимости уравнения (9,2) при учете выражения (9,3) находим уравнение дисперсии элементарных

возбуждений:

$$\frac{c^2 \mathbf{Q}^2}{\omega^2} = 1 + \sum_f \frac{\omega_p^2 F_f}{\Omega_f^2 - \omega^2 + \Gamma_f(\mathbf{Q}, \omega)}. \quad (9,4)$$

Исключим из рассмотрения продольные экситоны, для которых запаздывание не играет роли. Для поперечных экситонов $(\mathbf{e}_f \mathbf{Q}) = 0$ и силовая матрица [в приближении (7,37a)] определяется равенством

$$\Gamma_f(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{2\Omega_f}{\hbar} L_f(\mathbf{Q}, \omega) + \frac{\omega^2 \omega_p^2 F_f}{\mathbf{Q}^2 c^2 - \omega^2}. \quad (9,5)$$

Если не учитывать запаздывание коротковолновых полей в силовой матрице, т. е. положить

$$\Gamma_f(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{2\Omega_f}{\hbar} L_f(\mathbf{Q}, 0),$$

то уравнение (9,4) в точности совпадает с уравнением (III; 5,22), с помощью которого исследовались элементарные возбуждения с учетом запаздывания только макроскопического поля — светэкситоны.

Исследуем, как изменятся элементарные возбуждения кристалла при учете запаздывания коротковолновых полей. Предположим, что значение одной из молекулярных частот Ω_f значительно отличается от других. Тогда в области частот ω , близких к этой частоте, можно выделить в сумме, входящей в уравнение (9,4), резонансное слагаемое и преобразовать уравнение к виду

$$\frac{c^2 \mathbf{Q}^2}{\omega^2} = \epsilon_0 + \frac{\omega_p^2 F_f}{\Omega_f^2 - \omega^2 + \Gamma_f(\mathbf{Q}, \omega)}. \quad (9,6)$$

Полученное уравнение определяет частоты элементарных возбуждений кристалла, представляющих суперпозицию электронного возбуждения и взаимодействующих с ним коротковолновых и макроскопических полей. Уравнение (9,6) является весьма сложным, так как искомая частота ω входит в уравнение [см. выражения (9,5) и (7,45)] и под знаками большого числа косинусов. В § 7 было показано, что с хорошим приближением можно положить

$$L_f(\mathbf{Q}, \omega) = L_f(\mathbf{Q}, 0).$$

В этом приближении при учете равенства (9,1) уравнение (9,6)

приводится к виду

$$\left(\frac{c^2 Q^2}{\omega^2} - \epsilon_0\right) \{(\omega^2 c^2 - \omega^2) [\omega_{\text{ЭК}}^2(Q) - \omega^2] + \omega^2 B\} = (Q^2 c^2 - \omega^2) B, \quad (9.7)$$

где $B = \omega_p^2 F_f$.

При $B = 0$ (отсутствует взаимодействие между экситонами и электромагнитными полями) уравнение (9,7) определяет три типа независимых элементарных возбуждений: экситоны $\omega^2 = \omega_{\text{ЭК}}^2(Q)$, макроскопические электромагнитные волны $\omega^2 = \frac{c^2 Q^2}{\epsilon_0}$ и микрополя $\omega^2 = c^2 Q^2$. При $B \neq 0$ все эти возбуждения «смешиваются» и образуют три новых типа элементарных возбуждений. Детальный анализ свойств этих элементарных возбуждений для разных кристаллов пока еще не производился.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ УЧЕТЕ КОЛЕБАНИЙ РЕШЕТКИ

§ 1. Теория ширины экситонных полос поглощения в одномерных молекулярных кристаллах

Теория поглощения света молекулярными кристаллами с учетом колебаний решетки вначале развивалась Давыдовым [1] для модели одномерного кристалла и Давыдовым, Рашбой и Лубченко [2, 3] для трехмерных кристаллов. Эти исследования имели качественный характер и не учитывали смещения частоты, обусловленного взаимодействием экситонов с фононами. Теория поглощения света экситонами Ванье с учетом колебаний решетки развивалась в работах Тоязавы [4]. Как показано в § 1 гл. IV, взаимодействие экситонов Ванье и взаимодействие экситонов Френкеля с оптическими колебаниями решетки существенно различаются, поэтому результаты работ Тоязавы нельзя непосредственно переносить на молекулярные кристаллы.

В последнее время в связи с широким использованием методов квантовой электродинамики в теории твердого тела значительно увеличилось число теоретических исследований структуры полос поглощения света в кристаллах. Наиболее часто такие исследования проводятся на одномерной модели кристалла [5, 6]. В работе Суны [6] методом функций Грина в однофононном приближении исследованы спектры поглощения и люминесценции одномерных кристаллов при учете взаимодействия экситонов с фононами. Вследствие значительного упрощения (см. ниже) оператора экситон-фононного взаимодействия Суна уже в однофононном приближении (для эйнштейновской модели колебаний решетки) получил массовый оператор гриновской функции экситонов, обращающийся в бесконечность при некоторых значениях частоты. Это, с одной стороны, не позволяет рассматривать более высокие приближения теории, с другой стороны, приводит к некоторым результатам, не имеющим физического смысла.

Ниже, используя результаты работы Давыдова и Ницовича [7], мы изложим метод вычисления диэлектрической проницаемости, коэффициентов преломления и затухания электромагнитных

волн в одномерном кристалле и их зависимость от температуры. Для простоты будем рассматривать одномерный молекулярный кристалл с постоянной решетки a , содержащий N ($\gg 1$) одинаковых анизотропных молекул — по одной в каждой элементарной ячейке. Рассмотрим экситонные состояния кристалла, при которых не происходит локальной деформации кристалла и взаимодействие сводится только к рождению и уничтожению фононов. В связи с этим предполагается, что взаимодействие экситонов с акустической ветвью колебаний решетки значительно меньше их взаимодействия с оптической ветвью колебаний. Случай «сильной связи» (см. § 1 гл. IV и [8]) требует специального рассмотрения, так как при сильной связи возникают локальные возбуждения, а не экситоны.

Для упрощения вычислений учтем только экситоны одной зоны и фононы одной оптической ветви — вращательные качания молекул. Такая модель кристалла рассматривалась нами в § 5 гл. II и § 1 гл. IV. В одномерном кристалле экситоны и фононы имеют соответственно волновые векторы \mathbf{k} и \mathbf{q} , направленные вдоль оси кристалла. Они пробегает N равноотстоящих значений в интервале $-\pi/a, \pi/a$. Если $B^+(\mathbf{k}), B(\mathbf{k}), b_q^+, b_q^-$ — операторы рождения и уничтожения экситонов и фононов, то в представлении вторичного квантования операторы энергии свободных экситонов и фононов определяются соответственно равенствами ($\hbar = 1$)

$$\left. \begin{aligned} H_{ex} &= \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) B^+(\mathbf{k}) B(\mathbf{k}), \\ H_{ph} &= \sum_{\mathbf{q}} \Omega(\mathbf{q}) b_q^+ b_q^-, \end{aligned} \right\} \quad (1,1)$$

где $\mathbf{k} \parallel \mathbf{q} \parallel \mathbf{a}$, далее согласно (II; 5,13)

$$E(\mathbf{k}) = \Delta\varepsilon + D - \frac{1}{2} L \cos \mathbf{k}\mathbf{a}, \quad L = \frac{e^2 F}{m\omega a^3} (3 \cos^2 \delta - 1) \quad (1,2)$$

— энергия экситонов. Ниже рассматривается случай экситонов с положительной эффективной массой при $\mathbf{k}\mathbf{a} \ll 1$, т. е. при $L > 0$;

$$\Omega(\mathbf{q}) = \Omega(0) \left(1 + \frac{1}{2} \xi \cos \mathbf{q}\mathbf{a} \right) \quad (1,3)$$

— энергия фононов. Оператор взаимодействия экситонов и оптических фононов в соответствии с (IV; 1,38) выбирается в виде

$$H_{ex-ph} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} F(\mathbf{k}, \mathbf{q}) B^+(\mathbf{k} + \mathbf{q}) B(\mathbf{k}) (b_q + b_{-\mathbf{q}}^+), \quad (1,4)$$

где

$$F(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = 3\gamma L \frac{\sin 2\theta}{1 - 3 \cos^2 \theta} \frac{\cos \left[\left(\mathbf{k} + \frac{1}{2} \mathbf{q} \right) \mathbf{a} \right] \cos \left(\frac{1}{2} \mathbf{q}\mathbf{a} \right)}{\sqrt{1 + \frac{1}{2} \xi \cos \mathbf{q}\mathbf{a}}}. \quad (1,5)$$

При этом γ^2 — квадрат амплитуды нулевых вращательных колебаний молекул в кристалле. Для дальнейшего удобно перейти к безразмерным переменным

$$x = \mathbf{k}\mathbf{a} \quad \text{и} \quad y = \mathbf{q}\mathbf{a}.$$

Далее все энергии выражаются в единицах энергии, равной ширине экситонной зоны. Тогда равенства (1,2), (1,3) и (1,5) принимают вид

$$\left. \begin{aligned} E(x) &= E_0 + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos x, \\ \Omega(y) &= \Omega_0 + \frac{1}{2} \xi \cos y, \end{aligned} \right\} \quad (1,6)$$

$$F(x, y) = \rho \frac{\cos \left(x + \frac{1}{2} y \right) \cos \left(\frac{1}{2} y \right)}{\sqrt{1 + \frac{1}{2} \xi \cos y}}; \quad \rho^2 = \frac{9\gamma^2 \sin(2\theta)}{(1 - 3 \cos^2 \theta)^2}. \quad (1,7)$$

В новых единицах квадрат функции экситон-фононной связи, $F^2(x, y)$, пропорционален квадрату амплитуды нулевых вращательных колебаний молекул. Эта функция обращается в нуль на границах зоны Бриллюэна ($y = \pm \pi$). В работе Суны [6] функция $F(x, y)$ выбиралась равной постоянной величине. Это значительно упрощает расчеты. Как мы увидим ниже, такой выбор функции связи приводит к неаналитическим выражениям для массового оператора экситонов уже в однофононном приближении.

Учет зависимости $F(x, y)$ от переменных x и y , даваемый выражением (1,7), устраняет эту трудность для всех значений $x + y \neq 0$. Однако при $x + y = 0$ также получаются бесконечные значения массового оператора функции Грина экситонов. Для устранения этой трудности в работе [7] вместо функции связи (1,7) рассматривалась функция

$$F_x(x + y) = \rho \Phi_x^{1/2}(x + y) \frac{\cos(x + y) + \cos y}{2 \sqrt{1 + \frac{1}{2} \xi \cos y}}, \quad (1,8)$$

где

$$\Phi_x(z) \equiv 1 - \exp\{-\alpha |\sin^2 z|\}.$$

При $\alpha \rightarrow \infty$ функция $\Phi_z(z) \rightarrow 1$ и выражение (1,8) совпадает с выражением (1,7). Расчеты проводились при значениях $\alpha = 50$. В этом случае $1 - \Phi_{50}(z) \leq 0,002$ для всех значений $z \geq 0,35$. Однако при $z = 0$ $\Phi_{50}(z) = 0$. Функция $\Phi_{50}(z)$ запрещает такие взаимодействия экситона с фононом, в результате которых образуется покоящийся экситон¹⁾, т. е. экситон с равным нулю волновым вектором, и практически не изменяет взаимодействий, при которых образуются экситоны с волновыми векторами $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q} \geq 0,1 \frac{\pi}{a^2} \mathbf{a}$.

Как было показано в § 2 гл. IV, условия прохождения света через кристалл определяются видом запаздывающей функции Грина экситонов. Вычислим запаздывающую функцию Грина экситонов, взаимодействующих с фононами при температуре T . Согласно определению (IV; 2,19) запаздывающая функция Грина экситонов равна

$$G(\mathbf{k}; t) = -i\Theta(t) \langle\langle [B(\mathbf{k}, t), B^+(\mathbf{k}, 0)] \rangle\rangle,$$

где скобки $\langle\langle \dots \rangle\rangle$ обозначают статистическое усреднение с матрицей плотности при температуре T с полным гамильтонианом

$$H = H_{\text{ex}} + H_{\text{ph}} + H_{\text{ex-ph}}.$$

Операторы $B(\mathbf{k}, t)$ заданы в гайзенберговском представлении, так что (мы используем единицы, при которых $\hbar = 1$)

$$B(\mathbf{k}, t) = e^{iHt} B(\mathbf{k}) e^{-iHt}.$$

Применяя метод вычисления запаздывающих функций Грина, изложенный в § 6 гл. IV, получим, что при малых плотностях экситонов значение функции Грина в l -м приближении в энергетическом представлении равно

$$G_l(\mathbf{k}, \omega) = [\omega - E(\mathbf{k}) - M_l(\mathbf{k}, \omega)]^{-1}, \quad (1,9)$$

где $M_l(\mathbf{k}, \omega)$ — массовый оператор экситонов, определяемый

¹⁾ Необходимость искусственного изменения функции связи для конечных состояний экситонов с нулевым вектором ($\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q} = 0$) частично обусловлена тем, что при вычислении массового оператора приходится от суммирования переходить к интегрированию по $z = \mathbf{a}\mathbf{k}'$ [см. (1,12)]. Число конечных состояний $N(z)$, приходящихся на единичный интервал энергии, в реальных системах всегда конечно. При переходе к непрерывному пределу, когда энергия экситонов изображается функцией $\varepsilon(z) = A + bz^2$, число конечных состояний

$$N(z) = \frac{dz}{d\varepsilon(z)} = \frac{1}{2bz}$$

бесконечно возрастает при $z = a(k + q) \rightarrow 0$.

(для $l = 1, 2$) с помощью последовательной системы уравнений

$$M_l(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} |F(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \left\{ \frac{1 + v_{\mathbf{q}}}{\omega - \Omega(\mathbf{q}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - M_{l-1}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \omega - \Omega(\mathbf{q}))} + \frac{v_{\mathbf{q}}}{\omega + \Omega(\mathbf{q}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - M_{l-1}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \omega + \Omega(\mathbf{q}))} \right\}, \quad (1,10)$$

где

$$v_{\mathbf{q}} = \left[\exp\left(\frac{\Omega(\mathbf{q})}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}.$$

Уравнение (1,10) можно использовать и в более высоких приближениях ($l \geq 3$), если считать, что функция связи $F(\mathbf{k}, \mathbf{q})$, т. е. вершинная часть нулевого приближения, аппроксимирует вершинную часть $F^{\text{точн}}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ в более высоких приближениях. Законность такой аппроксимации была доказана Мигдалом^[9] (с точностью до малой величины порядка $(m/M)^{1/2}$, где m — масса электрона, M — масса ядра) при исследовании взаимодействия электронов с фононами (при $T = 0$). Агранович и Конобеев^[10] также показали, что при исследовании взаимодействия экситонов с фононами в трехмерных кристаллах вершинную часть с большой точностью можно заменить функцией $F(\mathbf{k}, \mathbf{q})$. Этот результат сохраняется и для одномерных кристаллов при выборе функции связи в виде (1,8) при достаточно больших, но конечных α .

При решении уравнения (1,10) методом последовательных приближений в нулевом приближении (отсутствует взаимодействие между экситонами и фононами) надо положить $M_0 = -i\eta$, где η — малая положительная величина, определяющая правило обхода полюса гриновской функции свободных экситонов [см. (IV; 4,9)]. При нулевой температуре $v_{\mathbf{q}} = 0$ и l -е приближение при решении последовательной системы уравнений (1,10) соответствует учету процессов с участием l фононов. Ниже мы сохраним название « l -фононное приближение» и для расчетов при конечной температуре.

Массовый оператор $M_l(\mathbf{k}, \omega)$ является комплексной функцией вещественных переменных \mathbf{k} и ω . Вещественная часть массового оператора определяет изменение энергии экситона, так что

$$E_l(\mathbf{k}, \omega) = E(\mathbf{k}, \omega) + \text{Re } M_l(\mathbf{k}, \omega),$$

а мнимая часть массового оператора

$$\gamma_l(\mathbf{k}, \omega) = -\text{Im } M_l(\mathbf{k}, \omega)$$

характеризует затухание.

Обычно выполняются неравенства

$$\xi \ll \Omega_0 \ll E_0,$$

поэтому при вычислении массового оператора можно в уравнениях (1,10) пренебречь зависимостью $\Omega(\mathbf{q})$ от \mathbf{q} . Далее перейдем от суммы по \mathbf{q} к интегралу, используя соотношение

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \dots = \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi dy \dots, \quad \text{при } \mathbf{q} \parallel \mathbf{a}. \quad (1,11)$$

Тогда уравнение (1,10) после подстановки явного выражения функции (1,8) принимает вид

$$M_l^x(x, \omega) = \frac{\rho^2}{2\pi} \left\{ (1 + v_0) \int_0^\pi \frac{[\cos x + \cos z]^2 \Phi_\alpha(z) dz}{\cos z + A_l(\Omega_0, z)} + v_0 \int_0^\pi \frac{[\cos x + \cos z]^2 \Phi_\alpha(z) dz}{\cos z + A_l(-\Omega_0, z)} \right\}, \quad (1,12)$$

где

$$z = (x + y),$$

$$A_l(\Omega, z) = 2 \left\{ \omega - \Omega_0 - E_0 - \frac{1}{2} - M_{l-1}^{(x)}(z, \omega - \Omega_0) \right\}. \quad (1,13)$$

Для вычисления (1,12) в однофононном приближении ($l = 1$) надо в (1,13) положить $M_0^x = -i\eta$. Тогда

$$A_1(\Omega_0) = 2 \left(\omega - \Omega_0 - E_0 - \frac{1}{2} + i\eta \right), \quad \eta \rightarrow +0,$$

и равенство (1,12) принимает вид

$$M_1^{(x)}(x, \omega) = \frac{1}{2} \rho^2 \{ (1 + v_0) [2 \cos x - A_1(\Omega_0) + |\cos x - A_1(\Omega_0)|^2 \times I_x^{(1)}[A_1(\Omega_0)]] - v_0 [2 \cos x - A_1(-\Omega_0) + |\cos x - A_1(-\Omega_0)|^2 \times I_x^{(1)}[A_1(-\Omega_0)]] \}, \quad (1,14)$$

где

$$I_x^{(1)}[A_1(\Omega_0)] \equiv \int_0^\pi \frac{\Phi_\alpha(z) dz}{\cos z + A_1(\Omega_0)} = \begin{cases} \frac{A_1(\Omega_0) \Phi_\alpha[\arccos A_1(\Omega_0)]}{|A_1(\Omega_0)| \sqrt{A_1^2(\Omega_0) - 1}}, & \text{если } |A_1(\Omega_0)| \geq 1; \\ -i \frac{\Phi_\alpha[\arccos A_1(\Omega_0)]}{\sqrt{1 - A_1^2(\Omega_0)}}, & \text{если } |A_1(\Omega_0)| < 1. \end{cases} \quad (1,15)$$

Если рассмотреть нулевые температуры, то в приближении $F(x, y) = \rho$, использованном в работе Суны [6], в однофононном приближении массовый оператор не зависит от волнового вектора экситонов и сводится к интегралу (1,15) при $\alpha = \infty$:

$$M_1^s(\omega) = 2\rho^2 I_x^{(1)}[A_1(\Omega_0)]. \quad (1,16)$$

На рис. 27 изображены с индексом 1 как функции ω значения вещественной и мнимой частей массового оператора $M_1^s = \Delta_1^s - i\gamma_1^s$. Массовый оператор M_1^s является неаналитической функцией

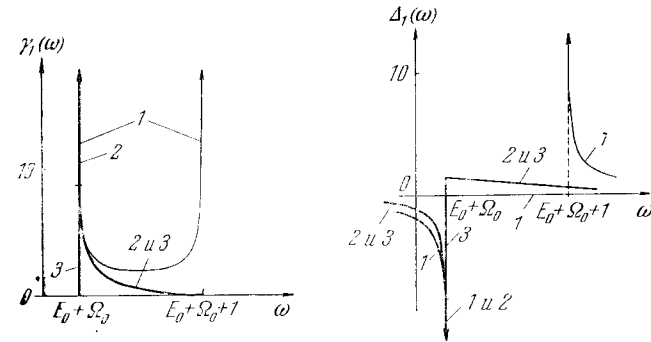


Рис. 27. Мнимая и действительная части массового оператора в однофононном приближении. Кривые 1 — расчеты Суны [6]; кривые 2 — расчеты Давыдова и Ницовича [7] при $\alpha = \infty$; кривые 3 — те же расчеты при $\alpha = 50$.

ω , так как он претерпевает разрывы в точках $|A_1(\Omega_0)| = 1$, т. е. при значениях $\omega = E_0 + \Omega_0$ и $\omega = E_0 + \Omega_0 + 1$, где E_0 — дно экситонной зоны. Этот оператор отличен от нуля и веществен вне интервала

$$E_0 + \Omega_0 \leq \omega \leq E_0 + \Omega_0 + 1. \quad (1,17)$$

Внутри интервала (1,17) массовый оператор M_1^s мнимый. Функция Грина (1,9) в однофононном приближении имеет при $\mathbf{k} = \mathbf{Q}$ полюсы на вещественной оси ω при значениях ω , определяемых уравнением

$$\omega = E(\mathbf{Q}) + \text{Re } M_1^s(\omega).$$

Если эти полюсы соответствуют значениям ω , лежащим вне интервала (1,17), то они не имеют физического смысла.

В работе [7] был вычислен массовый оператор в однофононном приближении с помощью выражения (1,14) для значений $\alpha = 50$ и $\alpha = \infty$. Вещественная $\Delta^{(\infty)}$ и мнимая $\gamma^{(\infty)}$ части массового

оператора при $\alpha = \infty$ изображены на рис. 27 кривыми 2. Вещественная Δ^{50} и мнимая γ^{50} части массового оператора при $\alpha = 50$ изображены на рис. 27 кривыми 3. Мы видим, что кривые 2 и 3 практически совпадают для всех значений ω , кроме $\omega \approx E_0 \pm \Omega_0$, где кривые 2 принимают бесконечные значения, а кривые 3 имеют конечные значения, отмеченные горизонтальными черточками.

С помощью найденных значений $M_1^{50}(\mathbf{k}, \omega)$ для температур $kT = 0,02$ и $0,035$ (в единицах ширины экситонной зоны) были

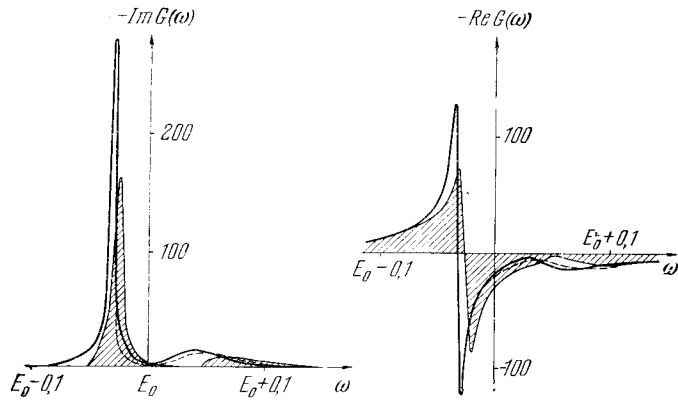


Рис. 28. Мнимая и действительная части функции Грина экситонов. Площади под кривыми первого приближения заштрихованы. Пунктирные кривые — второе приближение. Сплошные кривые — третье приближение.

вычислены массовые операторы в более высоких приближениях. Вычисление $M_2^{50}(\mathbf{k}, \omega)$ и $M_3^{50}(\mathbf{k}, \omega)$ выполнялось с помощью формулы (1,14) при замене $A_l(\Omega_0, z)$ на $A_l(\Omega_0, 0)$ (при $l \geq 2$). Полученные значения массовых операторов определяют с помощью формулы (1,14) функции Грина экситонов в соответствующем приближении. Для иллюстрации сходимости приближений на рис. 28 приведены вещественные и мнимые части функций Грина для трех последовательных приближений ($l = 1, 2, 3$) при значениях параметров $kT = 0,02$; $\Omega_0 = 0,05$ и $\rho = 0,1$. Из рис. 28 следует, что второе и третье приближения мало отличаются друг от друга. Следовательно, при расчетах функций Грина экситонов можно ограничиться третьим приближением.

Понятие диэлектрической проницаемости ϵ , показателя преломления и коэффициента затухания относятся к макроскопическим трехмерным средам. Эти понятия не применимы непосредственно к одномерным кристаллам, отдельным атомам и молеку-

лам. Однако мы можем рассмотреть трехмерную среду, составленную из одномерных кристаллов, уложенных параллельно друг другу на расстояниях, меньших длины волны света, но достаточно больших, чтобы можно было пренебречь их взаимным влиянием. Такая среда будет соответствовать модели «ориентированного» газа. В некотором приближении эта модель может описать среду, составленную из ориентированных полимеров.

Диэлектрическая проницаемость такой среды определяет макроскопический отклик среды на внешнее воздействие, оказываемое длинноволновым электромагнитным полем. Если поле поляризовано

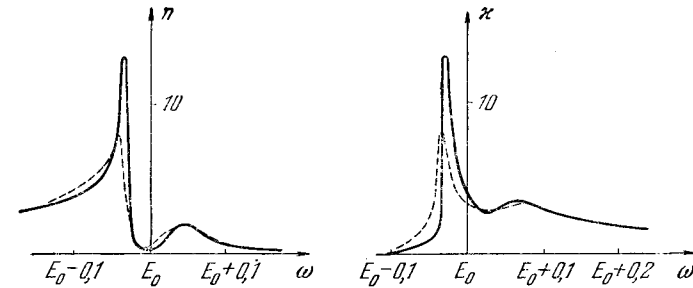


Рис. 29. Показатель преломления и коэффициент затухания. Сплошные линии — для случая температуры $kT = 0,02$, пунктирные — для $kT = 0,035$.

вдоль вектора дипольного перехода в молекуле, то в области частот, соответствующих частоте молекулярного перехода, согласно § 2 гл. IV диэлектрическая проницаемость выражается через функцию Грина экситонов с помощью формулы

$$\epsilon(\mathbf{Q}, \omega) = \epsilon_0 - \frac{4\pi d^2 N_0}{L} G(\mathbf{Q}, \omega),$$

где ω — энергия фотона (в единицах ширины L экситонной зоны); \mathbf{Q} — волновой вектор фотонов; N_0 — число молекул в единице объема среды; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость, обусловленная всеми электронными возбужденными состояниями молекул, кроме рассматриваемого экситонного состояния. Значения показателя преломления n и коэффициента затухания κ вычисляются из равенства

$$(n + i\kappa)^2 = \epsilon.$$

На рис. 29 показаны найденные в работе [7] значения n и κ для температур $kT = 0,02$ и $0,035$ в зависимости от энергии фотонов.

При расчетах использовались значения $\epsilon_0 = 2$, $\frac{4\pi d^3 N_0}{L} = 1$, $\Omega_0 = 0,05$ и $\rho = 0,1$. Кривые $\kappa(\omega)$ определяют структуру полосы экситонного поглощения света в среде. Характерной особенностью кривых поглощения является их асимметрия. По мере уменьшения температуры главный максимум кривой поглощения возрастает и его форма приближается к форме лоренцевой кривой.

§ 2. Дисперсия и поглощение света трехмерными молекулярными кристаллами

Рассмотрим молекулярный кристалл ромбической системы с базисными векторами $\mathbf{a}_x, \mathbf{a}_y, \mathbf{a}_z$ ($|\mathbf{a}_x| = |\mathbf{a}_z| = a$). Предположим, что в каждой элементарной ячейке находится по одной молекуле и что одна экситонная полоса возбужденных состояний кристалла отделена от всех остальных электронных возбужденных состояний. Экситоны характеризуются энергией $E(\mathbf{k})$, квазиимпульсом \mathbf{k} (используем единицы, в которых $\hbar = 1$) и дипольным моментом молекулярного перехода \mathbf{d} . Допустим, что дипольный момент перехода лежит вдоль базисного вектора \mathbf{a}_y .

Для упрощения вычислений введем цилиндрическую систему координат с осью, направленной вдоль вектора дипольного момента молекулярного перехода. Предположим, что в \mathbf{k} -пространстве первую зону Бриллюэна можно аппроксимировать цилиндром так, что волновые векторы \mathbf{k} в этой зоне пробегают значения

$$-1 \leq y \leq 1, \quad 0 \leq \rho \leq 1, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi, \quad (2,1)$$

где

$$\pi y = k_y a_y, \quad \pi \rho = a \sqrt{k_x^2 + k_z^2}, \quad \varphi = \arctg \frac{k_x}{k_z}. \quad (2,2)$$

Далее предположим, что структура экситонной зоны в кристалле определяется функцией

$$E(y, \rho) = L \{e + \Xi(y, \rho)\}, \quad (2,3)$$

где

$$\Xi(y, \rho) = \frac{1}{2} + \frac{(\alpha - \rho^2 - y^2)(y^2 - \rho^2)}{2\alpha(y^2 + \rho^2)}, \quad L = \frac{4\pi d^2}{a^2 a_y \epsilon_0}. \quad (2,4)$$

Согласно (2,2) поперечные экситоны характеризуются значением $y = 0$. При $\rho \rightarrow 0$ мы переходим к дну экситонной зоны с энергией $E_{\min} = eL$. Эффективная масса поперечных экситонов положительна и равна $\frac{\alpha \pi^2}{a^2 L}$. Ширина экситонной полосы поперечных экситонов равна $L(2\alpha)^{-1}$. Продольные экситоны соответствуют зна-

чению $\rho = 0$. Вершина полосы достигается при $y \rightarrow 0$ и соответствует энергии

$$E_{\max} = (e + 1)L.$$

Следовательно, величина L характеризует полную ширину экситонной зоны.

Неаналитичность функции (2,3) при $\rho = y = 0$, как показано в § 5 гл. II, определяется резонансным дальнедействующим диполь-дипольным взаимодействием между молекулами в бесконечном кристалле. Структура экситонной полосы (2,3) напоминает структуру первой экситонной полосы в кристалле антрацена, рассчитанную в работе Давыдова и Шеки [11]. Согласно § 1 гл. IV в нашей модели кристалла экситоны взаимодействуют с оптическими фононами, соответствующими вращательным качаниям молекул (отклонения \mathbf{d} от оси \mathbf{a}_y), с волновыми векторами, направленными в плоскости, перпендикулярной оси \mathbf{a}_y . Мы не будем учитывать закон дисперсии фононов, т. е. положим

$$\Omega_{\text{оп}}(\rho) = L\Omega_{\text{оп}}. \quad (2,5)$$

Закон дисперсии акустических фононов, взаимодействующих с экситонами, выбирается в виде

$$\Omega_{\text{ак}}(\rho, y) = \sqrt{\rho^2 + y^2} L\Omega_{\text{ак}}. \quad (2,6)$$

Согласно § 6 гл. IV запаздывающая функция Грина экситонов, взаимодействующих с фононами, определяется уравнением

$$G(\mathbf{k}, \omega) = [\omega - E(\mathbf{k}) - M(\mathbf{k}, \omega)]^{-1}, \quad (2,7)$$

где $M(\mathbf{k}, \omega)$ — массовый оператор экситонов. При малой плотности экситонов массовый оператор вычисляется с помощью интегрального уравнения

$$M(\mathbf{k}, \omega) = \frac{v}{(2\pi)^3} \sum_s \int |F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \times \\ \times \left\{ \frac{v_s(\mathbf{q}) + 1}{\omega - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \Omega_s(\mathbf{q}) - M[\mathbf{k} + \mathbf{q}, \omega - \Omega_s(\mathbf{q}) + i\eta]} + \right. \\ \left. + \frac{v_s(\mathbf{q})}{\omega - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \Omega_s(\mathbf{q}) - M[\mathbf{k} + \mathbf{q}, \omega + \Omega_s(\mathbf{q}) + i\eta]} \right\} d^3q, \quad (2,8)$$

где суммирование \sum_s ведется по двум ветвям фононов (2,5) и (2,6);

$$v_s(\mathbf{q}) = \left[\exp\left(\frac{\Omega_s(\mathbf{q})}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (2,8a)$$

— среднее число фононов ветви s с волновым вектором \mathbf{q} . Уравнение (2,8), так же как уравнение (1,10), является приближенным, так как под знаком интеграла точная вершинная функция $F_s^{\text{точн}}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ заменена функцией нулевого приближения $F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q})$. Как мы уже отмечали в § 1 этой главы, справедливость такой аппроксимации (при $T = 0$) доказана Мигдалом [9] при исследовании взаимодействий электронов с фононами и Аграновичем и Конобевым [10] при исследовании взаимодействия экситонов с фононами.

Нас будет интересовать функция Грина (2,7) при значениях \mathbf{k} , равных волновому вектору \mathbf{Q} световых волн. Для видимого и ультрафиолетового света $Qa \ll 1$. Учитывая, далее, слабую зависимость энергии экситонов (2,3) в области значений $\mathbf{k} = \mathbf{Q}$ от ρ и y , можно вычислить массовый оператор (2,8) при значении $\mathbf{k} = 0$. В этом случае, как показано в § 1 гл. IV, функцию связи $F_s(0, \mathbf{q})$ экситонов с оптическими фононами можно аппроксимировать выражением

$$|F_{\text{оп}}(0, \mathbf{q})|^2 = g_{\text{оп}} L^2 (1 - \rho^2)^4. \quad (2,9)$$

Соответственно для функции связи экситонов с акустическими фононами имеем

$$|F_{\text{ак}}(0, \mathbf{q})|^2 = g_{\text{ак}} L^2 (1 - \rho^2 - y^2) \sqrt{\rho^2 + y^2}. \quad (2,10)$$

Функция (2,9) исчезает на краях первой зоны Бриллюэна (2,1), поэтому закон дисперсии оптических фононов при $\rho \rightarrow 1$ не играет существенной роли. Этим оправдывается наш выбор выражения (2,5). Величина $g_{\text{ак}}$ в равенстве (2,10) пропорциональна среднему значению отношения квадрата нулевых трансляционных колебаний молекул к квадрату постоянной решетки. Величина $g_{\text{оп}}$ в (2,9) пропорциональна среднему значению квадрата нулевых вращательных качаний молекул.

Вначале вычислим массовый оператор экситонов, принимая во внимание только их взаимодействие с оптическими фононами или только с акустическими фононами. Затем рассмотрим общий случай взаимодействия.

Взаимодействие с оптическими фононами

Используя тождество

$$\lim_{\eta \rightarrow +0} (x + i\eta)^{-1} = \frac{\mathcal{P}}{x} - i\pi\delta(x),$$

применяя метод последовательных приближений к интегральному уравнению (2,8) и подставляя (2,9) и (2,5), получим (в единицах L)

выражение для вещественной части массового оператора

$$M(\mathbf{k}, \omega) = \Delta(\mathbf{k}, \omega) - i\gamma(\mathbf{k}, \omega), \quad (2,11)$$

$$\Delta_{\text{оп}} = g_{\text{оп}} \{(\nu_{\text{оп}} + 1) B(\zeta - \Omega_{\text{оп}}) + \nu_{\text{оп}} B(\zeta + \Omega_{\text{оп}})\}, \quad (2,12)$$

где

$$\zeta = \frac{\omega}{L} - e$$

— переменная, определяющая частоту (при $\hbar = 1$) в единицах L , смещенную на величину e так, что дно экситонной зоны соответствует значению $\zeta = 0$;

$$B(\zeta) = \frac{\mathcal{P}}{8} \int \frac{(1 - \rho^2)^4 \rho \, d\rho \, dy \, d\varphi}{\zeta - \Xi(\rho, y)}. \quad (2,13)$$

Мнимая часть массового оператора (2,11) определяется выражением (также в единицах L)

$$\gamma_{\text{оп}} = g_{\text{оп}} \{(\nu_{\text{оп}} + 1) A(\zeta - \Delta_{\text{оп}}(\zeta) - \Omega_{\text{оп}}) + \nu_{\text{оп}} A(\zeta - \Delta_{\text{оп}}(\zeta) + \Omega_{\text{оп}})\}, \quad (2,14)$$

где

$$A(\zeta) = \frac{\pi}{8} \int (1 - \rho^2)^4 \rho \delta[\zeta - \Xi(\rho, y)] \, d\rho \, dy \, d\varphi. \quad (2,15)$$

Интегрирование в (2,13) и (2,15) выполняется для всех значений переменных в области (2,4). Знак \mathcal{P} указывает, что интеграл берется в смысле главного значения. Результаты численного интегрирования выражений $B(\zeta)$ и $A(\zeta)$ при $\Omega_{\text{оп}} = 0,05$, проведенного в работе Давыдова и Мясникова [12], изображены на рис. 30 и 31.

Взаимодействие с акустическими фононами

При вычислении массового оператора экситонов, взаимодействующих с акустическими фононами, в работе [12] предполагалось, что предельная частота фононов определяется значением $\Omega_{\text{ак}} = 0,03$. При температурах T , удовлетворяющих неравенству

$$kT > L\Omega_{\text{ак}}, \quad (2,16)$$

используя выражения (2,8) и (2,6), можно написать

$$\nu_{\text{ак}}(\mathbf{q}) \sqrt{\rho^2 + y^2} \approx \frac{kT}{L\Omega_{\text{ак}}}. \quad (2,17)$$

При $L = 10^3 \text{ см}^{-1}$ это равенство выполняется при температурах, равных и превышающих 20° К .

Учитывая равенство (2,17) и пренебрегая малыми акустическими частотами в знаменателях подинтегрального выражения

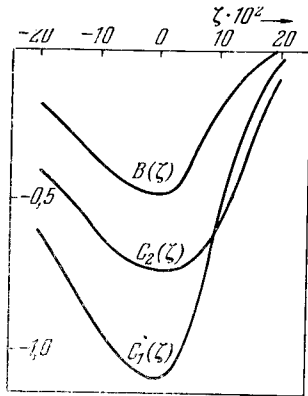


Рис. 30. Вспомогательные функции, определяющие вещественную часть массового оператора экситонов.

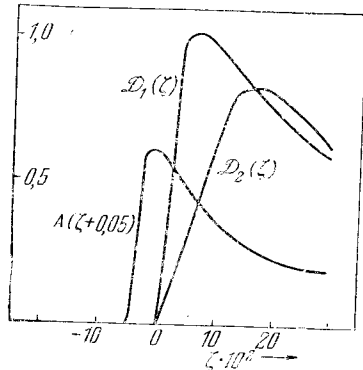


Рис. 31. Вспомогательные функции, определяющие мнимую часть массового оператора экситонов.

(2,8), получим вещественную часть массового оператора (2,11) в единицах ширины зоны L :

$$\Delta_{\text{ак}}(\xi) = g_{\text{ак}} \left\{ \frac{2kT}{L\Omega_{\text{ак}}} C_1(\xi) + C_2(\xi) \right\}, \quad (2,18)$$

где

$$C_1(\xi) = \frac{\mathcal{P}}{8} \int \frac{(1-\rho^2)^2 \rho \, d\rho \, dy \, d\varphi}{\xi - \Xi(\rho, y)}, \quad (2,19)$$

$$C_2(\xi) = \frac{\mathcal{P}}{8} \int \frac{(1-\rho^2)^2 \rho^2 \, d\rho \, dy \, d\varphi}{\xi - \Xi(\rho, y)}. \quad (2,20)$$

Мнимая часть массового оператора (2,11) в тех же единицах соответственно равна

$$\gamma_{\text{ак}}(\xi) = g_{\text{ак}} \left\{ \frac{2kT}{L\Omega_{\text{ак}}} \mathcal{F}_1[\xi - \Delta_{\text{ак}}(\xi)] + \mathcal{F}_2[\xi - \Delta_{\text{ак}}(\xi)] \right\}, \quad (2,21)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{F}_1(\xi) &= \frac{\pi}{8} \int (1-\rho^2)^2 \rho \, \delta[\xi - \Xi(\rho, y)] \, d\rho \, dy \, d\varphi, \\ \mathcal{F}_2(\xi) &= \frac{\pi}{8} \int (1-\rho^2)^2 \rho^2 \, \delta[\xi - \Xi(\rho, y)] \, d\rho \, dy \, d\varphi. \end{aligned} \right\} \quad (2,22)$$

Результаты численного интегрирования функций C_i и \mathcal{F}_i , выполненного в работе [12], изображены на рис. 30 и 31.

Если $L\Omega_{\text{ак}}^0$ соответствует частоте акустических фононов, которые наиболее сильно взаимодействуют с экситонами, то при температурах kT , удовлетворяющих неравенству

$$kT < L\Omega_{\text{ак}}^0, \quad (2,23)$$

вещественная и мнимая части массового оператора (2,11) определяются выражениями

$$\left. \begin{aligned} \Delta_{\text{ак}}^0(\xi) &= g_{\text{ак}} \left[1 + 2e^{-\frac{L\Omega_{\text{ак}}^0}{kT}} \right] C_2(\xi), \\ \gamma_{\text{ак}}^0(\xi) &= g_{\text{ак}} \left[1 + 2e^{-\frac{L\Omega_{\text{ак}}^0}{kT}} \right] \mathcal{F}_2[\xi - \Delta_{\text{ак}}^0(\xi)]. \end{aligned} \right\} \quad (2,24)$$

Одновременное взаимодействие экситонов с акустическими и оптическими фононами

Если взаимодействия экситонов с акустическими и оптическими фононами сравнимы по величине, то в использованном в работе [12] приближении вещественная часть массового оператора (2,11) равна

$$\Delta(\xi) = \Delta_{\text{оп}}(\xi) + \Delta_{\text{ак}}(\xi), \quad (2,25)$$

где $\Delta_{\text{оп}}(\xi)$ и $\Delta_{\text{ак}}(\xi)$ вычисляются с помощью выражений (2,12) и (2,18) или (2,24) при низких температурах. Мнимая часть массового оператора (2,11) определяется равенством

$$\gamma(\xi) = \gamma_{\text{оп}}^{(1)}(\xi) + \gamma_{\text{ак}}^{(1)}(\xi), \quad (2,26)$$

где $\gamma_{\text{оп}}^{(1)}(\xi)$ и $\gamma_{\text{ак}}^{(1)}(\xi)$ вычисляются с помощью выражений (2,14) и (2,21) или (2,24), если в этих выражениях заменить значения $\Delta_{\text{оп}}(\xi)$ и $\Delta_{\text{ак}}(\xi)$ значением (2,25).

Если выразить диэлектрическую проницаемость

$$\epsilon_{yy}(\mathbf{Q}, \omega) = \epsilon'_{yy}(\mathbf{Q}, \omega) + i\epsilon''_{yy}(\mathbf{Q}, \omega)$$

для электромагнитной волны частоты ω и волнового вектора \mathbf{Q} , направленного перпендикулярно оси a_y , через функцию Грина (2,11) с помощью формулы (IV; 2,21), то при значениях $Qa_y \ll 1$ получим

$$\left. \begin{aligned} \epsilon'_{yy}(\xi) &= \epsilon_{yy}^0(\xi) + \frac{\Delta(\xi) - \xi}{[\xi - \Delta(\xi)]^2 + \gamma^2(\xi)}, \\ \epsilon''_{yy}(\xi) &= \frac{\gamma(\xi)}{[\xi - \Delta(\xi)]^2 + \gamma^2(\xi)}. \end{aligned} \right\} \quad (2,27)$$

Вещественная $\epsilon'(\zeta)$ и мнимая $\epsilon''(\zeta)$ части диэлектрической проницаемости были вычислены в работе [12] с помощью формул (2,27) при значениях kT , равных $L/14$ и $L/70$, что при $L = 10^3 \text{ см}^{-1}$ соответствует температурам 100° и 20° К . Результаты вычислений изображены на рис. 32, 33 и 34. Сплошные линии определяют значения $\epsilon'(\zeta)$, пунктирные линии — значения $\epsilon''(\zeta)$.

С помощью соотношения

$$(n + i\kappa)^2 = \epsilon \quad (2,28)$$

были вычислены значения показателя преломления n и коэффициента затухания κ для тех же значений температур. Результаты вычислений изображены на рис. 35, 36 и 37. Все вычисления в работе [12] были выполнены при значениях $\epsilon_{\text{оп}}^0 = 4$; $\Omega_{\text{оп}} = 0,05$; $\Omega_{\text{ак}} = 0,03$. Рис. 32 и 35 получены при условии $g_{\text{ак}} \ll g_{\text{оп}} = 0,1$. На рис. 33 и 36 принималось $g_{\text{ак}} \ll g_{\text{оп}} = 0,01$ и на рис. 34 и 37 было принято $g_{\text{ак}} = g_{\text{оп}} = 0,01$.

Из вида пунктирных линий на рис. 32, 33, 34 следует, что мнимая часть диэлектрической проницаемости, соответствующая истинному поглощению света в кристалле, при малых температурах и малых константах связи $g_{\text{оп}}$ и $g_{\text{ак}}$ имеет вид резкого пика с небольшой структурой, расположенной справа от него. Если взаимодействие с акустическими фононами несущественно (рис. 32 и 33), полуширина главного пика зависит только от среднего числа оптических фононов, имеющих при данной температуре. Когда температура стремится к абсолютному нулю, главный пик принимает дельтаобразный вид. Взаимодействие с акустическими фононами расширяет коротковолновую часть главного пика и делает его более симметричным (рис. 34).

Повышение температуры и усиление связи фононов с экситонами приводят к появлению вторичных пиков с коротковолновой стороны от главного (рис. 33 и 34). При этом асимметрия кривой поглощения увеличивается. Следует отметить, что, хотя появление вторичных пиков обусловлено взаимодействием с фононами, их положение, даже в случае взаимодействия экситонов только с оптическими фононами частоты $\Omega_{\text{оп}}$ (рис. 32 и 33), не равно этой частоте, а существенно зависит от структуры экситонной полосы. Расстояние между главным и вторичным пиком обычно превышает $\Omega_{\text{оп}}$.

Асимметрия кривой поглощения $\epsilon''(\zeta)$, т. е. ее отклонение от кривой Лоренца, обусловлена зависимостью вещественной $\Delta(\zeta)$ и мнимой $\gamma(\zeta)$ частей массового оператора от частоты ζ . В работе Гоязавы [4] такая зависимость не принималась во внимание, поэтому он получил кривые Лоренца. Чтобы получить асимметричные кривые поглощения света в ионных кристаллах,

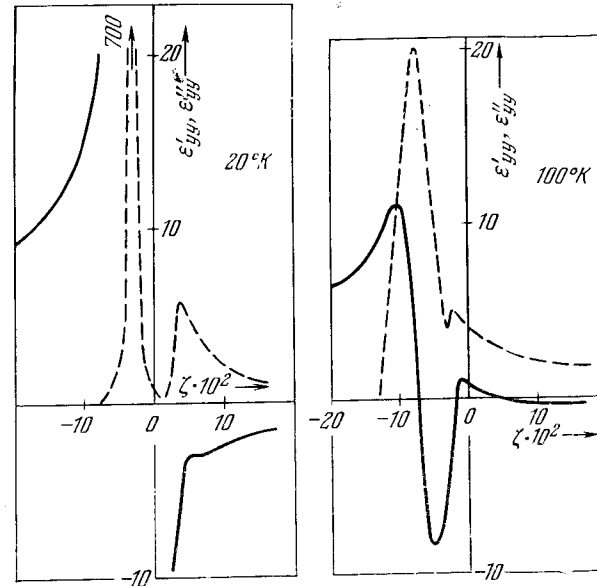


Рис. 32. Вещественные (сплошные линии) и мнимые (пунктирные линии) части диэлектрической проницаемости в области экситонной полосы поглощения при значениях $g_{\text{ак}} \ll g_{\text{оп}} = 0,1$.

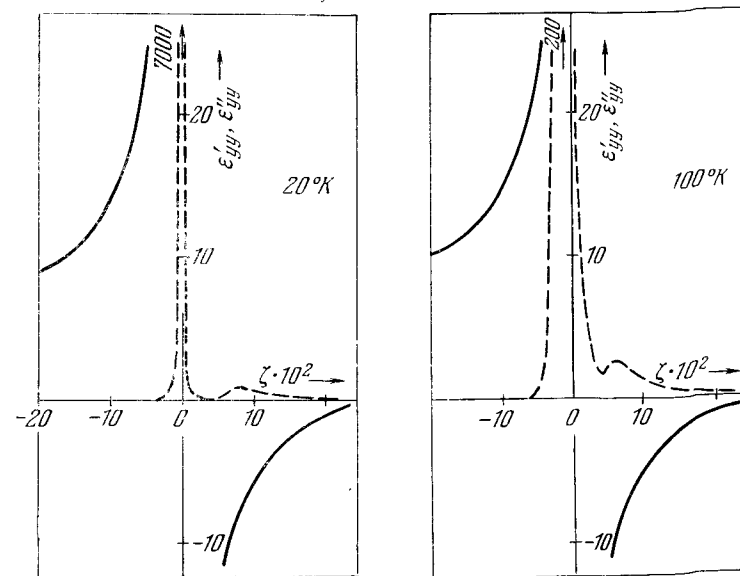


Рис. 33. То же, что на рис. 32, при значениях параметров $g_{\text{ак}} \ll g_{\text{оп}} = 0,01$.

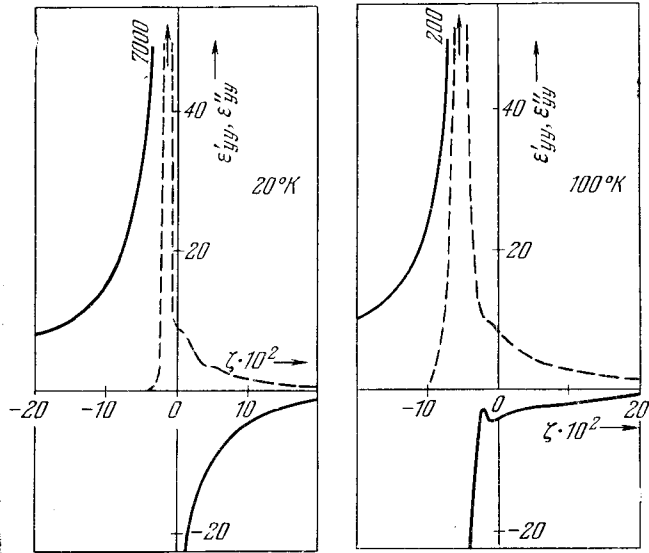


Рис. 34. То же, что на рис. 32, при значениях параметров $g_{ак} = g_{оп} = 0,01$

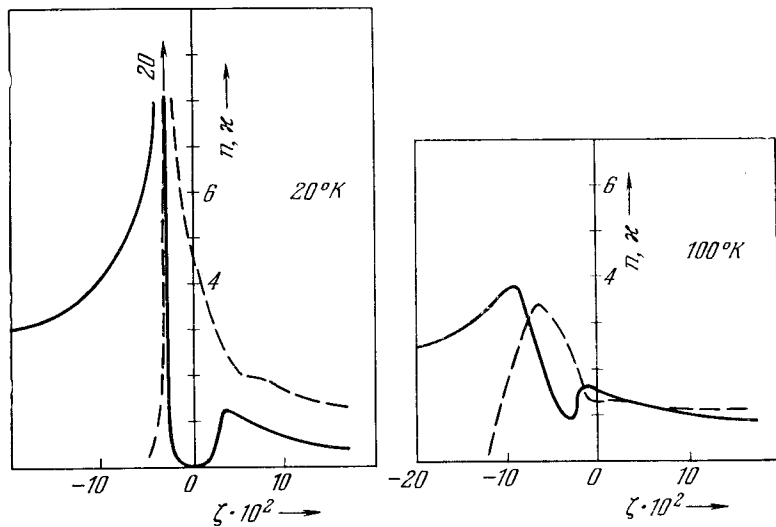


Рис. 35. Показатель преломления (сплошные линии) и коэффициент затухания электромагнитных волн в кристалле (пунктирные линии) для значений параметров, соответствующих рис. 32.

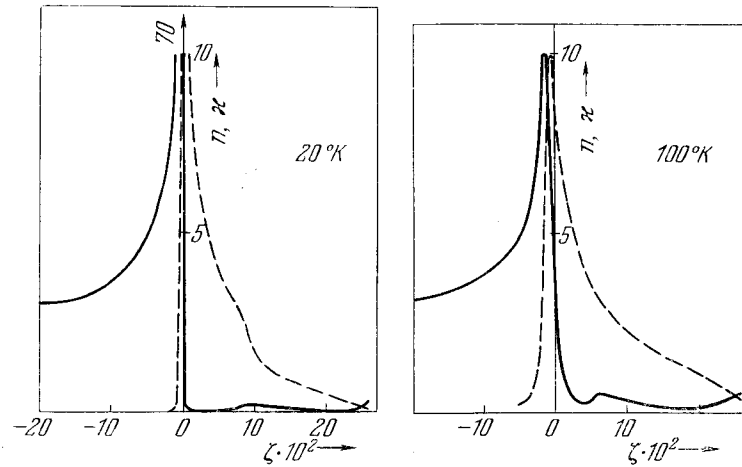


Рис. 36. То же, что на рис. 35, при значениях параметров, соответствующих рис. 33.

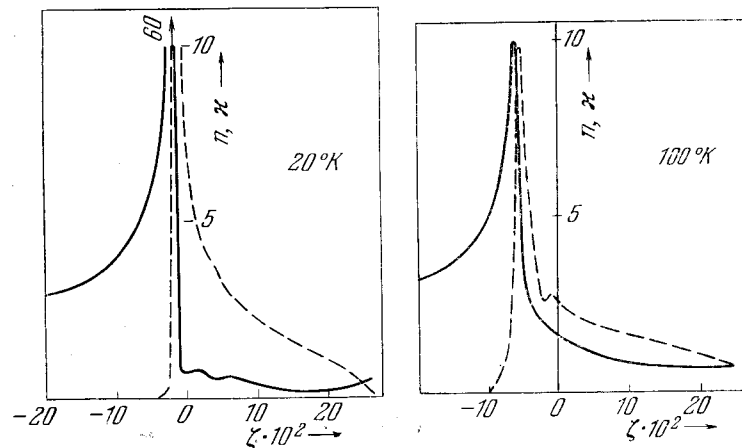


Рис. 37. То же, что на рис. 35, при значениях параметров, соответствующих рис. 34.

Тоязава рассмотрел взаимодействие с акустическими фононами в высших приближениях теории [13].

Коэффициент затухания κ электромагнитных волн в кристалле (уменьшение амплитуды волны) изображен на рис. 35—37. Этот коэффициент может не равняться нулю и при отсутствии поглощения. Например, при $\epsilon'' = 0$ и $\epsilon' < 0$ имеем, согласно равенству (2,28), $n = 0$ и $\kappa \neq 0$. В этом случае экспоненциальное уменьшение амплитуды электромагнитной волны внутри кристалла обусловлено отражением волны от его поверхности.

§ 3. Дисперсия и поглощение света при сильном взаимодействии электронных возбуждений с фононами

Как указано в § 1 гл. IV, случай «сильной связи» электронного возбуждения с колебаниями молекул осуществляется в кристаллах, обладающих большой деформируемостью решетки, при малой величине резонансных взаимодействий между возбужденной и невозбужденными молекулами. При выполнении условий «сильной связи» в кристалле одновременно с возбуждением молекулы происходит локальная деформация решетки, приводящая к нарушению трансляционной симметрии кристалла. Такие возбужденные состояния кристалла уже не являются экситонами, так как не характеризуются определенным значением квазиимпульса $\hbar k$. Эти возбужденные состояния удобно назвать *локализованными электронными возбуждениями кристалла*.

В § 7 гл. II было отмечено, что локализованные электронные возбуждения в кристаллах ароматических соединений обычно соответствуют молекулярным термам, состоящим из комбинаций внутримолекулярного электронного возбуждения и неполносимметричного колебания атомов в молекуле.

Взаимодействие локализованных электронных возбуждений с колебаниями молекул в кристалле рассматривалось в ряде работ Хуана и Райса [14], Давыдова [15, 16], Давыдова и Лубченко [17], Лубченко [18—20], Ратнера и Зильбермана [21], Перлина [22] и др. В указанных работах исследовались возбужденные состояния кристалла, обусловленные переходами в возбужденное состояние «примесных» молекул, введенных в решетку кристалла. Однако результаты этих теоретических исследований непосредственно относятся к локализованным электронным возбуждениям в молекулярных кристаллах.

Характерной особенностью локализованных электронных возбуждений в кристаллах является то, что их образование при поглощении света или исчезновение при люминесценции обычно связано с многофононными процессами. Другими словами, при образовании и исчезновении таких возбуждений энергия решетки

изменяется на величину, равную энергии десятков и сотен фононов. При исследовании таких явлений нельзя применять методы обычной теории возмущений, в которой переход к каждому последующему приближению связан с возрастанием на единицу числа участвующих в процессе фононов. Необходимо развитие теории, в которой многофононные процессы учитываются уже на первом этапе вычислений. На возможность развития такой теории впервые обратил внимание Френкель [23].

Ниже мы изложим на основе работ автора [15, 16] простейшую теорию такого рода, позволяющую определить форму полос поглощения и люминесценции локализованных электронных возбуждений и их зависимость от температуры. Для простоты рассмотрим случай, когда локализованное возбуждение соответствует переходу одной молекулы кристалла в возбужденное состояние. Запишем оператор энергии кристалла в виде

$$H = H_{\text{кол}}(R) + H_{\text{мол}}(r) + V(r, R), \quad (3,1)$$

где R — совокупность всех степеней свободы решетки; r — совокупность внутренних степеней свободы молекулы, переходящей в возбужденное состояние; $V(r, R)$ — оператор взаимодействия между молекулой и решеткой; $H_{\text{кол}}(R) = T_R + U(R)$. При этом T_R — оператор кинетической энергии колебаний молекул в кристалле, $U(R)$ — оператор потенциальной энергии колебаний молекул в кристалле без электронного возбуждения.

Если ϵ_l и ψ_l — собственные значения и собственные функции оператора $H_{\text{мол}}$, то в адиабатическом приближении оператор

$$V_l(R) = \int \psi_l^* V(r, R) \psi_l dr - \int \psi_0^* V(r, R) \psi_0 dr \quad (3,2)$$

является дополнительной потенциальной энергией, характеризующей вместе с $U(R)$ движение молекул в кристалле при переходе одной из них в возбужденное состояние. При этом энергия колебаний кристалла определяется уравнением

$$[H_{\text{кол}}(R) + V_l(R) - (E - \epsilon_l)] \Phi_l(R) = 0. \quad (3,3)$$

Пусть R_0 — совокупность равновесных положений молекул в кристалле без электронного возбуждения, т. е.

$$\min U(R) = U(R_0);$$

тогда при переходе одной молекулы в l -е возбужденное состояние потенциальная энергия выражается формулой

$$W_l(R) = U(R) + V_l(R) = W_l(R_0) + (R - R_0) V_l^{(1)} + \frac{1}{2} (R - R_0)^2 W_l^{(2)} + \dots \quad (3,4)$$

В кристалле без электронного возбуждения $l = 0$, $V_l(R) = 0$ и $W_0(R) = U(R)$.

Введем нормальные координаты такие, чтобы

$$T_R + \frac{1}{2}(R - R_0)^2 W_l^{(2)} = \frac{\hbar}{2} \sum_s \omega_{sl} \left(\xi_s^2 - \frac{\partial^2}{\partial \xi_s^2} \right), \quad (3,5)$$

где ω_{sl} — частоты колебаний молекул в кристалле, в котором одна из молекул находится в l -м возбужденном состоянии. Значение $l = 0$ относится к основному состоянию молекулы. Одновременно с преобразованием (3,5) преобразуется второе слагаемое правой части равенства (3,4):

$$(R - R_0) V_l^{(1)} = \sum_s a_{sl} \xi_s, \quad a_{s0} = 0. \quad (3,6)$$

Подставив (3,4), (3,5) и (3,6) в уравнение (3,3), преобразуем его к уравнению вида

$$\left\{ \frac{\hbar}{2} \sum_s \omega_{sl} \left[-\frac{\partial^2}{\partial \xi_s^2} + (\xi_s - \xi_{sl})^2 \right] - \mathcal{E}_l \right\} \Phi_l(\xi) = 0, \quad (3,7)$$

где величины

$$\xi_{sl} = -\frac{a_{sl}}{\hbar \omega_{sl}}, \quad \xi_{s0} = 0$$

определяют смещения положений равновесия молекул кристалла, когда одна из молекул переходит в l -е возбужденное состояние.

Полная энергия кристалла равна

$$E_l = \mathcal{E}_l + \left\{ \varepsilon_l + W_l(R_0) - \frac{\hbar}{2} \sum_s \omega_{sl} \xi_{sl}^2 \right\}. \quad (3,8)$$

Уравнение (3,7) распадается на независимые уравнения Шредингера для гармонических осцилляторов. Его решение можно записать в виде

$$\Phi_{l, \{n_s\}}(\xi) = \prod_s \varphi_{n_s}(\xi_s - \xi_{sl}), \quad (3,9)$$

где $\{n_s\} \equiv \dots n_s \dots n_{s'} \dots$ — совокупности квантовых чисел осцилляторов, определяющие колебательные состояния молекул в кристалле, когда одна из них находится в l -м электронном состоянии; $\varphi_{n_s}(\xi_s - \xi_{sl})$ — волновые функции гармонических осцилляторов. Полную волновую функцию кристалла можно записать в виде

$$\Psi_{l, \{n_s\}}^0 = \Psi_l(r) \Phi_{l, \{n_s\}}(\xi). \quad (3,10)$$

Мы предполагаем, что внутренние состояния всех молекул, кроме молекулы, переходящей в l -е возбужденное состояние, при рассматриваемом нами квантовом переходе не меняются, поэтому их функции и энергии явно не выписываются. Полная энергия исследуемой молекулы кристалла и колебаний решетки, соответствующая функции (3,10), равна

$$E_{l, \{n_s\}} = \hbar \sum_s \omega_{sl} \left(n_s + \frac{1}{2} \right) + \varepsilon_l + W_l(R_0) - \frac{\hbar}{2} \sum_s \omega_{sl} \xi_{sl}^2. \quad (3,11)$$

Нас будут интересовать изменения энергии системы при переходе молекулы из основного (0) в l -е возбужденное состояние, характеризуемое набором квантовых чисел $\{n_s\}$, т. е. $E_{l, \{n_s\}} - E_{0, \{n_s\}}$. Если такой переход происходит без изменения квантовых чисел колебаний решетки ($n_s' = n_s$), то он называется *бесфононовым электронным переходом*. Изменение энергии при бесфононовом электронном переходе согласно (3,11) равно

$$\hbar \Omega_{l0}^{\{n_s\}} \equiv E_{l, \{n_s\}} - E_{0, \{n_s\}} = \hbar \left[\Omega_l + \sum_s (\omega_{sl} - \omega_{s0}) n_s \right], \quad (3,12)$$

где

$$\hbar \Omega_l \equiv \Delta \varepsilon_l + V_l(R_0) - \frac{\hbar}{2} \sum_s \omega_{sl} \xi_{sl}^2 + \frac{\hbar}{2} \sum_s (\omega_{sl} - \omega_{s0}). \quad (3,13)$$

Разность $\hbar \Omega_{l0}^{\{n_s\}} - \Delta \varepsilon_l$ характеризует изменение энергии решетки при бесфононовом электронном переходе, связанное с деформацией решетки в области возбужденной молекулы, и изменение энергии нулевых колебаний решетки (последнее слагаемое в равенстве (3,13)). Весьма интересно, что, при условии $\omega_{sl} \neq \omega_{s0}$, энергия бесфононового перехода зависит от квантовых чисел n_s , т. е. от состояний колебаний молекул в решетке, и следовательно от температуры кристалла, когда n_s заменяется средним статистическим.

Если оператор взаимодействия молекулы с электромагнитной волной в дипольном приближении записать в виде

$$H' = -e r E_0 (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}), \quad (3,14)$$

где E_0 — напряженность электрического поля волны в месте, занимаемом молекулой, то в первом приближении теории возмущений волновая функция состояния кристалла без возбужденной молекулы, при учете только одного возбужденного состояния

молекулы, может быть записана в виде

$$\Psi_0^{n_s} = \Psi_0^{n_s^0} \exp \left\{ -iL_0 \{n_s\} \frac{t}{\hbar} \right\} + \\ + d_{l0} \mathbf{E}_0 \sum_{\{n_s'\}} \frac{\prod_s M_{n_s n_s'}^{0l} \Psi_l(r) \prod_s \varphi_{n_s'}(\xi_s - \xi_{sl})}{\hbar \left[\Omega_{l0} + \sum_s (n_s' \omega_{sl} - n_s \omega_{s0}) - \omega - i\gamma \right]} \exp \left\{ -i \left[\omega + \frac{E_0 \{n_s\}}{\hbar} \right] t \right\}, \quad (3,15)$$

где

$$d_{l0} = e \int \Psi_l^* r \Psi_0 dr,$$

$$M_{n_s n_s'}^{0l} = \int \varphi_{n_s}(\xi_s) \varphi_{n_s'}(\xi_s - \xi_{sl}) d\xi_s \quad (3,16)$$

— интегралы перекрывания осцилляторных функций.

При электронном возбуждении одной молекулы кристалла ближайшие к ней молекулы в результате изменения сил взаимодействия смещаются на конечную величину. Однако значения ξ_{sl} , характеризующие эти смещения, в нормальных координатах решетки имеют порядок величины $N^{-1/2}$, где N — общее число степеней свободы всех молекул кристалла. С точностью до членов ξ_{sl}^2 матричные элементы (3,16) имеют вид

$$\left. \begin{aligned} M_{n_s n_s'}^{0l} &= 0, \quad \text{если } n_s' \neq n_s, \quad n_s \pm 1, \\ M_{n_s n_s}^{0l} &= 1 - \frac{1}{2} \left(n_s + \frac{1}{2} \right) \xi_{sl}^2, \\ M_{n_s, n_s+1}^{0l} &= -\sqrt{(n_s+1)/2} \xi_{sl}, \\ M_{n_s, n_s-1}^{0l} &= \sqrt{n_s/2} \xi_{sl}. \end{aligned} \right\} \quad (3,17)$$

Пренебрежение в (3,17) членами более высокого порядка малости оправдывается тем, что в окончательный результат входят суммы типа $\sum_s |M_{n_s n_s'}^{0l}|^2$, содержащие N членов, поэтому в пределе $N \rightarrow \infty$ сохраняются только величины, содержащие ξ_{sl}^2 . С помощью (3,17) можно показать, что в том же приближении

$$\sum_{n_s''} M_{n_s n_s''} M_{n_s'' n_s} = \begin{cases} 0, & \text{если } n_s' \neq n_s; \\ 1, & \text{если } n_s' = n_s. \end{cases}$$

Определим средний дипольный электрический момент молекулы и кристалла в состоянии (3,15) и статистически усредним его по всем возможным состояниям колебаний молекул в кристал-

ле при данной температуре. Тогда, используя равенство

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \{ \beta \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} + \beta^* \mathbf{E}_0 e^{i\omega t} \},$$

найдем тензор поляризуемости β молекулы. Если x, y, z — главные оси этого тензора, то

$$\beta_{xx} = \frac{|d_{l0}^x|^2}{\hbar} \sum_{\{n_s'\}} \frac{\prod_s |M_{n_s n_s'}|^2}{\Omega + \sum_s (n_s' - n_s) \omega_{sl} - \omega + i\gamma},$$

где величина $\Omega \equiv \Omega_{l0}^{\{n_s'\}}$ определяется выражением (3,12), черта над суммой указывает усреднение по всем начальным состояниям $\{n_s\}$ колебаний решетки, γ учитывает конечную ширину возбужденного уровня свободной молекулы.

Введем показатель преломления n и коэффициент затухания κ с помощью равенства

$$(n + i\kappa)^2 = \epsilon_0 + 4\pi N_0 \beta_{xx},$$

где N_0 — число молекул в единице объема. Тогда для оптически изотропного кристалла получим [15, 16]

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'',$$

где

$$\left. \begin{aligned} \epsilon' &= n^2 - \kappa^2 = \epsilon_0 + \frac{4\pi N_0}{\hbar} |d_{l0}|^2 F(\omega), \\ \epsilon'' &= 2n\kappa = \frac{4\pi N_0}{\hbar} |d_{l0}|^2 S(\omega), \end{aligned} \right\} \quad (3,18)$$

где

$$F(\omega) = \text{Im}(\Lambda), \quad S(\omega) = \text{Re} \Lambda, \quad (3,19)$$

$$\Lambda = \int_0^\infty \exp \{ i\mu [\Omega - \omega + i\gamma] + g(\mu) \} d\mu, \quad (3,20)$$

$$g(\mu) = \frac{1}{2} \sum_s \{ (\bar{n}_s + 1) e^{i\mu \omega_{sl}} + \bar{n}_s e^{-i\mu \omega_{sl}} - (2\bar{n}_s + 1) \} \xi_{sl}^2, \quad (3,24)$$

$$\bar{n}_s = \left(\exp \left[\frac{\hbar \omega_{s0}}{kT} \right] - 1 \right)^{-1}.$$

Найденные выше формулы справедливы и для случая, когда в возбужденное состояние переходит молекула примеси, внедренная в кристалл. В этом случае в равенствах (3,18) N_0 должно равняться числу молекул примеси в единице объема кристалла. В случае примесных молекул иногда может реализоваться приближенно случай, при котором переход примесной молекулы не

сопровождается заметным искажением решетки ($\xi_{sl} = 0$). В этом случае $g(\mu) = 0$ и

$$\Lambda(\omega) = \frac{\gamma + i[\Omega - \omega]}{[\Omega - \omega]^2 + \gamma^2}.$$

Кривые дисперсии и коэффициента затухания (3,18) в этом предельном случае совпадают по форме с соответствующими кривыми для свободных молекул. Происходит только смещение резонансной частоты, равное

$$\Delta \equiv \Omega - \frac{\Delta \varepsilon_l}{n} = \frac{V_l}{n} + \sum_s (\omega_{s0} - \omega_{sl}) \bar{n}_s. \quad (3,22)$$

При температурах, превышающих дебаевскую, т. е. когда $kT > \hbar\omega_{s0}$,

$$\hbar\Delta = V_l + kT \sum_s (\omega_{s0} - \omega_{sl}) / \omega_{s0}. \quad (3,22a)$$

При образовании в кристалле локализованных электронных возбуждений происходит смещение молекул из равновесных положений (локальная деформация решетки весьма существенна) $\xi_{sl}^2 \neq 0$. В случае низких температур удобно преобразовать функцию (3,21) к виду

$$g(\mu) = -g_0 + \sum_s [b_s \exp(i\mu\omega_{sl}) + c_s \exp(-i\mu\omega_s)], \quad (3,23)$$

где

$$b_s = \frac{1}{2} (\bar{n}_s + 1) \xi_{sl}^2, \quad c_s = \frac{1}{2} \bar{n}_s \xi_{sl}^2, \quad g_0 = \sum_s (b_s + c_s). \quad (3,24)$$

Подставляя значение (3,23) в интеграл (3,2), преобразуем его к виду

$$\Lambda = e^{-g_0} \int_0^\infty \exp\{i\mu[\Omega + \omega + i\gamma]\} \sum_{n,m} I_{n,m}(\mu) d\mu, \quad (3,25)$$

где

$$I_{n,m}(\mu) = \frac{1}{n!m!} \left[\sum_s b_s \exp(i\mu\omega_{sl}) \right]^n \left[\sum_s c_s \exp(-i\mu\omega_s) \right]^m,$$

n и m пробегает положительные целочисленные значения от нуля до ∞ .

Предположим, что взаимодействие молекулярного возбуждения осуществляется только с такими колебаниями решетки (од-

на из оптических ветвей), для которых $\omega_{sl} = \omega_0$. Тогда интеграл (3,25) легко вычисляется, и мы получаем

$$\Lambda = e^{-g_0} \sum_{n,m} \frac{b^n c^m}{n!m!} \{\gamma + i[\Omega + (n-m)\omega_0 - \omega]\} / \{[\Omega - \omega + (n-m)\omega_0]^2 + \gamma^2\}, \quad (3,26)$$

где

$$b = \sum_s b_s; \quad c = \sum_s c_s.$$

В предельном случае низких температур $c \approx 0$, поэтому в сумме по m в равенстве (3,26) сохранится только член с $m = 0$. Следовательно,

$$\Lambda = e^{-g_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{b^n \{\gamma + i[\Omega + n\omega_0 - \omega]\}}{n! \{[\Omega + n\omega_0 - \omega]^2 + \gamma^2\}}. \quad (3,27)$$

Подставив (3,26) или (3,27) в (3,18), найдем вещественную и мнимую части диэлектрической проницаемости кристалла. При этом кривая истинного поглощения $\varepsilon''(\omega)$ изображается совокупностью эквидистантных полос¹⁾, отстоящих от частоты Ω на расстояниях $(n-m)\omega_0$. С изменением температуры положение частоты Ω немного смещается, так как согласно (3,22) смещение частоты зависит от \bar{n}_s . Одновременно изменяется и распределение интенсивностей полос, соответствующих разным n и m . Каждое слагаемое в (3,26) отвечает локальному электронному возбуждению, при котором одновременно рождаются n и исчезают m фононов. При низких температурах, когда $c \approx 0$, согласно равенству (3,27) отношение максимумов двух последующих полос равно

$$\frac{b^n (n+1)!}{b^{n+1} n!} = \frac{n+1}{b}. \quad (3,28)$$

Если

$$b = \frac{1}{2} \sum_s (\bar{n}_s + 1) \xi_{sl}^2 < 1, \quad (3,29)$$

то каждый последующий максимум меньше предыдущего. При этом максимальное поглощение соответствует бесфононовому переходу ($n = 0$).

Бесфононовый переход $n = m = 0$ определяется значением

$$\Lambda_0 = \frac{\gamma + i(\Omega - \omega)}{[\Omega - \omega]^2 + \gamma^2} \exp(-g_0).$$

¹⁾ Этот результат впервые был получен в работе Хуана и Райса [14].

Соответствующая бесфононовому переходу мнимая часть диэлектрической проницаемости равна

$$\varepsilon'' = \frac{4\pi N_0}{h} |d_{10}|^2 \frac{\gamma}{(\Omega - \omega)^2 + \gamma^2} e^{-g_0},$$

где

$$g_0 = \sum_s \left(\bar{n}_s + \frac{1}{2} \right) \xi_{sl}^2.$$

Следовательно, при повышении температуры максимум кривой бесфононовых переходов уменьшается.

Если при некоторой малой температуре выполняется неравенство (3,29) и главный максимум поглощения соответствует бесфононовому переходу (рис.

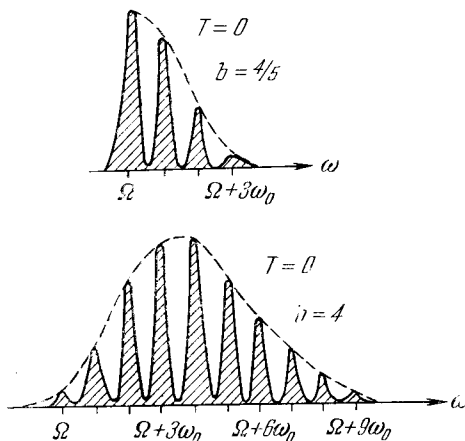


Рис. 38. Качественное изменение характера истинного поглощения для разных значений параметра b , определяющего величину связи электронного возбуждения с колебаниями решетки.

ся, интенсивность же каждого максимума из-за множителя $\exp(-g_0)$ уменьшается. Рассмотренный здесь случай взаимодействия электронного возбуждения с фононами только одной частоты является идеализацией. Кроме фононов частоты ω_0 будут рождаться и поглощаться фононы других частот. Системы полос, относящихся к таким переходам, должны накладываться на картину, изображенную на рис. 38, и будет заполняться площадь, ограниченная пунктирной кривой.

38), то при возрастании температуры величина b может стать больше единицы; тогда согласно равенству (3,28) в первых пиках полосы поглощения (когда $n < b - 1$) последующие максимумы будут больше предыдущих. При повышении температуры кроме возрастания b сделаются отличными от нуля значения c и, следовательно, будут появляться новые максимумы, соответствующие значениям $m \neq 0$ в выражении (3,36). Часть из них (при $m > n$) будет располагаться с длинноволновой стороны от частоты Ω бесфононового перехода. Вследствие возрастания величин b и c область поглощения расширяет-

Если во взаимодействии электронных возбуждений с колебаниями решетки участвуют фононы с разными частотами, то удобно представить функцию (3,23) в следующем виде:

$$g(\mu) = -g_0 + \sum_s (b_s + c_s) \cos \mu \omega_{sl} + i \sum_s (b_s - c_s) \sin \mu \omega_{sl}, \quad (3,30)$$

где b_s , c_s и g_0 определены выражениями (3,24). В этом случае

$$\Lambda = e^{-g_0} \int_0^{\infty} \exp \left\{ i\mu \left[\Omega - \omega + \sum_s (b_s - c_s) \frac{\sin \mu \omega_{sl}}{\mu} \right] - \mu\gamma + \sum_s (b_s + c_s) \cos \mu \omega_{sl} \right\} d\mu. \quad (3,31)$$

Из вида подинтегрального выражения (3,31) следует, что величина Λ в основном зависит от небольшой области значений $\mu \approx 0$. Поэтому заменим интеграл (3,31) интегралом, взятым в пределах 0, μ_0 .

Если $\omega_s \leq \omega_0$, то выберем $\mu_0 = 1/\omega_0$; тогда для $\mu < \mu_0$ можно преобразовать (3,30) к виду

$$g(\mu) = i\mu A - \mu^2 B^2, \quad (3,32)$$

где

$$A = \frac{1}{2} \sum_s \omega_{sl} \xi_{sl}^2, \quad B^2 = \frac{1}{2} \sum_s (2\bar{n}_s + 1) \omega_{sl}^2 \xi_{sl}^2.$$

При условии

$$B^2 > \frac{1}{\mu_0^2} = \omega_0^2 \quad (3,33)$$

можно преобразовать выражение (3,31) к виду

$$\Lambda = \int_0^{\infty} \exp \{ i\mu [\Omega + A - \omega] - \mu\gamma - \mu^2 B^2 \} d\mu = \frac{\gamma \sqrt{\pi}}{2B} [1 - \Phi(z)] \exp(|z|^2), \quad (3,34)$$

где

$$z = (\gamma - i[\Omega_r - \omega]) / 2B;$$

$$\Omega_r = \Omega + A$$

— резонансная частота; $\Phi(z)$ — гауссова функция ошибок,

определяемая интегралом

$$\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy = \begin{cases} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(z - \frac{z^3}{3} + \dots \right), & \text{если } z < 1; \\ 1, & \text{если } z > 1. \end{cases} \quad (3,35)$$

В области, близкой к резонансной частоте $\left| \frac{\Omega_r - \omega}{2B} \right| < 1$, после выделения в (3,34) вещественной и мнимой частей и при учете равенств (3,18) и (3,19) получим, при условии $B \gg \gamma$,

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 + \mathcal{D} \frac{\Omega_r - \omega}{B^2} \exp \left[\frac{\gamma^2 - (\Omega_r - \omega)^2}{4B^2} \right], \quad (3,36)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\gamma \sqrt{\pi}}{2} \frac{\mathcal{D}}{B} \exp \left[\frac{\gamma^2 - (\Omega_r - \omega)^2}{4B^2} \right], \quad (3,37)$$

где

$$\mathcal{D} \equiv \frac{4\pi N_0 |d_l|^2}{h}.$$

В области, далекой от резонанса, имеем

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon' &= \varepsilon_0 + \frac{\mathcal{D}(\Omega_r - \omega)}{(\Omega_r - \omega)^2 + \gamma^2}, \\ \varepsilon'' &= \frac{\mathcal{D}\gamma}{(\Omega_r - \omega)^2 + \gamma^2}. \end{aligned} \right\} \quad (3,38)$$

Итак, при выполнении неравенств (3,33) кривая $\varepsilon''(\omega)$ вблизи резонансной частоты имеет форму кривой Гаусса. Этот результат для поглощения света примесными молекулами был также получен Пекаром [2].

Вещественная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon'(\omega)$ изображается функцией (3,36), изменяющейся более резко, чем обычная дисперсионная кривая свободных молекул.

При не очень малых значениях z надо учесть и кубический член в разложении (3,35). Тогда кривая $\varepsilon'(\omega)$ будет содержать слагаемое, приводящее к «асимметрии» кривой, изображающей зависимость вещественной части диэлектрической проницаемости от частоты:

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 + \frac{\mathcal{D}}{B^2} (\Omega_r - \omega) \left[1 - \frac{(\Omega_r - \omega)^2}{24B^2} \right] \exp \left\{ -\frac{(\Omega_r - \omega)^2}{4B^2} \right\}.$$

Мнимая часть диэлектрической проницаемости при этом практически не изменяется:

$$\varepsilon'' = \frac{\gamma \sqrt{\pi} \mathcal{D}}{2B} \left[1 + \frac{\gamma (\Omega_r - \omega)^2}{4 \sqrt{\pi} B^3} \right] \exp \left\{ -\frac{(\Omega_r - \omega)^2}{4B^2} \right\}.$$

§ 4. Теория сильной связи электронных возбуждений с фононами в представлении вторичного квантования

В этом параграфе мы исследуем в представлении вторичного квантования случай сильной связи электронных возбуждений кристалла с фононами. При закрепленных в положениях R молекулах кристалла (адиабатическое приближение) оператор энергии кристалла согласно § 1 гл. IV можно записать в виде

$$H_a(R) = \sum_n [\Delta \varepsilon_n + D_n(R)] B_n^+ B_n + \sum_{n, m} M_{nm}(R) B_m^+ B_n + W(R), \quad (4,1)$$

где

$$D_n(R) = \sum_{m(\neq n)} D_{nm}(R);$$

$W(R)$ — оператор потенциальной энергии невозбужденных молекул; B_n^+ и B_n — операторы рождения и уничтожения электронного возбуждения в молекуле, занимающей узел n решетки кристалла, удовлетворяющие перестановочным соотношениям

$$[B_n, B_m^+] = \delta_{n, m}.$$

Приближение сильной связи осуществляется при выполнении неравенств

$$D_{nm}(R) \gg M_{nm}(R).$$

Если выполняются эти неравенства, то электронные возбуждения отдельных молекул почти независимы друг от друга и оператор энергии (4,1) можно заменить приближенным выражением

$$H_a(R) = \sum_n [\Delta \varepsilon_n + D_n(R)] B_n^+ B_n + W(R). \quad (4,2)$$

Пусть значение $R = 0$ соответствует положениям равновесия молекул, при которых функция $W(R)$ имеет минимум. Тогда, разлагая функции $D_{nm}(R)$ и $W(R)$ в ряды по степеням отклонений от положений равновесия и сохраняя первые слагаемые, зависящие от R [линейные в $D_{nm}(R)$ и квадратичные в $W(R)$], найдем¹⁾, после добавления к оператору (4,2) оператора кинетической энергии колебаний молекул в кристалле, оператор

1) Сохраняя в разложении $D_{nm}(R)$ по R линейные члены, мы учитываем только изменение положений равновесия, относительно которых происходят колебания молекул в кристалле, и не учитываем изменения частот нормальных колебаний (см. § 3).

Гамильтона электронных возбуждений кристалла и колебаний молекул.

В частности, если нас будут интересовать возбужденные электронные состояния кристалла, при которых электронное возбуждение сосредоточено на молекуле, находящейся в узле n , оператор Гамильтона можно записать в виде

$$H = H_{эл} + H_{кол} + H_{вз}. \quad (4,3)$$

Здесь

$$H_{эл} = E_n B_n^+ B_n,$$

где

$$E_n = \Delta \varepsilon_n + D_n(0)$$

— энергия электронного возбуждения n -й молекулы при жестком закреплении всех молекул кристалла в равновесных положениях $R = 0$. Эта энергия отличается от энергии возбуждения свободной молекулы на величину $D_n(0)$, учитывающую изменение энергии взаимодействия этой молекулы со всеми другими молекулами кристалла при переходе ее в возбужденное состояние. Оператор энергии колебаний молекул в кристалле

$$H_{кол} = \sum_{s, q} \Omega_s(q) \left(b_{sq}^+ b_{sq} + \frac{1}{2} \right); \quad (4,4)$$

$\Omega_s(q)$ — частоты нормальных колебаний (здесь и ниже используется система единиц, в которой $\hbar = 1$); b_{sq}^+ и b_{sq} являются соответственно операторами рождения и уничтожения фононов ветви s с волновым вектором q . Они удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[b_{sq}, b_{s'q'}^+] = \delta_{ss'} \delta_{qq'}, \quad [b_{sq}, b_{s'q'}] = 0$$

и коммутируют с операторами B_n электронных возбуждений.

Наконец,

$$H_{вз} = B_n^+ B_n \sum_{s, q} \chi(s, q) (b_{sq} + b_{s, -q}^+) \quad (4,5)$$

— оператор взаимодействия электронных возбуждений с колебаниями молекул. При этом

$$\chi(s, q) = \chi^*(s, -q) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m, j} \frac{e_s^j(q)}{\sqrt{2I_j \Omega_s(q)}} \left\{ \left[\frac{\partial}{\partial R_m^j} + e^{iq(m-n)} \frac{\partial}{\partial R_m^j} \right] D_{nm}(R) \right\}_a.$$

В гайзенберговском представлении временная зависимость операторов B_n и b_{sq} определяется системой уравнений

$$i \frac{dB_n}{dt} = [B_n, H] = E_n B_n + B_n \sum_{s, q} \chi(s, q) (b_{sq} + b_{s, -q}^+),$$

$$i \frac{db_{sq}}{dt} = [b_{sq}, H] = \Omega_s(q) b_{sq} + \chi^*(s, q) B_n^+ B_n.$$

Оператор Гамильтона (4,3) замечателен тем, что он приводится к диагональному виду при любой величине функции связи $\chi(s, q)$ электронных возбуждений с колебаниями молекул. Такая диагонализация осуществляется с помощью перехода от операторов B_n, b_{sq} к новым операторам A_n и a_{sq} , определяемым с помощью соотношений

$$B_n = S A_n S^+, \quad b_{sq} = S a_{sq} S^+, \quad (4,6)$$

где

$$S = \exp \{ \hat{\sigma} A_n^+ A_n \}, \quad (4,7)$$

$$\hat{\sigma} = \sum_{s, q} \Omega_s^{-1}(q) [\chi^*(s, q) a_{sq}^+ - \chi(s, q) a_{sq}]. \quad (4,8)$$

Используя правила унитарных преобразований операторов (см. математическое дополнение А), находим

$$\left. \begin{aligned} B_n &= A_n \exp(-\hat{\sigma}), \\ b_{sq} &= a_{sq} - \frac{\chi^*(s, q)}{\Omega_s(q)} A_n^+ A_n. \end{aligned} \right\} \quad (4,9)$$

Вследствие унитарности преобразований (4,6) новые операторы удовлетворяют тем же перестановочным соотношениям, что и старые, т. е.

$$[A_n, A_m^+] = \delta_{n, m}, \quad [a_{sq}, a_{s'q'}^+] = \delta_{ss'} \delta_{qq'}, \dots$$

После подстановки выражений (4,9) в оператор Гамильтона (4,3) он преобразуется к диагональному виду относительно новых операторов:

$$H = \mathcal{E}_n A_n^+ A_n + \sum_{s, q} \Omega_s(q) \left(a_{sq}^+ a_{sq} + \frac{1}{2} \right), \quad (4,10)$$

где

$$\mathcal{E}_n = \Delta \varepsilon_n + D_n(0) - \sum_{s, q} \frac{|\chi(s, q)|^2}{\Omega_s(q)} \quad (4,11)$$

— энергия электронного возбуждения молекулы и энергия деформации решетки вокруг возбужденной молекулы. При

получении оператора (4,10) было учтено, что молекула может находиться только в одном возбужденном состоянии, т. е. собственные значения оператора $A_n^+ A_n$ равны либо 0, либо 1, поэтому $(A_n^+ A_n)^2 = A_n^+ A_n$.

Из вида оператора энергии (4,10) следует, что новые операторы A_n и a_{sq} характеризуют стационарные элементарные возбуждения кристалла, которые учитывают деформацию решетки в области возбужденной молекулы.

Зависимость от времени новых операторов в гайзенберговском представлении определяется простыми выражениями:

$$\left. \begin{aligned} A_n(t) &= e^{iHt} A_n e^{-iHt} = A_n \exp(-i\mathcal{E}_n t), \\ a_{sq}(t) &= e^{iHt} a_{sq} e^{-iHt} = a_{sq} \exp(-i\Omega_s(\mathbf{q})t). \end{aligned} \right\} \quad (4,12)$$

Согласно общей теории (§ 2 гл. IV) диэлектрическая проницаемость оптически изотропного кристалла выражается с помощью формулы

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 - \frac{4\pi d^2 \omega_f}{v\omega} G_r(\omega) \quad (4,13)$$

через фурье-образ запаздывающей функции Грина, соответствующей электронным возбуждениям молекул. Эта функция Грина определяется через операторы электронных возбуждений B_n с помощью соотношения

$$G_r(t) = -i\Theta(t) \langle [B_n(t), B_n^+(0)] \rangle, \quad (4,14)$$

где

$$B_n(t) = e^{iHt} B_n e^{-iHt} \quad (4,15)$$

— гайзенберговское представление оператора уничтожения возбуждения на молекуле n . Учитывая (4,9), можно выразить оператор (4,15) через новые операторы:

$$B_n(t) = e^{-\hat{\sigma}(t)} A_n(0) \exp(-i\mathcal{E}_n t), \quad (4,16)$$

где

$$\hat{\sigma}(t) = \sum_{s, \mathbf{q}} \Omega_s^{-1}(\mathbf{q}) [\chi_{(s, \mathbf{q})}^* e^{i\Omega_s(\mathbf{q})t} a_{sq}^+ - \chi(s, \mathbf{q}) e^{-i\Omega_s(\mathbf{q})t} a_{sq}]. \quad (4,17)$$

Подставив значение (4,16) в функцию Грина (4,14), находим

$$G_r(t) = -i\Theta(t) \langle e^{-\hat{\sigma}(t)} \hat{e}^{\hat{\sigma}(0)} \rangle \exp(-i\mathcal{E}_n t). \quad (4,18)$$

Учитывая явный вид оператора (4,17), можно написать

$$\langle e^{-\hat{\sigma}(t)} \hat{e}^{\hat{\sigma}(0)} \rangle = \prod_{s, \mathbf{q}} \langle M_{sq} \rangle, \quad (4,19)$$

где

$$M_{sq} = \exp\{\alpha_{sq}^*(t) a_{sq}^+ - \alpha_{sq}(t) a_{sq}\} \exp\{\alpha_{sq}(0) a_{sq} - \alpha_{sq}^*(0) a_{sq}^+\}, \quad (4,20)$$

$$\alpha_{sq}(t) = -\Omega_s^{-1}(\mathbf{q}) \chi(s, \mathbf{q}) \exp\{-i\Omega_s(\mathbf{q})t\}.$$

Используя формулу (Г,12) математического дополнения, находим

$$\langle M_{sq} \rangle = \exp\{\Omega_s^{-2}(\mathbf{q}) |\chi(s, \mathbf{q})|^2 [(\bar{n}_{sq} + 1) e^{-i\Omega_s(\mathbf{q})t} + \bar{n}_{sq} e^{i\Omega_s(\mathbf{q})t} - (2\bar{n}_{sq} + 1)]\}.$$

Подставив найденное значение в равенство (4,20), получаем

$$\langle e^{-\hat{\sigma}(t)} \hat{e}^{\hat{\sigma}(0)} \rangle = \exp g(t), \quad (4,21)$$

где

$$g(t) = \sum_{s, \mathbf{q}} \Omega_s^{-2}(\mathbf{q}) |\chi(s, \mathbf{q})|^2 \{(\bar{n}_{sq} + 1) e^{-i\Omega_s(\mathbf{q})t} + \bar{n}_{sq} e^{i\Omega_s(\mathbf{q})t} - (2\bar{n}_{sq} + 1)\}. \quad (4,22)$$

Фурье-образ запаздывающей функции Грина (4,18) при учете выражения (4,21) определяется интегралом

$$G_r(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t - \eta t} G(t) dt = -i \int_0^{\infty} \exp\{i(\omega - \mathcal{E}_n + i\eta)t + g(t)\} dt. \quad (4,23)$$

Если ввести величины ξ_{sq} с помощью соотношений

$$\xi_{sq}^2 = 2\Omega_s^{-2}(\mathbf{q}) |\chi(s, \mathbf{q})|^2, \quad (4,24)$$

то легко убедиться, что фурье-образ запаздывающей функции Грина (4,23) связан с рассмотренной в § 3 функцией $\Lambda(\omega)$ (3,19) простым соотношением

$$G_r(\omega) = -i\Lambda^*(\omega), \quad (4,25)$$

если в функции $\Lambda(\omega)$ не учитывать изменение частот нормальных колебаний при электронном возбуждении. Подставив значение (4,25) в равенство (4,13) и выделив вещественную и мнимую части, получим в области частот $\omega \sim \omega_f$ выражения, совпадающие с выражениями (3,18), исследованными в § 3.

§ 5. Экситоны в кристаллах малой толщины

При экспериментальном изучении спектров поглощения и дисперсии кристаллов в области сильного поглощения приходится пользоваться весьма тонкими пленками (порядка 0,1 мк) монокристаллов. При исследовании поглощения света в тонких

пленках монокристаллов антрацена Бродни [25, 26] обнаружил осциллирующую зависимость коэффициентов затухания и преломления световых волн при изменении толщины пленки. Для интерпретации этих результатов Давыдов [27] предложил учитывать дискретность значений энергии и волнового вектора экситонов в тонких пленках кристаллов. Как показано в работе [27], следствием этой дискретности является то, что интенсивность взаимодействия света с кристаллом меняется немонотонно с изменением толщины кристалла.

Теория экситонных состояний в тонких пленках монокристаллов находится еще в начальной стадии развития. Характерные особенности взаимодействия света с тонкими пленками кристаллов, по-видимому, могут проявиться в том случае, когда толщина пленки сравнима с длиной волны света. Но при таких толщинах пленок применимость обычных макроскопических понятий диэлектрической проницаемости, коэффициентов затухания и преломления требует специального исследования.

Для выяснения особенностей взаимодействия кристаллов малой толщины со светом рассмотрим кубический кристалл с постоянной решетки a с одной изотропной молекулой в элементарной ячейке. Предположим, что кристалл безгранично простирается в направлении осей x и y и состоит из N_3 молекулярных слоев в направлении z . Исследуем возможные значения энергии экситонных состояний такого кристалла, предполагая, что молекулы

жестко закреплены в узлах решетки $\mathbf{n} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i$, где n_i — целые числа. В пленках большой площади выбор граничных условий в плоскости xy не играет существенной роли. Поэтому можно принять условия цикличности с большими периодами $N_1 \mathbf{a}_1$ и $N_2 \mathbf{a}_2$, где N_1 и $N_2 \gg N_3$. Граничные условия вдоль оси z сводятся к требованию отсутствия молекул при значениях $n_3 \leq 0$ и $n_3 \geq N_3 + 1$. Общее число молекул в рассматриваемой области кристалла равно $N_1 N_2 N_3$.

Оператор энергии возбужденных состояний кристалла в гайтлер-лондонском приближении в представлении вторичного квантования согласно (III; 2,21) при учете только одного возбужденного состояния молекул имеет вид

$$\Delta H = (\Delta \epsilon + D) \sum_{\mathbf{n}} B_{\mathbf{n}}^+ B_{\mathbf{n}} + \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} M_{\mathbf{nm}} B_{\mathbf{m}}^+ B_{\mathbf{n}}, \quad (5.1)$$

где $\Delta \epsilon$ — энергия возбуждения молекулы; D — разность энергий взаимодействия возбужденной и невозбужденной молекул со всеми остальными молекулами кристалла. Для молекул, не имею-

щих постоянного дипольного момента, при вычислении D достаточно учесть взаимодействие только с ближайшими молекулами. Поэтому мы считаем, что величина D не зависит от места возбужденной молекулы, и выносим ее за знак суммы; $M_{\mathbf{nm}}$ — матричный элемент передачи возбуждения между молекулами \mathbf{n} и \mathbf{m} . В кристаллах бесконечных размеров этот матричный элемент зависит только от разности $\mathbf{n} - \mathbf{m}$. Допустим, что это свойство сохраняется и в тонкой пленке. $B_{\mathbf{n}}^+$ и $B_{\mathbf{n}}$ — операторы рождения и уничтожения возбуждения на молекуле \mathbf{n} . Эти операторы удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$B_{\mathbf{m}} B_{\mathbf{n}}^+ - B_{\mathbf{n}}^+ B_{\mathbf{m}} = \delta_{\mathbf{nm}}. \quad (5.2)$$

Чтобы найти энергию электронных возбуждений кристалла, описываемых оператором Гамильтона (5.1), надо этот оператор преобразовать к диагональному виду. Можно убедиться, что такая диагонализация оператора (5.1) осуществляется каноническим преобразованием от операторов $B_{\mathbf{n}}$ к новым операторам $V(\mathbf{k}_{\perp}, k_3)$ с помощью унитарного преобразования

$$B_{\mathbf{n}} = \sum_{k_3} \sum_{\mathbf{k}_{\perp}} V(\mathbf{k}_{\perp}, k_3) u_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}_{\perp}, k_3), \quad (5.3)$$

где

$$u_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}_{\perp}, k_3) = \left. \begin{aligned} & \sqrt{\frac{2}{N}} e^{i\mathbf{k}_{\perp} \cdot \mathbf{n}_{\perp}} \sin(k_3 n_3 a), \\ & N = N_1 N_2 (N_3 + 1), \quad n_3 = 1, 2, \dots, N_3, \end{aligned} \right\} \quad (5.4)$$

$$\left. \begin{aligned} k_3 &= \frac{2\pi v_3}{a(N_3 + 1)}, \quad v_3 = 1, 2, \dots, N_3, \\ \mathbf{k}_{\perp} &= \frac{2\pi}{a^2} [v_1 \mathbf{a}_1 + v_2 \mathbf{a}_2], \quad -\frac{N_i}{2} \leq v_i < \frac{N_i}{2}, \quad i = 1, 2 \end{aligned} \right\} \quad (5.5)$$

— волновой вектор, перпендикулярный оси \mathbf{a}_3 ;

$$\mathbf{n}_{\perp} = \mathbf{a}_1 n_1 + \mathbf{a}_2 n_2, \quad n_i = 0, \pm 1, \dots, \pm \frac{N_i}{2}; \quad i = 1, 2.$$

Функции преобразования (5.3) удовлетворяют условиям ортонормированности

$$\left. \begin{aligned} \sum_{\mathbf{n}} u_{\mathbf{n}}^*(\mathbf{k}'_{\perp}, k'_3) u_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}_{\perp}, k_3) &= \delta_{\mathbf{k}'_{\perp} \mathbf{k}_{\perp}} \delta_{k'_3 k_3}, \\ \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{k}_{\perp}} u_{\mathbf{n}}^*(\mathbf{k}_{\perp}, k_3) u_{\mathbf{m}}(\mathbf{l}_{\perp}, l_3) &= \delta_{\mathbf{nm}}. \end{aligned} \right\} \quad (5.6)$$

Подставив выражение (5,3) в оператор (5,1) и учитывая (5,6), находим

$$\Delta H_{\text{ex}} = \sum_{k_{\perp}, k_{\parallel}} E(k_{\perp}, k_{\parallel}) B^+(k_{\perp}, k_{\parallel}) B(k_{\perp}, k_{\parallel}), \quad (5,7)$$

где

$$E(k_{\perp}, k_{\parallel}) = \Delta\varepsilon + D + L(k_{\perp}, k_{\parallel}), \quad (5,8)$$

$$L(k_{\perp}, k_{\parallel}) = \sum_{n, m} u_{nm}^*(k_{\perp}, k_{\parallel}) M_{nm} u_n(k_{\perp}, k_{\parallel}). \quad (5,9)$$

Пользуясь условиями (5,6), с помощью равенства (5,2) можно показать, что новые операторы $B(k_{\perp}, k_{\parallel})$ удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$B(k_{\perp}, k_{\parallel}) B^+(k'_{\perp}, k'_{\parallel}) - B^+(k'_{\perp}, k'_{\parallel}) B(k_{\perp}, k_{\parallel}) = \delta_{k_{\perp} k'_{\perp}} \delta_{k_{\parallel} k'_{\parallel}}.$$

Следовательно, операторы $B^+(k_{\perp}, k_{\parallel})$ являются операторами рождения коллективных электронных возбуждений кристалла, характеризующихся вектором k_{\perp} , числом k_{\parallel} и энергией (5,8). Операторы $B(k_{\perp}, k_{\parallel})$ уничтожают соответствующие состояния. Оператор $B^+(k_{\perp}, k_{\parallel}) B(k_{\perp}, k_{\parallel})$ коммутирует с оператором энергии возбуждения кристалла (5,7) и является оператором числа возбужденных состояний k_{\perp}, k_{\parallel} . Собственные значения этого оператора равны 0, 1, 2, ...

Энергии элементарных возбуждений $E(k_{\perp}, k_{\parallel})$ образуют квазинепрерывную зону с $N_1 N_2 N_3$ подуровнями. Вследствие неравенства $N_1, N_2 \gg N_3$ эти подуровни разбиваются на N_3 группы, различающихся значениями k_{\parallel} . В каждой группе (фиксировано k_{\parallel}) имеется $N_1 N_2$ тесно расположенных подуровней.

В координатном представлении волновые функции элементарных возбуждений k_{\parallel}, k_{\perp} имеют вид

$$\Phi(k_{\parallel}, k_{\perp}) = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_n e^{ik_{\perp} n_{\perp}} \sin(k_{\parallel} n_{\parallel} a) \psi_n, \quad (5,10)$$

где

$$\psi_n = \varphi_n^f \prod_{m(\neq n)} \varphi_m^0$$

— волновые функции, изображающие состояния кристалла, при которых возбуждена молекула в узле n , а остальные молекулы находятся в основном состоянии. При $k_{\perp} = 0$ и $k_{\parallel} = \frac{\pi \nu_3}{a(N_3 + 1)}$ волновые функции (5,10) являются стоячими волнами с числом узлов, равным $(\nu_3 - 1)$.

Согласно выражению (5,10) элементарные возбуждения k_{\perp}, k_{\parallel} имеют определенную проекцию квазиимпульса $\hbar k_{\perp}$, перпендикулярную оси a_3 . Составляющая квазиимпульса вдоль оси a_3 не имеет определенного значения. Каждое состояние с определенным значением k_{\parallel} является суперпозицией двух состояний с проекциями импульсов $\pm \hbar k_{\parallel}$. Эти элементарные возбуждения охватывают всю область кристалла, и мы будем называть их экситонами, хотя $\hbar k_{\parallel}$ не имеет определенного значения.

В координатном представлении оператор взаимодействия кристалла с поперечным электромагнитным полем напряженности

$$E(r, t) = E_0 \sin(Qr) e^{-i\omega t} + \text{эрм. сопр.}, \quad (5,11)$$

$$Q \parallel a_3, \quad E_0 Q = 0,$$

можно записать в виде

$$V(t) = w e^{-i\omega t} + \text{эрм. сопр.}, \quad (5,12)$$

где

$$w = -\frac{ie}{m\omega c} (E_0 \hat{p}_n) \sin(Qn_3 a);$$

\hat{p}_n — оператор импульса всех электронов молекулы. В представлении чисел заполнения этот оператор имеет вид

$$\hat{p}_n = \{ \langle \varphi_f | \hat{p}_n | \varphi_0 \rangle B_n^+ + \langle \varphi_0 | \hat{p}_n | \varphi_f \rangle B_n \}.$$

Поскольку

$$\langle \varphi_f | \hat{p}_n | \varphi_0 \rangle = im\omega_f \langle \varphi_f | r | \varphi_0 \rangle,$$

то выражение (5,12) преобразуется к виду

$$w = \frac{\omega_f}{\omega} (E_0 d) \sum_n (B_n^+ - B_n) \sin(Qn_3 a), \quad (5,13)$$

$d = \langle \varphi_f | er | \varphi_0 \rangle$ — дипольный электрический момент квантового перехода в молекуле. Вследствие предполагаемой изотропии молекул вектор d параллелен вектору напряженности поля E_0 . С помощью преобразования (5,3) находим оператор взаимодействия (5,13) в виде

$$w = \frac{\omega_f}{\omega} \sqrt{\frac{N}{2}} \sum_{k_{\perp}, k_{\parallel}} \{ B^+(k_{\perp}, k_{\parallel}) - B(-k_{\perp}, k_{\parallel}) \} \delta_{k_{\perp} 0} \Delta(k_{\parallel} - Q), \quad (5,14)$$

где

$$\Delta(x - y) = \frac{\cos \{ (N_3 + 1) (x - y) a/2 \} \sin \{ N_3 (x - y) a/2 \}}{(N_3 + 1) \sin \{ (x - y) a/2 \}} \quad (5,15)$$

— функция, введенная в работе [27]. Она равна единице при $x = y = \frac{2\pi v_3}{a(N_3 + 1)}$ и обращается в нуль при $|x - y| = \frac{2\pi}{aN_3}$. При дальнейшем увеличении разности $|x - y|$ функция (5,15) периодически достигает значений, не превышающих N_3^{-1} . При $N_3 \rightarrow \infty$ эта функция сводится к символу Кронекера $\delta_{k_3, Q}$.

Итак, согласно равенству (5,14) имеется немонотонная зависимость оператора w от толщины пленки. Максимальное значение оператора взаимодействия световой волны с кристаллом малой толщины происходит в том случае, когда волновое число Q волны принимает значения

$$Q = k_3 \equiv \frac{2\pi v_3}{a(N_3 + 1)}, \quad \text{где } v_3 = 1, 2, \dots, N_3. \quad (5,16)$$

В кристаллах больших размеров ($N_3 \gg 1$) дискретность значений N_3 в равенстве (5,16) не имеет существенного значения, так как соседние k_3 мало отличаются друг от друга. При малых значениях N_3 дискретность k_3 очень существенна, однако при очень малых значениях N_3 сглаживается острый максимум функции (5,15), определяющей резонанс по волновым числам.

Ниже мы рассмотрим не очень тонкие ($N_3 \geq 100$) монокристаллические пленки, для которых еще можно пользоваться макроскопическим понятием диэлектрической проницаемости. Вычислим диэлектрическую проницаемость такого кристалла, используя метод запаздывающих функций Грина, изложенный в § 2 гл. IV.

Оператор удельного электрического момента кристалла в области узла n в координатном представлении имеет вид

$$\mathbf{P}(n) = \frac{e\mathbf{r}_n}{v},$$

где v — объем элементарной ячейки кристалла. В гайзенберговском представлении и представлении чисел заполнения экситонов при учете (5,3) он преобразуется к виду (см. аналогичное преобразование (IV; 2,17) в бесконечных кристаллах)

$$\tilde{\mathbf{P}}(n, t) = \frac{d}{v} \sqrt{\frac{v}{N}} \sum_{k_3 k_{\perp}} \{B^+(-\mathbf{k}_{\perp}, k_3; t) + B(\mathbf{k}_{\perp}, k_3; t)\} e^{i\mathbf{k}_{\perp} n_{\perp}} \sin(k_3 n_3 a). \quad (5,17)$$

Среднее значение оператора удельного электрического момента кристалла (5,17) можно вычислить с помощью формулы Кубо [28, 29]

$$\langle \mathbf{P}(n, t) \rangle = \text{Sp} \{ \tilde{\rho}(t) \tilde{\mathbf{P}}(n, t) \}, \quad (5,18)$$

где

$$\tilde{\rho}(t) = \rho_0 - i \int_{-\infty}^t |\tilde{V}(\tau), \rho_0| d\tau; \\ \tilde{V}(\tau) = \frac{(E_0 d) \omega_f}{\omega} \sqrt{\frac{v}{N}} \sum_{k_3 k_{\perp}} \{B^+(-\mathbf{k}_{\perp}, k_3; \tau) - B(-\mathbf{k}_{\perp}, k_3; \tau)\} \delta_{k_{\perp} 0} \Delta(k_3 - Q); \quad (5,19)$$

ρ_0 — матрица плотности, определяющая состояния кристалла без поля при температуре T . В формулах (5,17) и (5,19) (при $\hbar = 1$)^{*}

$$B(\mathbf{k}_{\perp}, k_3, t) = e^{iHt} B(\mathbf{k}_{\perp}, k_3) e^{-iHt} \quad (5,20)$$

— гайзенберговское представление операторов экситонов; H — полный оператор Гамильтона системы, включающий взаимодействие экситонов с фононами колебаний решетки.

Подставив в (5,18) значения (5,17) и (5,19), находим среднее значение удельной поляризации, образуемой в кристалле волной (5,11) при учете только одного возбужденного состояния молекулы:

$$\langle \mathbf{P}(n, t) \rangle = \frac{E_0 d^2 \omega_f}{\omega v} \sum_{k_3} \{G_r^+(k_3, -\omega) - G_r(k_3, \omega)\} \times \\ \times \Delta(k_3 - Q) \sin(k_3 n_3 a) e^{-i\omega t} + \text{эрм. сопр.}, \quad (5,21)$$

где $G_r(k_3, \omega)$ — фурье-компоненты запаздывающих функций Грина экситонов, определяемых соотношениями

$$G_r(k_3, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G_r(k_3, \tau) e^{i\omega \tau} d\tau, \quad (5,22) \\ G_r(k_3, \tau) = -i\Theta(\tau) \langle \langle B(\cdot)k_3; \tau, B^+(\cdot)k_3; 0 \rangle \rangle,$$

где

$$\langle \dots \rangle \equiv \text{Sp} \{ \rho_0 \dots \}.$$

Из (5,21) следует, что удельная поляризуемость пленки α (при нормальном падении света), определяемая из соотношения

$$\langle \mathbf{P}(n, t) \rangle = \alpha E_0 \sin(Q n_3 a) e^{-i\omega t} + \text{эрм. сопр.},$$

равна

$$\alpha = \frac{d^2 \omega_f}{\omega v} \sum_{k_3=1}^{N_3} \{G_r^+(k_3, -\omega) - G_r(k_3, \omega)\} \Delta(k_3 - Q) \frac{\sin(k_3 n_3 a)}{\sin(Q n_3 a)}. \quad (5,23)$$

Соответствующая компонента тензора диэлектрической проницаемости кристалла равна $\epsilon(Q, \omega) = \epsilon_0 + 4\pi\chi$, где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость, определяемая всеми электронными состояниями кристалла, кроме учтенных в равенстве (5,23) экситонных состояний.

При абсолютном нуле без учета колебаний молекул запаздывающая функция Грина (5,22) легко вычисляется (см. аналогичные вычисления в § 4 гл. IV). При этом получаем

$$G_r^+(k_3, \omega) = [\omega - E(0, k_3) + i\eta]^{-1}, \quad (5,24)$$

где $E(0, k_3)$ — энергия экситонов (5,8) при $k_{\perp} = 0$. Подставив значение (5,24) в равенство (5,23) и учитывая, что $G_r^+(k, -\omega) \ll G_r^+(k, \omega)$ и $\omega_f \approx \omega$, получим

$$\alpha(Q, \omega) = \frac{d^2}{v} \sum_{k_3=1}^{N_3} \frac{\Delta(k_3 - Q) \frac{\sin(k_3 n_3 a)}{\sin(Q n_3 a)}}{E(0, k_3) - \omega + i\eta}. \quad (5,25)$$

Если ввести коэффициент затухания $\gamma = 2\eta$, то это выражение с точностью до множителя $\frac{\sin(k_3 n_3 a)}{\sin(Q n_3 a)}$ совпадает с выражением, найденным в работе Давыдова [27] и в последующей работе Хога [30]. Согласно равенству (5,25) при фиксированном Q и изменении N_3 (или, наоборот, при фиксированном N_3 и изменении Q) поляризуемость α изменяется не монотонно.

При учете колебаний решетки кристалла при температурах, отличных от нуля, функция Грина экситонов (5,24) заменяется функцией Грина

$$G_r^+(k_3, \omega) = [\omega - E(0, k_3) - M(0, k_3)]^{-1},$$

где $M(0, k_3)$ — массовый оператор экситонов, взаимодействующих с фононами кристалла. При некоторых упрощающих предположениях мнимая часть этого оператора

$$\frac{1}{2} \gamma(k_3) = -\text{Im} M(0, k_3)$$

вычислялась в работе Хога [30].

§ 6. Элементарная теория правила Урбаха

При исследовании коэффициента поглощения света в серебряно-галлоидных кристаллах Урбах [31] нашел в 1953 г. эмпирическую формулу

$$\kappa(\omega) = \kappa(\omega_0) \exp\left(-\frac{\sigma(\omega_0 - \omega)}{kT}\right), \quad (6,1)$$

определяющую в области $\omega < \omega_0$ зависимость коэффициента поглощения от энергии ¹⁾ фотона ω и температуры кристалла. При значениях параметра σ , близких к единице, формула (6,1) хорошо описывала длинноволновый край полосы поглощения в широком интервале частот и температур. В дальнейшем выяснилось, что формула (6,1) удивительно точно передает изменение (на 4—6 порядков) коэффициента поглощения при изменении частоты в длинноволновых краях первых полос собственного (экситоны и локальные возбуждения) и примесного поглощения многих типов кристаллов.

Для объяснения температурной зависимости коэффициента поглощения иногда приходится вводить слабую зависимость параметра σ от температуры. Например, в работе Матсуи [32] показано, что формула (6,1) хорошо передает изменение в интервале значений $10^5 - 0,1 \text{ см}^{-1}$ коэффициента поглощения света в антрацене, если при температурах 79°; 200°; 253°; 293° и 346° значения σ выбираются соответственно равными 0,630; 1,238; 1,400; 1,472 и 1,533 для первой полосы поглощения в a -компоненте спектра и соответственно значения 0,727; 1,361; 1,500; 1,539 и 1,637 для первой полосы b -компоненты. Небольшая зависимость параметра σ от температуры отмечается и в работе Мара [33]. Ссылки на более ранние экспериментальные работы можно найти в книге Нокса [34].

Были сделаны многочисленные попытки (см., например, [35—39]) теоретического объяснения формулы (6,1), получившей название *правила Урбаха*. Однако и в настоящее время не существует удовлетворительной теории, посвященной обоснованию этого правила. В книге Нокса [34] отмечается, что «обоснование правила Урбаха остается одной из важных нерешенных задач теории».

В этом параграфе мы изложим простую теорию [40] правила Урбаха²⁾. Основная идея расчета состоит в том, что длинноволновый край полосы поглощения и, следовательно, правило Урбаха обусловлены квантовыми переходами с колебательных подуровней решетки кристалла на уровень первого электронного возбуждения. По нашему мнению, неудача предшествующих теорий в объяснении правила Урбаха связана с тем, что их авторы пытались связать это правило с изменением первой полосы электронного возбуждения кристалла. Например, для объяснения правила Урбаха для длинноволновой части экситонной полосы поглощения пытались найти экситонные состояния, уровни которых расположены значительно ниже энергии экситона, возникающего в прямом переходе. Так, например, в работе [39] сделана попытка объяснения длинноволнового края полосы погло-

¹⁾ Мы используем единицы, при которых $\hbar = 1$.

²⁾ Более строгая теория изложена в работах Лубченко и автора [41].

щения путем введения представления о поляритонах (смешанных экситон-фононных состояниях). Они нашли весьма слабое поглощение, простирающееся ниже края экситонной полосы поглощения. Однако найденная ими частотная зависимость существенно отличается от предсказываемой правилом Урбаха.

Предположим, что кристалл содержит небольшое количество одинаковых примесных центров, не имеющих внутренних колебательных подуровней. Пусть $\psi_0(r)$, $\psi_f(r)$, E_0 и E_f — волновые функции и энергии основного и возбужденного электронных состояний примесной молекулы. Если не учитывать изменения частот нормальных колебаний решетки кристалла при переходе примесной молекулы в возбужденное состояние, то состояниям кристалла с энергиями

$$E_0 + \sum_s (n_s + 1/2) \Omega_s \quad \text{и} \quad E_f + \sum_s (n'_s + 1/2) \Omega_s \quad (6,2)$$

будут соответствовать в адиабатическом приближении волновые функции

$$|0, \{n_s\}\rangle = \psi_0(r) \prod_s \varphi_{n_s}(\xi_s), \quad (6,3)$$

$$|f, \{n'_s\}\rangle = \psi_f(r) \prod_s \varphi_{n'_s}(\xi_s - \xi_{s0}), \quad (6,4)$$

где $\{n_s\} = (\dots n_s \dots)$ — набор квантовых чисел n_s нормальных колебаний решетки; $n_s \Omega_s$, $\varphi_{n_s}(\xi_s)$ — энергия и волновая функция s -го нормального колебания решетки с невозбужденной примесью, характеризуемого квантовым числом $n_s = 0, 1, \dots$; $\varphi_{n_s}(\xi_s - \xi_{s0})$ — волновая функция s -го нормального колебания решетки с примесью, находящейся в f -м электронном состоянии; величины ξ_{s0} характеризуют смещения равновесных положений колебаний решетки при переходе примесной молекулы в возбужденное состояние. Они обуславливают связь электронного возбуждения с колебаниями решетки.

Длинноволновый край полосы поглощения обусловлен квантовыми переходами под действием световой волны из состояний (6,3) в бесфононовое¹⁾ возбужденное состояние $|f, \{0_s\}\rangle$. В дипольном приближении такие переходы характеризуются матричными элементами оператора дипольного электрического момента примесной молекулы, которые при учете выражений (6,3) и (6,4) равны

$$\langle f, \{0_s\} | er | 0, \{n_s\} \rangle = d_{f0} \prod_s M_{n_s, 0_s}, \quad (6,5)$$

¹⁾ В работах [41] учитывались и другие возбужденные состояния.

где d_{f0} — вектор дипольного электрического перехода в примесной молекуле;

$$M_{n_s, 0_s} = \int \varphi_{n_s}(\xi_s - \xi_{s0}) \varphi_{0_s}(\xi_s) d\xi_s$$

— интегралы наложения волновых функций s -го нормального колебания решетки, относящиеся к разным электронным состояниям примесной молекулы. При этом с точностью до величин, квадратичных относительно малых смещений ξ_{s0} , имеем

$$M_{n_s, 0_s}^2 = \begin{cases} 1 - 1/2 \xi_{s0}^2, & \text{если } n_s = 0; \\ 1/2 \xi_{s0}^2, & \text{если } n_s = 1; \\ 0, & \text{если } n_s \neq 0, 1. \end{cases} \quad (6,6)$$

При температуре T вероятность того, что состояние кристалла характеризуется функцией (6,3), пропорциональна

$$\exp\left(-\frac{\sum_s n_s \Omega_s}{kT}\right).$$

Поэтому коэффициент поглощения света частоты ω , обусловленный квантовыми переходами из всех возможных начальных состояний (6,3) в одно конечное состояние, можно записать в виде

$$\kappa(\omega) = A \sum_{\{n_s\}} |\langle f, \{0_s\} | er | 0, \{n_s\} \rangle|^2 \exp\left\{-\frac{\sum_s n_s \Omega_s}{kT}\right\} \delta\left(\omega_0 - \sum_s n_s (\Omega_s - \omega)\right),$$

где $\omega_0 = E_f - E_0$. Подставив в это выражение значение (6,5) и используя представление дельта-функции

$$\delta(x) = \text{Re} \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} e^{ix\mu} d\mu,$$

находим

$$\kappa(\omega) = \frac{2A |d_{f0}|^2}{\pi} \text{Re} \int_0^{\infty} D(\mu) e^{i\mu(\omega - \omega_0)} d\mu, \quad (6,7)$$

где, при учете (6,6),

$$D(\mu) = \sum_{\{n_s\}} \prod_s M_{n_s, 0_s}^2 \exp\left\{-\left(i\mu + \frac{1}{kT}\right) \sum_s n_s \Omega_s\right\} \approx e^{-a} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left\{ \sum_s \frac{1}{2} \xi_{s0}^2 \exp\left[-\left(i\mu + \frac{1}{kT}\right) \Omega_s\right] \right\}^m; \quad a = \frac{1}{2} \sum_s \xi_{s0}^2. \quad (6,8)$$

Наиболее просто вычисляется выражение (6,8) для эйнштейновской модели кристалла с одной оптической ветвью: $\omega_s = \omega_0$.

В этом случае

$$D(\mu) = e^{-a} \sum_m \frac{1}{m!} \left(\frac{1}{2} \sum_s \xi_{s0}^2 \right)^m \exp \left[- \left(i\mu + \frac{1}{kT} \right) m \Omega_0 \right]. \quad (6,9)$$

Подставив это значение в выражение (6,7), получаем

$$\kappa(\omega) = \kappa(\omega_0) \frac{a^n}{n!} \delta(\omega_0 - \omega - n\Omega_0) e^{-\frac{\omega_0 - \omega}{kT}}, \quad (6,10)$$

где n — целое число. Используя формулу Стирлинга $\ln n! \approx \approx n \ln n$ (при $n \gg 1$), можно преобразовать (6,10) к виду

$$\kappa(\omega) = B \delta(\omega_0 - \omega - n\Omega_0) e^{-\frac{(\omega_0 - \omega)}{kT} (1 + \zeta)}, \quad (6,11)$$

где

$$\zeta = \frac{kT}{\Omega_0} \ln \frac{\omega_0 - \omega}{a\Omega_0}. \quad (6,12)$$

Функция ζ при $\omega_0 - \omega > a\Omega_0$ слабо зависит от энергии фотона ω и в широком интервале значений ω ее можно рассматривать как параметр теории, пропорциональный температуре, если не учитывать изменения с температурой величин ω_0 , Ω_0 , ξ_{s0} .

Коэффициент поглощения, определяемый формулой (6,11), отличен от нуля для дискретных значений $\omega = \omega_0 - n\Omega_0$. Если учесть ширину γ возбужденных состояний, то дельта-функция заменится выражением

$$\gamma [(\omega_0 - \omega - n\Omega_0)^2 + \gamma^2]^{-1}$$

с максимумами $1/\gamma$, расположенными при значениях $\omega = \omega_0 - n\Omega_0$. В этом случае, при достаточно малых значениях Ω_0 , коэффициент поглощения будет непрерывной функцией ω с близко расположенными максимумами, зависимость которых от частоты совпадает с правилом Урбаха, если положить $(1 + \zeta) = \sigma$.

Рассмотрим модель кристалла с двумя оптическими ветвями $\Omega_1 = \Omega_{s1}$ и $\Omega_2 = \Omega_{s2}$. Если ввести величины

$$a_1 = \frac{1}{2} \sum_{s_1} \xi_{s_1 0}^2 \quad \text{и} \quad a_2 = \frac{1}{2} \sum_{s_2} \xi_{s_2 0}^2,$$

то выражение (6,8) преобразуется к виду

$$D(\mu) = e^{-a} \sum_{m,l} \frac{a_1^{m-l} a_2^l}{(m-l)! l!} \exp \left\{ - \left(i\mu + \frac{1}{kT} \right) [(m-l)\Omega_1 + l\Omega_2] \right\}.$$

Подставляя это значение в (6,7), получаем выражение для коэффициента поглощения

$$\kappa(\omega) = B \delta(\omega_0 - \omega - (n-l)\Omega_1 - l\Omega_2) e^{-\frac{(\omega_0 - \omega)}{kT} (1 + \zeta)}, \quad (6,13)$$

отличное от нуля для значений $\omega = \omega_0 - (n-l)\Omega_1 - l\Omega_2$ при любых целых числах n и l . При этом величина ζ определяется равенством

$$\zeta = \frac{kT}{\omega - \omega_0} \ln \sum_{l,n} \frac{a_1^{n-l} a_2^l}{(n-l)! l!},$$

где суммирование проводится по всем значениям l и n , удовлетворяющим условиям

$$(n-l)\Omega_1 + l\Omega_2 = \omega_0 - \omega, \quad l \leq n.$$

Формула (6,13) обобщается на любое число q ветвей оптических колебаний. Если положить, что частотам Ω_i соответствуют параметры $a_i = \frac{1}{2} \sum_s \xi_{s_i 0}^2$, то

$$\zeta = \frac{kT}{\omega - \omega_0} \ln \sum_{l_1, l_2, \dots, l_q} \frac{a_1^{(l_1 - l_2)} a_2^{(l_2 - l_3)} \dots a_q^{l_q}}{(l_1 - l_2)! (l_2 - l_3)! \dots l_q!}.$$

В этом случае коэффициент поглощения определяется формулой

$$\kappa(\omega) = B \delta(\omega_0 - \omega - [l_1 - l_2]\Omega_1 - [l_2 - l_3]\Omega_2 - \dots - l_q \Omega_q) e^{-\frac{(\omega_0 - \omega)}{kT} (1 + \zeta)}. \quad (6,14)$$

При учете ширины возбужденных состояний и большого числа малых частот фононов формула (6,13) перейдет в выражение

$$\kappa(\omega) = \kappa(\omega_0) e^{-\frac{(\omega_0 - \omega)}{kT} (1 + \zeta)},$$

совпадающее с правилом Урбаха (6,4).

Рассмотрим теперь локальные центры с внутренними колебаниями. Если внутренние колебания примесной молекулы в l -м электронном состоянии характеризуются энергиями ν_p (при $\nu_0 = 0$)

и волновыми функциями $\Phi_p^l(R)$, $l = 0, f$; $p = 0, 1, \dots$, то коэффициент поглощения для частот $\omega < \omega_0$ можно записать в виде

$$\kappa(\omega) = \sum_p A |\langle f, 0 | 0, \nu_p \rangle|^2 \sum_{\{n_s\}} |\langle f, \{0_s\} | e_{\mathbf{r}} | 0, \{n_s\} \rangle|^2 \times \\ \times \delta \left(\omega_0 - \nu_p - \sum_s n_s \Omega_s - \omega \right) \exp \left\{ - \frac{\nu_p + \sum_s n_s \Omega_s}{kT} \right\}, \quad (6,15)$$

где

$$\langle f, 0 | 0, \nu_p \rangle = \int \Phi_0^{*f}(R) \Phi_p^0(R) dR$$

— интеграл наложения волновых функций внутримолекулярных колебаний.

Переходя в (6,15) к интегральному представлению дельта-функции и подставляя (6,5) и (6,6), находим

$$\kappa(\omega) = \frac{2A}{\pi} \sum_p |d_{f_0}|^2 |\langle f, 0 | 0, \nu_p \rangle|^2 \operatorname{Re} \int_0^{\infty} D_p(\mu) e^{i\mu(\omega - \omega)} d\mu, \quad (6,16)$$

где

$$D_p(\mu) = \exp \left(-a - \left[i\mu + \frac{1}{kT} \right] \nu_p \right) \sum_m \frac{1}{m!} \left\{ \frac{1}{2} \sum_s \xi_{s_0}^2 e^{-\left[i\mu + \frac{1}{kT} \right] \Omega_s} \right\}^m. \quad (6,17)$$

В эйнштейновской модели кристалла ($\Omega_s = \Omega_0$) это выражение принимает вид

$$D_p(\mu) = \exp \left\{ - \left(i\mu + \frac{1}{kT} \right) \nu_p - a \right\} \sum_m \frac{a^m}{m!} e^{-\left[i\mu + \frac{1}{kT} \right] \mu \Omega_0}. \quad (6,18)$$

После подстановки (6,18) в (6,16) и проведения интегрирования получаем

$$\kappa(\omega) = B \sum_p |\langle f, 0 | 0, \nu_p \rangle|^2 e^{-\frac{\nu_p}{kT}} \delta(\omega_0 - \nu_p - \omega - n\Omega_0) e^{-\frac{\omega - \nu_p - \omega}{kT} (1+\zeta)}, \quad (6,19)$$

где

$$\zeta = \frac{kT}{\Omega_0} \ln \frac{\omega_0 - \nu_p - \omega}{\Omega_0}.$$

Из выражения (6,19) следует, что при $\nu_1 \ll kT$ основную роль в сумме играет первое слагаемое ($p=0$). При $\omega_0 - \omega > \nu_1$ и температуре $kT > \nu_1$ основная роль в поглощении при $\langle f, 0 | 0, \nu_1 \rangle \neq 0$ переходит ко второму слагаемому ($p=1$). Это правило качественно отражает закономерность, наблюдающуюся в эксперименте [34].

Итак, согласно изложенным элементарным вычислениям, «правило Урбаха» должно выполняться в конденсированных средах, в которых имеется большое число (взаимодействующих с электронным возбуждением) фононных состояний, термически возбужденных при данной температуре в соответствии с законом Больцмана. В связи с этим природа электронного возбуждения не имеет существенного значения. Необходимо лишь связать электронное возбуждение с фононами, относящимися к квазинепрерывному спектру колебаний решетки.

А. Унитарное преобразование операторов

Пусть $F(M)$ — некоторая функция оператора M . Рассмотрим преобразование

$$F' = SF(M)S^+ \quad (A,1)$$

с помощью унитарного оператора

$$S = \exp(iL), \quad SS^+ = 1, \quad (A,2)$$

где L — эрмитовый оператор, т. е. оператор, удовлетворяющий операторному равенству

$$L = L^+.$$

Если функция $F(M)$ может быть разложена в ряд по степеням M , т. е.

$$F(M) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n M^n, \quad (A,3)$$

то имеет место операторное равенство

$$SF(M)S^+ = F(SMS^+). \quad (A,4)$$

Доказательство. Согласно (A,3) имеем

$$SF(M)S^+ = \sum_n a_n (SMS^+)^n = F(SMS^+).$$

Из равенства (A,4) следует, что для определения преобразованной функции F' достаточно найти преобразование SMS^+ самого оператора M . Для вычисления преобразования SMS^+ введем вспомогательный оператор

$$S(x) = \exp(ixL), \quad (A,5)$$

где x — вещественная переменная, изменяющаяся в пределах от 0 до 1. Из определений (А,5) и (А,2) следует, что

$$S(0) = 1, \quad S(1) = S. \quad (\text{А,6})$$

Дифференцируя обе части равенства

$$M'(x) = S(x) MS^+(x)$$

по x , получим при учете определения (А,2) дифференциальное уравнение

$$\frac{dM'(x)}{dx} = iS(x)[L, M]S^+(x).$$

Решая полученное уравнение при граничных условиях (А,6), находим

$$SMS^+ = M + i \int_0^1 S(x)[L, M]S^+(x) dx. \quad (\text{А,7})$$

В частности, если выполняются равенства

$$[L, M] = \lambda, \quad [L, \lambda] = 0,$$

то выражение (А,7) значительно упрощается:

$$SMS^+ = M + i[L, M]. \quad (\text{А,8})$$

Б. Операторное тождество Вейля¹⁾

Если коммутатор двух операторов L и M коммутирует с каждым из них, то имеет место тождество

$$\exp(\alpha L) \exp(\gamma M) = \exp\{\gamma M + \alpha\gamma[L, M]\} \exp(\alpha L), \quad (\text{Б,1})$$

где α и γ — любые операторы, коммутирующие с операторами L и M .

Для доказательства тождества (Б,1) продифференцируем по вещественной переменной x равенство

$$\Lambda(x) = \exp(\alpha Lx) M \exp(-\alpha Lx). \quad (\text{Б,2})$$

Интегрируя полученное уравнение

$$\frac{d\Lambda(x)}{dx} = \alpha e^{\alpha Lx} [L, M] e^{-\alpha Lx}$$

по x в пределах от 0 до 1 и учитывая равенство (Б,2), находим

$$e^{\alpha L} M e^{-\alpha L} = M + \alpha[L, M]. \quad (\text{Б,3})$$

¹⁾ Н. Weyl, Z. Phys. 46. 1 (1928); V. S. Nanda, Indian J. Phys. 24, 181 (1950).

Умножив обе части равенства (Б,3) на γ , преобразуем его к виду

$$e^{\alpha L} \gamma M = (\gamma M + \alpha\gamma[L, M]) e^{\alpha L}. \quad (\text{Б,4})$$

Методом индукции, далее, находим равенство

$$e^{\alpha L} (\gamma M)^n = (\gamma M + \alpha\gamma[L, M])^n e^{\alpha L},$$

из которого следует искомое равенство (Б,1).

В частном случае, когда операторы L и M совпадают с операторами рождения b_s^+ и уничтожения b_s частиц в состоянии s , удовлетворяющими перестановочным соотношениям

$$[b_s, b_{s'}^+] = \delta_{ss'}, \quad [b_s, b_{s'}] = 0,$$

из тождества^{*} (Б,4) следует

$$e^{\alpha b_s} e^{\gamma b_{s'}^+} = \begin{cases} e^{\gamma b_{s'}^+} e^{\alpha b_s}, & \text{если } s \neq s'; \\ e^{\gamma b_s^+} e^{\alpha\gamma} e^{\alpha b_s}, & \text{если } s = s'. \end{cases} \quad (\text{Б,5})$$

Применяя операторное тождество (Б,1) к произведению операторов $e^{(\alpha L + \beta M)} e^{-\alpha L}$, находим

$$e^{(\alpha L + \beta M)} e^{-\alpha L} e^{\frac{1}{2} \alpha\beta [M, L]} = e^{-\alpha L} e^{(\alpha L + \beta M)} e^{-\frac{1}{2} \alpha\beta [M, L]}.$$

После умножения обеих частей этого равенства слева на оператор $e^{-\beta M}$, получим новое операторное равенство, которое при учете тождества (Б,1) можно записать в виде

$$e^{-\beta M} e^{(\alpha L + \beta M)} e^{-\alpha L} e^{\frac{1}{2} \alpha\beta [M, L]} = e^{-\alpha L} e^{(\alpha L + \beta M)} e^{-\beta M} e^{-\frac{1}{2} \alpha\beta [M, L]}. \quad (\text{Б,6})$$

Из полученного равенства и тождества (Б,1) следует, что оператор

$$\Lambda(\alpha, \beta) \equiv e^{-\beta M} e^{(\alpha L + \beta M)} e^{-\alpha L} e^{\frac{1}{2} \alpha\beta [M, L]} \quad (\text{Б,7})$$

коммутирует с операторами L и M и не зависит от значений α и β . При $\alpha = \beta = 0$ непосредственно из определения (Б,7) находим, что оператор Λ равен 1, а из независимости величины Λ от значений α и β следует, что равенство

$$\Lambda(\alpha, \beta) = 1 \quad (\text{Б,8})$$

выполняется тождественно.

Тождество (Б,8) можно переписать в виде

$$e^{(\alpha L + \beta M)} = e^{\beta M} e^{\alpha L} e^{-\frac{1}{2} \alpha \beta [L, M]}, \quad (\text{Б,9})$$

носящем название *тождества Вейля*.

В частном случае, когда операторы L и M совпадают с операторами рождения b_s^+ и уничтожения b_s частиц в состоянии s , тождество Вейля принимает вид

$$\exp(\alpha b_s^+ + \beta b_s) = \exp(\beta b_s) \exp(\alpha b_s^+) \exp\left(-\frac{1}{2} \alpha \beta\right). \quad (\text{Б,10})$$

Используя тождество (Б,1), можно также написать

$$\exp(\alpha b_s^+ + \beta b_s) = \exp(\alpha b_s^+) \exp(\beta b_s) \exp\left(\frac{1}{2} \alpha \beta\right). \quad (\text{Б,11})$$

В. Вычисление средних значений от бозевских операторов

Волновая функция $|n_s\rangle$ состояния системы, в котором имеется n_s квантов в состоянии s , выражается через операторы рождения b_s^+ и функцию основного состояния $|0\rangle$ с помощью формулы

$$|n_s\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_s!}} (b_s^+)^{n_s} |0\rangle. \quad (\text{В,1})$$

В связи с этим матричные элементы от операторов $(b_s^+)^{m_s}$ определяются равенствами

$$\langle n'_s | (b_s^+)^{m_s} | n_s \rangle = \delta_{n'_s, n_s + m_s} \sqrt{\frac{(n_s + m_s)!}{n_s!}}. \quad (\text{В,2})$$

Используя равенство (В,2), находим средние значения в состоянии $|n_s\rangle$ произведений операторов:

$$\langle n_s | (b_s^+)^{m_s} (b_s^+)^{m'_s} | n_s \rangle = \delta_{m_s, m'_s} \frac{(n_s + m_s)!}{n_s!}, \quad (\text{В,3})$$

$$\langle n_s | (b_s^+)^{m_s} (b_s)^{m'_s} | n_s \rangle = \delta_{m_s, m'_s} \frac{n_s!}{(n_s - m_s)!}. \quad (\text{В,4})$$

Разлагая экспоненциальные функции в ряды и используя равенства (В,3) и (В,4), можно получить следующие равенства:

$$\langle n_s | e^{\alpha b_s^+} e^{\beta b_s^+} | n_s \rangle = \sum_{m_s=0}^{\infty} \frac{(\alpha \beta)^{m_s} (n_s + m_s)!}{(m_s!)^2 n_s!}, \quad (\text{В,5})$$

$$\langle n_s | e^{\beta b_s} e^{\alpha b_s^+} | n_s \rangle = \sum_{m_s=0}^{\infty} \frac{(\alpha \beta)^{m_s} n_s!}{(m_s!)^2 (n_s - m_s)!}. \quad (\text{В,6})$$

Г. Средние статистические от фононных операторов

Состояния фононов в кристалле, находящемся при температуре T , определяются матрицей плотности

$$\rho = \frac{\exp(-\beta H)}{\text{Sp}\{\exp(-\beta H)\}}, \quad (\text{Г,1})$$

где $\beta = (kT)^{-1}$,

$$H = \sum_s \left(b_s^+ b_s + \frac{1}{2} \right) \Omega_s \quad (\text{Г,2})$$

— оператор Гамильтона (при $\hbar = 1$) системы. При этом среднее статистическое от любого оператора A_s , действующего на фононы, находящиеся в состоянии s (например, операторов b_s^+ или b_s), определяется равенством

$$\langle\langle A_s \rangle\rangle = \text{Sp}(\rho A_s). \quad (\text{Г,3})$$

Если при вычислении шпуров в равенстве (Г,3) использовать полную систему собственных функций $|n_s\rangle$ оператора (Г,2), то равенство (Г,3) принимает вид

$$\langle\langle A_s \rangle\rangle = (1 - e^{-\beta \Omega_s}) \sum_{n_s=0}^{\infty} \langle n_s | A_s | n_s \rangle e^{-\beta n_s \Omega_s}. \quad (\text{Г,4})$$

Применим равенство (Г,4) к частным случаям.

а) Пусть оператор A_s совпадает с оператором числа фононов $\hat{n}_s = b_s^+ b_s$. Тогда $\langle n_s | \hat{n}_s | n_s \rangle = n_s$ и равенство (Г,4) сводится к следующему:

$$\bar{n}_s \equiv \langle\langle \hat{n}_s \rangle\rangle = (1 - e^{-\beta \Omega_s}) \sum_{n_s=0}^{\infty} n_s e^{-\beta n_s \Omega_s} = (e^{\beta \Omega_s} - 1)^{-1}. \quad (\text{Г,5})$$

Из (Г,5) также следует

$$\bar{n}_s + 1 = \langle\langle b_s^+ b_s \rangle\rangle = (1 - e^{-\beta \Omega_s})^{-1}. \quad (\text{Г,6})$$

б) Пусть

$$A_s = e^{\alpha b_s} e^{\gamma b_s^+}.$$

В этом случае, подставив значение (В,5) в равенство (Г,4), находим

$$\langle\langle e^{\alpha b_s} e^{\gamma b_s^+} \rangle\rangle = (1 - e^{-\beta \Omega_s}) \sum_{n_s, m_s} \frac{(\alpha \gamma)^{m_s} (n_s + m_s)! e^{-\beta n_s \Omega_s}}{(m_s!)^2 n_s!}. \quad (\text{Г,7})$$

Учитывая равенство

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+m)!}{n! m!} e^{-\beta n} = \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n} \right)^{m+1} = (1 - e^{-\beta})^{-m-1}$$

и равенство (Г,6), можно записать

$$(1 - e^{-\beta \Omega_s}) \sum_{n_s=0}^{\infty} \frac{(n_s + m_s)!}{n_s! m_s!} e^{-\beta n_s \Omega_s} = (\bar{n}_s + 1)^{m_s}.$$

Подставив это значение в равенство (Г,7), находим окончательное выражение

$$\langle\langle e^{ab_s} e^{\gamma b_s^+} \rangle\rangle = \sum_{m_s=0}^{\infty} \frac{(\alpha \gamma)^{m_s}}{m_s!} (\bar{n}_s + 1)^{m_s} = \exp \{ \alpha \gamma (\bar{n}_s + 1) \}. \quad (\text{Г, 8})$$

Это выражение при учете равенства (Г,6) можно также записать в виде

$$\langle\langle e^{ab_s} e^{\gamma b_s^+} \rangle\rangle = \exp \{ \alpha \gamma \langle\langle b_s b_s^+ \rangle\rangle \}. \quad (\text{Г, 9})$$

Таким же образом можно доказать равенство

$$\langle\langle e^{\gamma b_s^+} e^{ab_s} \rangle\rangle = \exp \{ \alpha \gamma \langle\langle b_s^+ b_s \rangle\rangle \} = \exp \{ \alpha \gamma \bar{n}_s \}. \quad (\text{Г, 10})$$

в) Пусть

$$A_s = \exp [\alpha^* b_s^+ - \alpha b_s] \exp [\gamma b_s - \gamma^* b_s^+]. \quad (\text{Г, 11})$$

Применяя тождество Вейля (Б,10), получим

$$A_s = e^{-\alpha b_s} e^{\alpha^* b_s^+} e^{\gamma b_s} e^{-\gamma^* b_s^+} \exp \left\{ \frac{1}{2} |\alpha|^2 + \frac{1}{2} |\gamma|^2 \right\}.$$

Переставляя с помощью тождества (Б,1) второй и третий сомножители, находим

$$A_s = e^{(\gamma-\alpha) b_s} e^{(\alpha^*-\gamma^*) b_s^+} \exp \left\{ \frac{1}{2} |\alpha|^2 + \frac{1}{2} |\gamma|^2 - \alpha^* \gamma \right\}.$$

Учитывая, что, согласно равенству (Г,8)

$$\langle\langle e^{(\gamma-\alpha) b_s} e^{(\alpha^*-\gamma^*) b_s^+} \rangle\rangle = \exp \{ (\bar{n}_s + 1) [\alpha \gamma^* + \gamma \alpha^* - |\alpha|^2 - |\gamma|^2] \},$$

находим окончательное выражение:

$$\begin{aligned} \langle\langle \exp [\alpha^* b_s^+ - \alpha b_s] \exp [\gamma b_s - \gamma^* b_s^+] \rangle\rangle = \\ = \exp \left\{ \alpha \gamma^* (\bar{n}_s + 1) + \gamma \alpha^* \bar{n}_s - (|\alpha|^2 + |\gamma|^2) \left(\bar{n}_s + \frac{1}{2} \right) \right\}. \quad (\text{Г, 12}) \end{aligned}$$

К главе I

1. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, Изд. «Наука», М., 1965.
2. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, Гостехиздат, М., 1957.
3. Р. Нокс, Теория экситонов, Изд. «Мир», М., 1966.
4. С. И. Пекар, ЖЭТФ 36, 451 (1959); 33, 1022 (1957).
5. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, УФН 76, 643 (1962); 77, 663 (1962).
6. М. Борн, М. Генперт-Мейер, Теория твердого тела, ОНТИ, М., 1938.
7. М. Борн, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, М., 1958.
8. В. Л. Гинзбург, А. А. Рухадзе, В. П. Силин, ФТТ 3, 1835, 2890 (1961).
9. В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, ИЛ, М., 1956.
10. Я. И. Френкель, Phys. Rev. 37, 17 (1931).

К главе II

1. Я. И. Френкель, Phys. Rev. 37, 17, 1276 (1931); Phys. Z. Sowjetunion 9, 158 (1936).
2. Я. И. Френкель, Sow. Phys. 9, 158 (1936).
3. R. E. Peierls, Ann. Phys. 13 (5), 905 (1932).
4. G. H. Wannier, Phys. Rev. 52, 191 (1937).
5. C. Slater, W. Shockley, Phys. Rev. 50, 705 (1936).
6. W. R. Heller, A. Marcus, Phys. Rev. 84, 809 (1951).
7. А. С. Давыдов, ЖЭТФ 18, 210 (1948).
8. А. С. Давыдов, Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Киев, 1951; Theory of Molecular Excitons, Mc Graw-Hill, New York, 1962.
9. А. С. Давыдов, УФН 82, 393 (1964).
10. А. Ф. Прихотько, ЖЭТФ 19, 383 (1949).
11. В. Л. Броуде, В. С. Медведев, А. Ф. Прихотько, ЖЭТФ 21, 673 (1951).
12. D. S. McClure, O. Schnepf, J. Chem. Phys. 23, 1375 (1955).
13. D. P. Craig, P. C. Hobbins, J. Chem. Soc. 539, 2309 (1955).
14. D. S. McClure, Solid State Phys. 8, 1 (1959).
15. H. C. Wolf, Solid State Phys. 9, 1 (1959).
16. N. F. Mott, Trans. Farad. Soc. 34, 500 (1938).
17. G. Dresselhaus, Phys. Chem. Solids 1, 14 (1956).
18. R. I. Elliott, Phys. Rev. 108, 1384 (1957).
19. С. А. Москаленко, К. Б. Толпыго, ЖЭТФ 36, 149 (1959).

20. R. S. Knox, *Phys. Chem. Solids* 9, 238, 265 (1959).
21. Е. Ф. Гросс, Н. А. Карривев, *ДАН СССР* 84, 471 (1952).
22. В. П. Жусе, С. М. Рывкин, *Изв. АН СССР, сер. физ.* 16, 93 (1952).
23. L. Arker, E. Taft, *Phys. Rev.* 81, 698 (1951); 82, 814 (1951).
24. D. G. Thomas, J. J. Hopfield, *Phys. Rev. Letters* 5, 505 (1960); *Phys. Rev.* 124, 657 (1961).
25. G. Baldini, *Phys. Rev.* 128, 1562 (1962).
26. R. S. Knox, *Radiation Research* 20, 77 (1963).
27. W. R. Heller, A. Marcus, *Phys. Rev.* 84, 809 (1951).
28. U. Fano, *Phys. Rev.* 103, 1202 (1956); 118, 451 (1960).
29. С. И. Пекар, *ЖЭТФ* 35, 522 (1958).
30. J. J. Hopfield, D. G. Thomas, *Phys. Chem. Solids* 12, 276 (1960).
31. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, *Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов*, Изд. «Наука», М., 1965.
32. D. Fox, S. Yatsiv, *Phys. Rev.* 108, 938 (1957).
33. А. С. Давыдов, Е. Ф. Шека, *Phys. Stat. Solidi* 11, 877 (1965).
34. А. С. Давыдов, Э. Н. Мясников, *ДАН СССР* 173, 1040 (1967).
35. А. С. Давыдов, *ЖЭТФ* 21, 673 (1951).
36. А. С. Давыдов, в сб. «Памяти С. И. Вавилова», стр. 210, М., Изд. АН СССР, 1952.
37. H. Winston, *J. Chem. Phys.* 19, 156 (1951).
38. D. S. McClure, *J. Chem. Phys.* 22, 1256 (1954).
39. L. E. Lyons, *J. Chem. Phys.* 23, 1973 (1955).
40. D. P. Craig, *J. Chem. Soc.*, 2302 (1955).
41. J. Tanaka, *Progr. Theor. Phys., Suppl.* 12, 183 (1959).
42. H. Bethe, *Ann. Phys.* 3, 133 (1929).
43. А. С. Давыдов, *Квантовая механика*, Физматгиз, М., 1963.
44. А. И. Китайгородский, *Органическая кристаллохимия*, М., 1955.
45. D. Fox, O. Schnepf, *J. Chem. Phys.* 23, 767 (1955).
46. D. P. Craig, I. R. Walsh, *J. Chem. Phys.* 24, 471 (1956); 25, 588 (1956); *J. Chem. Soc.*, 1913 (1958).
47. L. C. Brand, T. N. Goodwin, *Trans. Farad. Soc.* 53, 295 (1957).
48. D. L. Peterson, W. T. Simpson, *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 2375 (1957).
49. J. Tanaka, *J. Chem. Soc. Japan* 79, 1373 (1958).
50. D. P. Craig, L. E. Lyons, S. H. Walmsley, I. R. Walsh, *Proc. Chem. Soc.*, 389 (1959).
51. D. P. Craig, I. R. Walsh, *J. Chem. Soc.*, 1613 (1958).
52. R. Silbey, J. Jortner, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* 42, 1515 (1965).
53. P. P. Ewald, *Ann. Phys.* 64, 253 (1921).
54. M. H. Cohen, F. Keffer, *Phys. Rev.* 99, 1128 (1955).
55. М. С. Бродин, С. В. Марисова, *Оптика и спектроскопия* 10, 473 (1961).
56. А. Ф. Лубченко, Э. И. Рашба, *Оптика и спектроскопия* 4, 580 (1958).
57. Г. Я. Любарский, *Теория групп и ее применения в физике*, М., 1957.
58. М. Хаммерш, *Теория групп и ее применения к физическим проблемам*, Изд. «Мир», М., 1966.
59. Е. Вигнер, *Теория групп*, ИЛ, М., 1961.
60. G. F. Koster, *Space Groups and their Representations*, New York, 1957.
61. Г. Эйринг, Д. Уолтер, Д. Кимбалл, *Квантовая химия*, ИЛ, М., 1948.

62. L. P. Bouckaert, R. Smoluchowski, E. Wigner, *Phys. Rev.* 50, 58 (1936).
63. J. W. Sidman, *Phys. Rev.* 102, 96 (1956).
64. В. Л. Броуде, *УФН* 74, 577 (1961).
65. М. Д. Борисов, *Труды ИФАН УССР* 7, 102 (1953).
66. A. Vree, L. E. Lyons, *J. Chem. Soc.*, 2662 (1956).
67. М. С. Бродин, С. В. Марисова, *Оптика и спектроскопия* 19, 235 (1965).
68. I. Ferguson, W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* 28, 761 (1958).
69. М. С. Бродин, А. Ф. Прихотько, *Оптика и спектроскопия* 7, 132 (1959).
70. T. A. Slaxton, D. P. Craig, T. Thirunamachandran, *J. Chem. Phys.* 35, 1525 (1961).
71. А. Ю. Эйчис, *Труды ИФАН УССР* 5, 137 (1954).
72. А. Ф. Прихотько, А. Ф. Скоробогатко, *Оптика и спектроскопия* 20, 65 (1956).
73. А. Ф. Прихотько, А. Ф. Скоробогатко, *Укр. физ. ж.* 10, 350 (1965).
74. С. В. Марисова, *Оптика и спектроскопия* 22, 566 (1967).
75. А. С. Давыдов, *Труды ИФАН УССР*, 3 36 (1952).
76. А. С. Давыдов, Э. И. Рашба, *Укр. физ. ж.* 3, 226 (1957).
77. А. С. Давыдов, А. Ф. Лубченко, *ЖЭТФ* 35, 1499 (1958).
78. Y. Toyozawa, *Progr. Theor. Phys.* 20, 53 (1958); 27, 89 (1962).
79. I. M. Robertson, *Proc. Roy. Soc. A* 142, 684 (1933); D. M. Crushnack, *Acta Cryst.* 10, 504 (1957).
80. D. S. McClure, *J. Chem. Phys.* 22, 1668 (1954).
81. А. Ф. Прихотько, *Sov. Phys.* 9, 34 (1936); *ЖЭТФ* 19, 383 (1949).
82. М. С. Соскин, *Укр. физ. ж.* 6, 806 (1961); 7, 27 (1962).
83. А. Ф. Прихотько, М. С. Соскин, *Оптика и спектроскопия* 12, 101 (1962).
84. Е. Ф. Шека, *Оптика и спектроскопия* 10, 684 (1961).
85. А. С. Давыдов, *ЖЭТФ* 21, 673 (1951).
86. В. Л. Броуде, А. Ф. Прихотько, *ЖЭТФ* 22, 605 (1952).
87. В. Л. Броуде, В. С. Медведев, А. Ф. Прихотько, *ЖЭТФ* 2, 317 (1957).
88. E. G. Cox, J. Smith, *Nature* 173, 75 (1954).
89. В. Л. Броуде, М. Н. Оноприенко, *Оптика и спектроскопия* 10, 634 (1961).
90. I. W. Sidman, D. S. McClure, *J. Chem. Phys.* 24, 757 (1956).
91. H. C. Wolf, *Z. Phys.* 145, 166 (1956).
92. В. М. Агранович, *Изв. АН СССР, сер. физ.* 23, 40 (1959).
93. В. М. Агранович, А. Н. Файдыш, *Оптика и спектроскопия* 1, 885 (1956).
94. А. Н. Файдыш, *ДАН УССР* 6, 215 (1955).
95. M. Tglifay, *Czech. J. Phys.* 6, 6 (1956).
96. В. М. Агранович, *Оптика и спектроскопия* 3, 29 (1957).
97. В. М. Агранович, *Оптика и спектроскопия* 3, 84 (1957).
98. В. М. Агранович, *Оптика и спектроскопия* 4, 586 (1958); *Изв. АН СССР, сер. физ.* 23, 40 (1959).
99. В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев, *Оптика и спектроскопия* 6, 242, 648 (1959); 11, 369 (1961).
100. Ю. В. Конобеев, *Оптика и спектроскопия*, Сборник статей I «Люминесценция», стр. 135, 1963 г.
101. E. Lipsett, A. Dekker, *Canad. J. Phys.* 30, 165 (1951).
102. В. Н. Вишневский, М. Д. Борисов, *Укр. физ. ж.* 1, 17, 30 (1958).

103. А. Ф. Прихотько, М. Т. Шпак, Оптика и спектроскопия 4, 17, (1958).
104. М. Т. Шпак, Е. Ф. Шека, Изв. АН СССР, сер. физ. 9, 57 (1960).
105. М. Т. Шпак, Е. Ф. Шека, Оптика и спектроскопия 8, 66 (1960).
106. М. Т. Шпак, Е. Ф. Шека, Оптика и спектроскопия 9, 57 (1960).
107. В. Л. Броуде, Е. Ф. Шека, М. Т. Шпак, Оптика и спектроскопия, Сборник статей I «Люминесценция», стр. 102, 1963 г.
108. А. Ф. Прихотько, Н. Ю. Фуголь, Оптика и спектроскопия 4, 335 (1958).
109. P. W. Alexander, A. R. Lasey, L. E. Lyons, J. Chem. Phys. 34, 2200 (1961).
110. М. Т. Шпак, Н. И. Шеремет, Оптика и спектроскопия 14, 816 (1963).

К главе III

1. В. М. Агранович, ЖЭТФ 37, 430 (1959).
2. J. J. Hopfield, Phys. Rev. 112, 1555 (1958).
3. А. А. Демиденко, ФТТ 3, 1164 (1961).
4. U. Fano, Phys. Rev. 103, 1202 (1956).
5. В. М. Агранович, ФТТ 3, 811 (1961).
6. D. P. Craig, J. Chem. Soc., 2302 (1955).
7. D. P. Craig, P. O. Hobbins, J. Chem. Soc., 539, 2309 (1955).
8. В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, ИЛ, М., 1956.
9. М. Борн, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, М., 1958.
10. К. Б. Толпыго, ЖЭТФ 20, 497 (1950).
11. Kun Huang, Proc. Roy. Soc. A 208, 352 (1951).
12. В. М. Агранович, А. А. Рухадзе, ЖЭТФ 35, 982 (1958).
13. В. М. Агранович, М. Н. Каганов, ФТТ 4, 1681 (1962).
14. J. J. Hopfield, D. G. Thomas, J. Phys. Chem. Solids 12, 276 (1960).
15. S. M. Neamtan, Phys. Rev. 92, 1362 (1953); 94, 327 (1954).
16. J. J. Hopfield, Phys. Rev. 112, 1555 (1958).
17. В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев, ФТТ 3, 360 (1961).
18. А. С. Давыдов, Квантовая механика, Физматгиз, М., 1963.
19. М. М. Боголюбов, Лекції з квантової статистики, Рад. школа, Київ, 1949.
20. Р. Нокс, Теория экситонов, Изд. «Мир», М., 1966.
21. С. И. Пекар, ЖЭТФ 33, 1022 (1957).

К главе IV

1. А. С. Давыдов, Труды ИФ АН УССР 3, 36 (1952).
2. А. С. Давыдов, Phys. Stat. Solidi 20, 143 (1967).
3. В. Л. Бонч-Бруевич, С. В. Тябликов, Метод функций Грина в статистической механике, Физматгиз, М., 1961.
4. В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев, ФТТ 6, 831 (1964).
5. А. И. Ансельм, Ю. Д. Фирсов, ЖЭТФ 28, 151 (1955); 30, 719 (1956).
6. Y. Toyozawa, Progr. Theor. Phys. 20, 53 (1958).
7. А. С. Давыдов, Квантовая механика, Физматгиз, М., 1963.
8. Д. Н. Зубарев, УФН 71, 71 (1960).
9. H. L. Lehmann, Nuovo Cimento 11, 342 (1954).

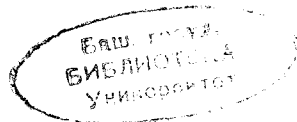
10. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, Гостехиздат, М., 1957.
11. М. М. Боголюбов, Лекції по квантової статистики, Київ, 1949.
12. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, Гостехиздат, М., 1951.
13. С. А. Москаленко, П. И. Хаджи, А. И. Бобрышева, А. В. Леляков, ЖЭТФ 45, 1189 (1963).
14. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, Методы квантовой теории поля в статистической физике, Физматгиз, М., 1962.
15. В. М. Галицкий, А. Б. Мигдал, ЖЭТФ 7, 96 (1958).
16. P. C. Martin, J. Schwinger, Phys. Rev. 115, 1342 (1959).
17. T. Matsubara, Progr. Theor. Phys. 14, 351 (1955).
18. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ 36, 900 (1959).
19. Е. С. Фрадкин, ЖЭТФ 36, 1286 (1959).
20. Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябликов, ДАН СССР 126, 53 (1959).
21. В. А. Онищук, Укр. физ. ж. 7, 10 (1968).
22. А. С. Давыдов, В. А. Онищук, Phys. Stat. Solidi 24, 373 (1967).
23. U. Fano, Phys. Rev. 103, 1202 (1956).
24. J. J. Hopfield, Phys. Rev. 112, 1555 (1958).
25. В. М. Агранович, ЖЭТФ 37, 430 (1959).
26. В. М. Агранович, УФН 71, 141 (1960).
27. В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев, ФТТ 3, 360 (1961).
28. М. Борн Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, М., 1958.
29. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, УФН 76, 643 (1962); 77, 663 (1962); Fortschr. Phys. 11, 163 (1963).
30. В. Л. Гинзбург, А. А. Рухадзе, В. П. Силин, ФТТ 3, 1835, 2890 (1961); Phys. Chem. Solids 23, 85 (1962).
31. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, Изд. «Наука», М., 1965.
32. С. И. Пекар, ЖЭТФ 33, 1022 (1957); УФН 77, 309 (1962).
33. И. Е. Дзялошинский, Л. П. Питаевский, ЖЭТФ 36, 1797 (1959).

К главе V

1. А. С. Давыдов, Труды ИФ АН УССР 3, 36 (1952).
2. А. С. Давыдов, Э. И. Рашба, Укр. физ. ж. 2, 226 (1957).
3. А. С. Давыдов, А. Ф. Лубченко, ЖЭТФ 35, 1499 (1958).
4. Y. Toyozawa, Progr. Theor. Phys. 20, 53 (1958).
5. R. E. Merfield, J. Chem. Phys. 28, 647 (1958); 36, 2519 (1962); 40, 445 (1964).
6. A. Spona, Phys. Rev. 135 A, 111 (1964).
7. А. С. Давыдов, Б. М. Ницович, ФТТ 9, 2230 (1967).
8. Э. И. Рашба, Оптика и спектроскопия 2, 88 (1957).
9. А. Б. Мигдал, ЖЭТФ 34, 1438 (1958).
10. В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев, ФТТ 6, 831 (1964).
11. А. С. Давыдов, Е. Ф. Шека, Phys. Stat. Solidi 11, 877 (1965).
12. А. С. Давыдов, Э. Н. Мясников, ДАН СССР 171, 1069 (1966); Phys. Stat. Solidi 20, 153 (1967).
13. Y. Toyozawa, Progr. Theor. Phys. 27, 89 (1962).
14. K. Huang, R. R. Hys, Proc. Roy. Soc. 204 A, 406 (1950).
15. А. С. Давыдов, ЖЭТФ 24, 197 (1953).

16. А. С. Давыдов, Физ. сб. Киевского университета 7, 5 (1955).
17. А. С. Давыдов, А. Ф. Лубченко, Укр. физ. ж. 1, 5, 15, 111 (1956).
18. А. Ф. Лубченко, Изв. АН СССР, сер. физ. 18, 718 (1954).
19. А. Ф. Лубченко, Укр. физ. ж. 1, 120 (1956).
20. А. Ф. Лубченко, Укр. физ. ж. 1, 256 (1956).
21. Т. А. Ратнер, Г. Е. Зильберман, ФТТ 1, 1697 (1957); 4, 687 (1961).
22. Ю. Е. Перлин, УФН 53, 553 (1963).
23. Я. И. Френкель, Phys. Rev. 37, 17 (1931).
24. С. И. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, Гостехиздат, М., 1951.
25. М. С. Бродин, А. Ф. Прихотько, Оптика и спектроскопия 7, 132 (1959).
26. М. С. Бродин, С. И. Пекар, ЖЭТФ 38, 74 (1960).
27. А. С. Давыдов, ЖЭТФ 45, 723 (1964).
28. R. Kubo, K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan 9, 888 (1954).
29. R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan 12, 570 (1957).
30. A. Haug, Phys. Rev. 147, 612 (1966).
31. F. Urbach, Phys. Rev. 92, 1324 (1953).
32. A. Matsui, J. Phys. Soc. Japan 21, 2212 (1966).
33. H. Mahr, Phys. Rev. 125, 1510 (1962).
34. Р. Нокс, Теория экситонов, Изд. «Мир», 1966, § 10 в.
35. D. L. Dexter, Nuovo Cimento, Suppl. 7, 245 (1958).
36. Y. Toyozawa, Progr. Theor. Phys. 20, 53 (1958); 22, 455 (1959); Suppl. 12, 111 (1959).
37. G. D. Maham, Phys. Rev. 145, 602 (1966).
38. K. Thomas, Phys. Rev. 144, 582 (1966).
39. В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев, ФТТ 3, 360 (1961).
40. А. С. Давыдов, Укр. физ. ж. 8, 13 (1968); Phys. Stat. Solidi 27, 51 (1968).
41. А. С. Давыдов, А. Ф. Лубченко, ДАН СССР 179, 1301 (1968); Теория формы полосы поглощения при образовании в кристалле локализованных возбуждений, Препринт ИТФ 68-17, Киев, 1968.

548622



11.10.1968