А. С. Давыдов

ТЕОРИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

В книге излагаются основные теоретические представления об элементарных возбуждениях: фононах, экситонах, плазмонах, магнонах, геликонах и др., возникающих в твердых телах и проявляющихся в различных явлениях при взаимодействии с фотонами и между собой. Главное внимание уделено изложению коллективных явлений, обусловленных трансляционной симметрией твердого тела.

Книга знакомит читателя с основными методами, используемыми в современной оригинальной литературе, посвященной теории твердого тела. Изложение базируется на использовании математического аппарата квантовой теории поля и новых методах теории твердого тела — корреляционных функций, статистических операторов и др. Для чтения книги не требуется предварительного знания этих методов. Они излагаются непосредственно в книге.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 7

Глава I. Симметрия и стационарные состояния кристаллов 9

§ 1. Адиабатическое приближение 9

§ 2. Пространственная решетка кристаллов 10

§ 3. Обратная решетка кристаллов 17

§ 4. Собственные значения и собственные функции оператора трансляции 19

§ 5. Общие свойства стационарных состояний кристалла, базирующиеся на его симметрии 24

Глава II. Фононы в ковалентных и молекулярных кристаллах 33

§ 6. Фононы в одномерном кристалле с одним атомом в элементарной ячейке 33

§ 7. Фононы в одномерном кристалле с двумя атомами в элементарной ячейке 41

§ 8. Фононы в трехмерном кристалле 45

§ 9. Взаимодействия между фононами 49

§ 10. Фононная теплоемкость твердых тел 53

Глава III. Фононы в ионных кристаллах 59

§ 11. Макроскопическая теория оптических ветвей колебаний 59

§ 12. Макроскопическая теория поляритонов 64

§ 13*. Квантовая теория поляритонов 67

§ 14. Элементарная теория взаимодействия света с фононами 74

1. Рассеяние света на поляритонах, обусловленных оптическими колебаниями ионов (77).

§ 15. Определение спектра колебаний решетки с помощью рассеяния нейтронов 84

Глава IV. Плазменные и спиновые волны 90

§ 16. Плазменные волны в твердых телах 90

1. Возбуждение плазменных волн (98).

§ 17. Спиновые волны в ферромагнетиках. Магноны 102
1. Представление спиновых операторов через операторы спиновых возбуждений (106).
2. Энергетический спектр изотропного ферромагнетика при малых возбуждениях (108).
3. Взаимодействия магнонов с колебаниями решетки (110).
4. Взаимодействие между магнонами (110).
5. Теплоемкость газа магнонов (111).
§ 18. Спиновые волны в антиферромагнетике 113
1. Спиновые волны в неферромагнитных металлах (119).
Глава V. Одноэлектронные состояния в кристалле 122
§ 19. Электрон в периодическом поле 122
1. Локализованные состояния электрона в кристалле (128).
§ 20. Приближенные методы вычисления одноэлектронных состояний 132
1. Вычисление эффективной массы электрона (132).
2. Приближение почти свободных электронов (134).
3. Приближение сильно связанных электронов (136).
§ 21. Вторичное квантование систем электронов 139
1. Дырочное представление (143).
§ 22. Классификация твердых тел на основе энергетического спектра их одноэлектронных состояний 144
§ 23. Изоэнергетические поверхности 149
§ 24. Плотность электронных состояний в шкале энергий 151
§ 25. Статистика электронов в твердых телах 153
1. Химический потенциал в полуметаллах и полупроводниках и его зависимость от температуры (155).
Глава VI. Движение электрона в кристалле при наличии магнитного поля 161
§ 26. Собственные векторы и собственные значения заряженных частиц в магнитном поле 161
§ 27. Эффективная циклотронная масса электрона проводимости 164
1. Связь циклотронной массы с тензором обратной эффективной массы электрона (168).
§ 28. Методы экспериментального обнаружения циклического движения электронов в магнитном поле 170
1. Циклотронный резонанс в полупроводниках и металлах (170).
§ 29. Квантование движения электрона в зоне проводимости при наличии магнитного поля 173
§ 30. Эффект де Гааза—ван Альфена 176
1. Магнитный пробой (182).
2. Превращение полуметалла в. полупроводник и полупроводника в полуметалл в сильном магнитном поле (184).
§ 31. Низкочастотные электромагнитные волны в металлах 186
§ 32. Гальваномагнитные эффекты в кристаллах 191

1. Магнитосопротивление в малых и средних магнитных полях (192).
2. Магнитосопротивление в очень сильных магнитных полях (198).
§ 33. Магнитоакустические резонансные явления 201
1. Поглощение звука в металле при наличии магнитного поля (206).
2. Магнитоакустический резонанс (212).
3. Гигантские осцилляции коэффициента поглощения звука в сильных магнитных полях (215).
4. Резонансное взаимодействие звука с геликонами (218).
Глава VII. Электрон-фононное взаимодействие 222
§ 34. Метод потенциала деформации в ковалентных кристаллах 222
1. Виртуальные фононы, сопровождающие электрон в ковалентном кристалле (227).
2. Перенормировка спектра медленных электронов и испускание фононов (229).
3. Взаимодействие электрона с деформацией решетки при условии сильной связи (234).
4*. Эффективная масса электрона, сильно взаимодействующего с деформацией решетки (237).
5. Электрон, локализованный вблизи дефекта в ковалентном кристалле (244).
§ 35. Электрон-фононное взаимодействие в ионных кристаллах 246
1. Адиабатическая теория взаимодействия электронов с оптическими фононами (249).
2. Адиабатическая теория взаимодействия электронов с оптическими и акустическими фононами (253).
§ 36. Квантовая теория взаимодействия электронов с фононами в ионных кристаллах 256
1. Смещение края зоны проводимости ионных кристаллов и изменение эффективной массы электрона (259).
2. Метод промежуточной связи в теории взаимодействия электронов с фононами (261).
§ 37* Адиабатическая теория возмущений при наличии трансляционной симметрии 263
§ 38*. Метод канонических преобразований в теории взаимодействия электронов с фононами 272
§ 39. Сверхпроводимость 278
1. Эффективное взаимодействие между электронами, обусловленное фононами металла (281).
2. Каноническое преобразование Боголюбова в теории сверхпроводимости (285).
Глава VIII. Оптическое поглощение в полупроводниках 292
§ 40. Структура краев зоны проводимости и валентной зоны некоторых полупроводников 292

§ 41. Отклик кристалла на внешнее воздействие 295
§ 42. Собственное поглощение фотонов в полупроводниках 299
1. Непрямые межзонные переходы (306).
2. Осцилляции магнитопоглощения (310).
§ 43. Экситоны Ванье—Мотта 311
1. Перенос экситонами энергии электронного возбуждения (319).
2. Диамагнитные экситоны (321).
3. Экситонно-примесные комплексы (323). Коллективные свойства экситонов (327).
Глава IX. Коллективные возбужденные состояния в молекулярных кристаллах 328
§ 44. Коллективные возбуждения кристалла с неподвижными молекулами 328
1. Молекулярные экситоны в кристаллах с одной молекулой в элементарной ячейке (333).
2. Молекулярные экситоны в кристаллах с несколькими молекулами в элементарной ячейке (337).
3. Энергетические зоны молекулярных экситонов (342).
4. Экситоны в кристаллах инертных газов (347).
§ 45. Взаимодействие экситонов с фотонами. Поляритоны 349
§ 46. Диэлектрическая проницаемость кристалла, обусловленная экситонами 355
1. Связь диэлектрической проницаемости с запаздывающей гриновской функцией фотонов (363).
Глава X. Экситон-фононное взаимодействие 367
§ 47. Экситон-фононное взаимодействие в молекулярных кристаллах 367
§ 48. Оптические свойства системы взаимодействующих экситонов и фононов (слабая связь) 372
1. Непрямые переходы при взаимодействии фотонов с экситонами (378).
§ 49. Диэлектрическая проницаемость при сильной связи экситонов с фононами 383
§ 50. Диэлектрическая проницаемость при возбуждении вибронных состояний в молекулярных кристаллах 391
1. Вибронные спектры с участием полносимметричных внутримолекулярных колебаний (при $\xi^2 \ll 1$) (396).
2. Вибронные спектры при произвольных смещениях ядер в молекулах (404).
3. Вибронные спектры с участием неполносимметричных внутримолекулярных колебаний (412),
§ 51. Деформация молекулярного кристалла при электронном возбуждении 417
1. Деформация одномерного молекулярного кристалла (418).
2. Деформация трехмерного молекулярного кристалла (423).
§ 52; Экситон-фононное взаимодействие в ионных кристаллах 429
1. Взаимодействие экситонов с акустическими фононами (431).

2. Взаимодействие экситонов с оптическими фононами (434).
§ 53. Метод моментов в теории поглощения света кристаллами 436
Глава XI. Пространственная дисперсия и прохождение света через кристаллы 448
§ 54. Диэлектрическая проницаемость кристалла 448
§ 55. Вынужденное временное изменение пространственно-однородного поля в кристалле 453
§ 56. Электромагнитное поле в кристалле, возбуждаемое сторонними токами на его поверхности 456
1. Электромагнитное поле в кристалле при отсутствии пространственной дисперсии (459).
2. Вынужденное излучение в кристалле при наличии пространственной дисперсии (462).
3. Затухание электромагнитного поля в полубесконечном кристалле (464).
4*. Прохождение света через плоскопараллельную пластинку (468).
5. Пространственная дисперсия и экситоны с отрицательной эффективной массой (471).
6. Перестройка дисперсионных кривых при переходе через «критическую» температуру (472).
7. Роль пространственной дисперсии при квадрупольном поглощении света (479).
§ 57*. Квантовостатистическая теория распространения света в кристаллах 484
1. Временное затухание в кристалле пространственно-однородного электромагнитного поля (488).
2. Прохождение света через кристалл (493).
Глава XII. Триплетные экситоны в кристаллах 503
§ 58. Основные свойства триплетных возбуждений 503
1. Возбуждение триплетных экситонов в кристаллах (508).
§ 59. Влияние парамагнитных примесей на возбуждение триплетных экситонов 517
§ 60. Взаимодействие триплетных экситонов с колебаниями решетки 521
1. Пространственно-однородные элементарные возбуждения в кристаллах (524).
2. Пространственно-неоднородные элементарные возбуждения в кристаллах (527).
§61. Движение триплетных экситонов в молекулярных кристаллах 531
1. Теория влияния фононов на движение триплетных экситонов (533).
Глава XIII. Оптические переходы в магнитоупорядоченных кристаллах 538
§ 62. Магнитодипольные и электродипольные переходы в антиферродиэлектриках 538
1. Экситонное магнитодипольное поглощение света в кубическом двухподрешеточном антиферродиэлектрике (545).
2. Экситонное электродипольное поглощение света в

антиферродиэлектриках (550).
§ 63. Экситон-магнонное поглощение в антиферродиэлектриках 551
§ 64. Двухэкситонное поглощение света в антиферродиэлектриках 558
§ 65. Спектр поглощения света антиферромагнитным кислородом 569
Глава XIV. Рассеяние света и люминесценция кристаллов 575
§ 66. Различные компоненты вторичного свечения кристаллов 575
§ 67. Экситонная люминесценция кристаллов 584
1. Люминесценция кристаллов при слабой связи экситонов с фотонами (585).
2. Люминесценция кристаллов при сильной связи экситонов с фотонами (595).
§ 68. Люминесценция при локализации экситонов и наличии примесей в кристаллах 605
§ 69. Горячая люминесценция 608
Математические дополнения 610
А. Унитарные преобразования операторов 610
Б. Операторные тождества 611
В. Вычисление средних значений функций от бозевских операторов в состояниях с определенным числом частиц 612
Г. Средние статистические от бозевских (фононных) операторов 613
Д. Уравнение для фурье-образа по временной переменной от гриновских функций 615
Е. Уравнение Дайсона 616
Литература 618
Предметный указатель 637

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адиабатическое приближение 9
Акустическая ветвь магнонов 109
Акустические фононы 38
— — поперечные 47
— — продольные 47
Акцепторные примеси 147
Альвеновские волны 190
Ангармонические поправки 50
Базис решетки Браве 12
Бетевское расщепление 341, 539
Биэкситоны 326
Блоха функции 123
Борна—Кармана условия 19
Брегга условия 87 Бриллюэна зона 18
Валентная зона 146
Ван-Хова особенности 304
Векторы основных трансляций 11
— решетки 11
Вертикальные переходы 302, 318
Взаимодействие спин-орбитальное 104
— спин-спиновое 104
Вибронные состояния 391
— экситоны 403, 408, 411
Вигнера—Зейца элементарная ячейка 14
Виртуальные фононы 230
Временная дисперсия 449
Время релаксации 193
— свободного пробега 193
Вторичное свечение 575
Вырожденная звезда 28
Вырожденные состояния 154

Гайзенберговский гамильтониан 105, 108
Гайтлер-лондоновское приближение 333
Геликоны 186, 218
Геометрический резонанс 208
Гигантский геометрический резонанс 212
Горячая люминесценция 575, 588, 608
Гриновская функция фотонов 452, 473
Группа волнового вектора 29
— трансляций 12
Давыдовское расщепление 341
— — магнитное 548
Двухчастичное поглощение 399, 408
Двухчастичные переходы 558
Дебаевский радиус экранирования 97
Деформационный потенциал 223, 225
Деформация сдвига 225
Дипольно-запрещенные переходы 318
Дисперсия временная 449
— пространственная 449
Донорные примеси 147
Доплероны 190
Дырки 143
Дырочная проводимость 146
Дырочное представление 143
Закон дисперсии 149
— трех вторых Блоха 113
Запаздывающая флуоресценция 582
Звезда k-представления 27
Зона проводимости 146
Зонная структура кристалла 24
Изотопный эффект 281
Изоэнергетическая поверхность 126, 149
Инверсия времени 31
Квазиимпульс 23
Комбинационное рассеяние 573
Кондоновское приближение 392
Косые переходы 306
Коэффициент поглощения 300
k-пространство 17
Кристаллические классы 25
Кристаллографическая элементарная ячейка 15
Кубо—Гринвуда формула 299
Ларморовская частота 161
Ларморовский радиус 161
Лиувилля уравнение 296
— — линеаризованное 268
Локализованные состояния 132
Люминесценция 576
Магнитное давыдовское расщепление 548
— затухание Ландау 189
Магнитоакустический резонанс 212
Магнитосопротивление 192
Магноны 108, 116, 539
Малая точечная группа 29
Малые представления 30
Матрица взаимодействия 338
— массового оператора 525
— плотности 292
— собственной энергии 525
Метод псевдопотенциала 136
— эффективной массы 127
Модель «желе» 90
— плотной упаковки 329
Молекулярные экситоны 334
Моменты кривой поглощения 436
Монстры 150
Направление легкого намагничивания 104
Непрямые переходы 306
— экситоны 318
Нормальные волны 453, 474
Обменное взаимодействие 104
Одноэлектронные состояния 122
Операторы Паули 107
— трансляции 102
Оптическая ветвь колебаний 43
— — магнонов 109

Осцилляции магнитосопротивления 311
Открытая система 297
Парамагнитная спиновая волна 119
Параметрическая люминесценция 78
Параметр неадиабатичности 241
Пиппардовский резонанс 208
Плазменная волна 90
— частота 92, 100
Плазмоны 90, 186
Плоскость скольжения 25
Поверхность Ферми 145
— рассеяния 88
Показатель преломления 300
Поле анизотропии 104
— Холла 192, 198
Полуметаллы 147
Полупроводники n-типа 147
— p-типа 147
Поляритонный эффект 222
Поляритоны 67, 72, 351, 452
Полярон 248, 252
Представление чисел заполнения 140
Преобразования Хольштейна—Примакова 107
Приближение беспорядочных фаз 95
— Дебая 57
— Эйнштейна 57
Приведенные волновые векторы 21
Примеси акцепторные 147
— донорные 147
Проводимость дырочная 146
— несобственная 292
— примесная 292
— собственная 292
— электронная 146
Продольная релаксация 273, 276
Пространственная группа 25
— дисперсия 362, 449
— решетка 11
Процессы переброса 50, 226
Прыжковый механизм 532
Радиационное время жизни 273, 576
Разрешенные переходы 318
Расширенное k-пространство 123
Резонансное свечение 575
Релаксация поперечная 273
— продольная 273
Решетка Браве 11
Светоэкситоны 351
Синглетные возбуждения 503
— экситоны 503
Силовая матрица 42
Силы осцилляторов 353
Симметричная ячейка 14
Сингонии 12
Система координат волнового ректора 356
Слияние полос 30
Солитоны 422
Спиновые волны 104
Спин-орбитальное взаимодействие 104
Спин-спиновое взаимодействие 104
Существенные винтовые оси 25
Температура вырождения 154
— Кюри 102, 538
— Нееля 103, 538
Температурное излучение 576
Тензор проводимости 191
— обратной эффективной массы 125
— удельного сопротивления 191
Термализованная люминесценция 578
Тождество Вейля 612
Томас-фермиевский радиус экранирования 97
Точечная группа симметрии 12
Трансляционная симметрия 11
Триплетные экситоны 314, 505
Тушение люминесценции 577
Узельное представление 333
Установившийся режим 583
Фактор-группа 26
Фактор Дебая—Валлера 87
Ферми поверхность 145

Ферми
— распределение 153
— энергия 141, 145
Флуоресценция 505, 577
Фотоны акустические 38
— оптические 43
Фосфоресценция 505, 577
Фотоны в кристалле 75
Френкелевские экситоны 334
Функция формы полосы поглощения 377
Химический потенциал 153
Холла коэффициент 197
Хольштейна— Примакова преобразование 107
Центрированные моменты 440, 592
Циклические граничные условия 19
Циклотронная волна 190
Циклотронная частота 161, 187
Циклотронное затухание геликонов 189
Циклотронный резонанс 172
Частота ларморовская 161
— циклотронная 161, 187
Широкополосное поглощение 414
Экранированный кулоновский потенциал 97
Экситон-магнитные возбуждения 551
Экситонная молекула 326
Экситоны Ванье—Мотта 312, 429
— вибронные 403
— диамагнитные 321
— квадрупольные 362
— магнитные 362
— непрямые 318
— одномерные 321
— продольные 451, 454
— Френкелевские 334
— частицеподобные 422
— электрические 358
Электронная проводимость 146
Электронные полупроводники 147
Элементарная ячейка Вигнера— Зейца 14
— — кристаллографическая 15
— — примитивная 11
Энергия спаривания 280
— Ферми 141, 145
Эффект Купера 280
— Мейснера 279
Эффективная масса магнона 109
— — циклотронная 166
— — экситона 335, 346
— — электрона 271
Эффективное волновое уравнение 527

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 7

Глава I. **Симметрия и стационарные состояния кристаллов** 9

§ 1. Адиабатическое приближение 9
§ 2. Пространственная решетка кристаллов 10
§ 3. Обратная решетка кристаллов 17
§ 4. Собственные значения и собственные функции оператора трансляции 19
§ 5. Общие свойства стационарных состояний кристалла, базирующиеся на его симметрии 24

Глава II. **Фононы в ковалентных и молекулярных кристаллах** 33

§ 6. Фононы в одномерном кристалле с одним атомом в элементарной ячейке 33
§ 7. Фононы в одномерном кристалле с двумя атомами в элементарной ячейке 41
§ 8. Фононы в трехмерном кристалле 45
§ 9. Взаимодействия между фононами 49
§ 10. Фононная теплоемкость твердых тел 53

Глава III. **Фононы в ионных кристаллах** 59

§ 11. Макроскопическая теория оптических ветвей колебаний . . . 59
§ 12. Макроскопическая теория поляритонов 64
§ 13*. Квантовая теория поляритонов 67
§ 14. Элементарная теория взаимодействия света с фононами 74
1. Рассеяние света на поляритонах, обусловленных оптическими колебаниями ионов (77).
§ 15. Определение спектра колебаний решетки с помощью рассеяния нейтронов 84

Глава IV. **Плазменные и спиновые волны** 90

§ 16. Плазменные волны в твердых телах 90
1. Возбуждение плазменных волн (98).
§ 17. Спиновые волны в ферромагнетиках. Магноны 102
1. Представление спиновых операторов через операторы спиновых возбуждений (106). 2. Энергетический спектр изотропного ферромагнетика при малых возбуждениях (108). 3. Взаимодействия магнонов с колебаниями решетки (110). 4. Взаимодействие между магнонами (110). 5. Теплоемкость газа магнонов (111).
§ 18. Спиновые волны в антиферромагнетике 113
1. Спиновые волны в неферромагнитных металлах (119).

Глава V. **Одноэлектронные состояния в кристалле** 122

§ 19. Электрон в периодическом поле 122
1. Локализованные состояния электрона в кристалле (128).

§ 20. Приближенные методы вычисления одноэлектронных состояний 132

1. Вычисление эффективной массы электрона (132). 2. Приближение почти свободных электронов (134). 3. Приближение сильно связанных электронов (136).

§ 21. Вторичное квантование систем электронов 139

1. Дырочное представление (143).

§ 22. Классификация твердых тел на основе энергетического спектра их одноэлектронных состояний 144

§ 23. Изоэнергетические поверхности 149

§ 24. Плотность электронных состояний в шкале энергий 151

§ 25. Статистика электронов в твердых телах 153

1. Химический потенциал в полуметаллах и полупроводниках и его зависимость от температуры (155).

Глава VI. **Движение электрона в кристалле при наличии магнитного поля** 161

§ 26. Собственные векторы и собственные значения заряженных частиц в магнитном поле 161

§ 27. Эффективная циклотронная масса электрона проводимости . . 164

1. Связь циклотронной массы с тензором обратной эффективной массы электрона (168).

§ 28. Методы экспериментального обнаружения циклического движения электронов в магнитном поле 170

1. Циклотронный резонанс в полупроводниках и металлах (170).

§ 29. Квантование движения электрона в зоне проводимости при наличии магнитного поля 173

§ 30. Эффект де Гааза — ван Альвена 176

1. Магнитный пробой (182). 2. Превращение полуметалла в полупроводник и полупроводника в полуметалл в сильном магнитном поле (184).

§ 31. Низкочастотные электромагнитные волны в металлах 186

§ 32. Гальваномагнитные эффекты в кристаллах 191

1. Магнитосопротивление в малых и средних магнитных полях (192). 2. Магнитосопротивление в очень сильных магнитных полях (198).

§ 33. Магнитоакустические резонансные явления 201

1. Поглощение звука в металле при наличии магнитного поля (206). 2. Магнитоакустический резонанс (212). 3. Гигантские осцилляции коэффициента поглощения звука в сильных магнитных полях (215). 4. Резонансное взаимодействие звука с геликонами (218).

Глава VII. **Электрон-фононное взаимодействие** 222

§ 34. Метод потенциала деформации в ковалентных кристаллах . . 222

1. Виртуальные фононы, сопровождающие электрон в ковалентном кристалле (227). 2. Перенормировка спектра медленных электронов и испускание фононов (229). 3. Взаимодействие электрона с деформацией решетки при условии сильной связи (234). 4*. Эффективная масса электрона, сильно взаимодействующего с деформацией решетки (237). 5. Электрон, локализованный вблизи дефекта в ковалентном кристалле (244).

§ 35. Электрон-фононное взаимодействие в ионных кристаллах . . . 246

1. Адиабатическая теория взаимодействия электронов с оптическими фононами (249). 2. Адиабатическая теория взаимодействия электронов с оптическими и акустическими фононами (253).

§ 36. Квантовая теория взаимодействия электронов с фононами в ионных кристаллах 256

1. Смещение края зоны проводимости ионных кристаллов и изменение эффективной массы электрона (259). 2. Метод промежуточной связи в теории взаимодействия электронов с фононами (261).

§ 37* Адиабатическая теория возмущений при наличии трансляционной симметрии 263

§ 38*. Метод канонических преобразований в теории взаимодействия электронов с фононами 272

§ 39. Сверхпроводимость 278

1. Эффективное взаимодействие между электронами, обусловленное фононами металла (281). 2. Каноническое преобразование Боголюбова в теории сверхпроводимости (285).

Глава VIII. **Оптическое поглощение в полупроводниках** 292

§ 40. Структура краев зоны проводимости и валентной зоны некоторых полупроводников 292

§ 41. Отклик кристалла на внешнее воздействие 295

§ 42. Собственное поглощение фотонов в полупроводниках 299

1. Непрямые межзонные переходы (306). 2. Осцилляции магнитопоглощения (310).

§ 43. Экситоны Ванье—Мотта 311

1. Перенос экситонами энергии электронного возбуждения (319). 2. Диамагнитные экситоны (321). 3. Экситонно-примесные комплексы (323). Коллективные свойства экситонов (327).

Глава IX. **Коллективные возбужденные состояния в молекулярных кристаллах** 328

§ 44. Коллективные возбуждения кристалла с неподвижными молекулами 328

1. Молекулярные экситоны в кристаллах с одной молекулой в элементарной ячейке (333). 2. Молекулярные экситоны в кристаллах с несколькими молекулами в элементарной ячейке (337). 3. Энергетические зоны молекулярных экситонов (342). 4. Экситоны в кристаллах инертных газов (347).

§ 45. Взаимодействие экситонов с фотонами. Поляритоны 349

§ 46. Диэлектрическая проницаемость кристалла, обусловленная экситонами 355

1. Связь диэлектрической проницаемости с запаздывающей гриновской функцией фотонов (363).

Глава X. **Экситон-фононное взаимодействие** 367

§ 47. Экситон-фононное взаимодействие в молекулярных кристаллах 367

§ 48. Оптические свойства системы взаимодействующих экситонов и фононов (слабая связь) 372

1. Непрямые переходы при взаимодействии фотонов с экситонами (378).

§ 49. Диэлектрическая проницаемость при сильной связи экситонов с фононами 383

§ 50. Диэлектрическая проницаемость при возбуждении вибронных состояний в молекулярных кристаллах 391

1. Вибронные спектры с участием полносимметричных внутримолекулярных колебаний (при $\xi^2 \ll 1$) (396). 2. Вибронные спектры при произвольных смещениях ядер в молекулах (404). 3. Вибронные спектры с участием неполносимметричных внутримолекулярных колебаний (412).

§ 51. Деформация молекулярного кристалла при электронном возбуждении 417

1. Деформация одномерного молекулярного кристалла (418). 2. Деформация трехмерного молекулярного кристалла (423).

§ 52. Экситон-фононное взаимодействие в ионных кристаллах . . . 429

1. Взаимодействие экситонов с акустическими фононами (431). 2. Взаимодействие экситонов с оптическими фононами (434).

§ 53. Метод моментов в теории поглощения света кристаллами . . . 436

Глава XI. **Пространственная дисперсия и прохождение света через кристаллы** 448

§ 54. Диэлектрическая проницаемость кристалла 448

§ 55. Вынужденное временное изменение пространственно-однородного поля в кристалле 453

§ 56. Электромагнитное поле в кристалле, возбуждаемое сторонними токами на его поверхности 456

1. Электромагнитное поле в кристалле при отсутствии пространственной дисперсии (459). 2. Вынужденное излучение в кристалле при наличии пространственной дисперсии (462). 3. Затухание электромагнитного поля в полубесконечном кристалле (464). 4*. Прохождение света через плоскопараллельную пластинку (468). 5. Пространственная дисперсия и экситоны с отрицательной эффективной массой (471). 6. Перестройка дисперсионных кривых при переходе через «критическую» температуру (472). 7. Роль пространственной дисперсии при квадрупольном поглощении света (479).

§ 57*. Квантовостатистическая теория распространения света в кристаллах 484

1. Временное затухание в кристалле пространственно-однородного электромагнитного поля (488). 2. Прохождение света через кристалл (493).

Глава XII. **Триплетные экситоны в кристаллах** 503

§ 58. Основные свойства триплетных возбуждений 503

1. Возбуждение триплетных экситонов в кристаллах (508).

§ 59. Влияние парамагнитных примесей на возбуждение триплетных экситонов 517

§ 60. Взаимодействие триплетных экситонов с колебаниями решетки 521

1. Пространственно-однородные элементарные возбуждения в кристаллах (524). 2. Пространственно-неоднородные элементарные возбуждения в кристаллах (527).

§ 61. Движение триплетных экситонов в молекулярных кристаллах 531

1. Теория влияния фононов на движение триплетных экситонов (533).

Глава XIII. **Оптические переходы в магнитоупорядоченных кристаллах** 538

§ 62. Магнитодипольные и электродипольные переходы в антиферродиэлектриках 538

1. Экситонное магнитодипольное поглощение света в кубическом двухподрешеточном антиферродиэлектрике (545). 2. Экситонное электродипольное поглощение света в антиферродиэлектриках (550).

§ 63. Экситон-магнонное поглощение в антиферродиэлектриках . . . 551

§ 64. Двухэкситонное поглощение света в антиферродиэлектриках 558

§ 65. Спектр поглощения света антиферромагнитным кислородом . . 569

Глава XIV. **Рассеяние света и люминесценция кристаллов** 575

§ 66. Различные компоненты вторичного свечения кристаллов 575

§ 67. Экситонная люминесценция кристаллов 584

1. Люминесценция кристаллов при слабой связи экситонов с фотонами (585). 2. Люминесценция кристаллов при сильной связи экситонов с фотонами (595).

§ 68. Люминесценция при локализации экситонов и наличии примесей в кристаллах 605

§ 69. Горячая люминесценция 608

Математические дополнения 610

А. Унитарные преобразования операторов 610

Б. Операторные тождества 611

В. Вычисление средних значений функций от бозевских операторов в состояниях с определенным числом частиц 612

Г. Средние статистические от бозевских (фононных) операторов . . . 613

Д. Уравнение для фурье-образа по временной переменной от гриновских функций 615

Е. Уравнение Дайсона 616

Литература 618

Предметный указатель 637

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая вниманию читателей книга является расширенным изложением курса лекций по теории твердого тела, прочитанных автором в 1969—1971 гг. для студентов физического факультета Киевского университета им. Т. Г. Шевченко.

Теория твердого тела является одним из наиболее важных разделов теоретической физики. Она появилась на рубеже этого столетия и получила особенно большое развитие после создания квантовой механики (1930—1950 гг.) и широкого использования (после 1950 г.) математического аппарата теории поля, созданного в квантовой электродинамике.

В книге излагаются основные теоретические представления об элементарных коллективных возбуждениях: фононах, плазмонах, магнонах и экситонах, возникающих в твердых телах и появляющихся в различных явлениях при взаимодействии с фотонами и между собой. Изложение основных глав книги базируется на использовании современного математического аппарата квантовой теории твердого тела — функций Грина, корреляционных функций, метода матрицы плотности и др. Для чтения книги не требуется предварительного знания этих методов. Они излагаются непосредственно в книге. Необходимы знания в области математики и теоретической физики в объеме обычных университетских курсов.

Книга знакомит читателя с основными методами, используемыми в теории твердого тела для описания физических явлений. Она не претендует на изложение экспериментальных методов и результатов экспериментальных исследований. Экспериментальные данные проводятся только для иллюстрации теории и не претендуют на полноту.

Основное внимание в книге уделено изложению коллективных явлений в твердых телах, обладающих трансляционной симметрией. Важную главу теории твердого тела составляет теория примесных центров. Ее развитию в последнее время посвящено много работ, результаты которых получили хорошее освещение в большом числе обзоров и монографий. Поэтому в этой книге такие вопросы не рассматриваются.

Автор надеется, что после изучения этой книги читатель будет в состоянии понять любую оригинальную работу, посвященную экспериментальному и теоретическому исследованию в области твердого тела.

Книга предназначена в качестве учебного пособия для студентов физических факультетов университетов и Высших учебных заведений. Она может служить справочным пособием для преподавателей и научных работников.

Отмеченные звездочками параграфы могут быть опущены при первом чтении. Однако они будут полезны для лиц, желающих самостоятельно заниматься развитием теории твердого тела. Конечно, в книге такого объема для обозначения разных физических величин приходится использовать одни и те же буквы, однако все эти обозначения, а также необходимые математические операции в каждом конкретном случае поясняются в тексте.

Автор выражает искреннюю благодарность своим друзьям и товарищам по работе В. М. Аграновичу, А. Ф. Лубченко, Э. И. Рашбе, А. А. Серикову, Э. Н. Мясникову, Б. М. Ницовичу, Э. Г. Петрову, А. А. Еремко, Ю. Б. Гайдидею и В. М. Локтеву, которые принимали участие в развитии разделов теории, вошедших в эту книгу, а также Э. А. Канеру, прочитавшему рукопись шестой главы и сделавшему ценные замечания.

Автор будет весьма благодарен читателям, которые сообщат ему о всех замеченных недостатках книги,

ГЛАВА I

СИММЕТРИЯ И СТАЦИОНАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ КРИСТАЛЛОВ

§ 1. Адиабатическое приближение

Из различных агрегатных состояний макроскопического вещества теоретически наиболее хорошо изучены только газообразное и твердое кристаллическое состояния. Стекловидные (аморфные) тела обладают неупорядоченным расположением ядер атомов и во многих отношениях близки к жидкостям. Поэтому, когда говорят о твердых телах, то обычно подразумевают только такие, которые обладают кристаллической структурой. Они представляют собой либо отдельные монокристаллы, либо поликристаллические агрегаты, образованные из большого числа малых монокристаллов.

Поскольку твердые тела состоят из громадного числа частиц (электронов и ядер атомов), то возможно только приближенное квантовомеханическое описание таких систем. Основным приближением, используемым в теории твердого тела, является адиабатическое. Оно базируется на малости массы электрона m по сравнению с массами M ядер атомов. Отношение $m/M \sim 10^{-3}$, поэтому в операторе энергии кристалла оператор кинетической энергии ядер является малым возмущением. В нулевом приближении можно считать, что электроны движутся в поле неподвижных ядер, занимающих определенные положения в пространстве.

Обозначим буквой R некоторое пространственное расположение ядер, тогда в нулевом адиабатическом приближении энергия электронов U_ν будет функцией R. Буквой ν мы обозначили совокупность квантовых чисел, определяющих состояние движения электронов при фиксированном R. Пусть ν_0 соответствует нижайшей электронной энергии, тогда $U_{\nu_0}(R)$ определяет оператор потенциальной энергии для движения ядер в основном электронном состоянии.

Пространственное расположение R_0, соответствующее минимуму $U_{\nu_0}(R)$, характеризует равновесные положения ядер, относительно которых происходят их колебания. В области R_0 функция $U_{\nu_0}(R)$

изображается символическим рядом

$$U_{\nu_0}(R)=U_{\nu_0}(R_0)+\frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 U_{\nu_0}(R)}{\partial R^2}\right]_0(R-R_0)^2+\ldots \qquad (1.1)$$

При переходе электронов в возбужденное состояние ν_1 равновесные положения ядер смещаются, так как функция $U_{\nu_1}(R)$, вообще говоря, имеет минимум при $R_1\neq R_0$. При этом в области новых равновесных положений эта функция изображается рядом

$$U_{\nu_1}(R)=U_{\nu_1}(R_1)+\frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 U_{\nu_1}(R)}{\partial R^2}\right]_1(R-R_1)^2+\ldots \qquad (1.2)$$

Изменения равновесных положений

$$\Delta R=R_1-R_0 \qquad (1.3)$$

и коэффициентов упругости

$$D=\left[\frac{\partial^2 U_{\nu_1}(R)}{\partial R^2}\right]_1-\left[\frac{\partial^2 U_{\nu_0}(R)}{\partial R^2}\right]_0, \qquad (1.4)$$

определяющих частоты колебаний ядер относительно равновесных положений, характеризуют связь электронных возбуждений с колебаниями ядер в нулевом адиабатическом приближении.

В более высоких приближениях адиабатической теории учитывается связь электронных возбуждений с колебаниями ядер, обусловленная оператором кинетической энергии ядер. Эта связь приводит к процессам полного или частичного перехода энергии электронного возбуждения в энергию колебаний ядер, или к обратным процессам — теплового возбуждения электронных состояний. Такие процессы называются *неадиабатическими*.

Адиабатическое приближение оправдывается, когда вероятность неадиабатических процессов мала. Это условие обычно выполняется при низких температурах и при исследовании первых электронных невырожденных возбужденных состояний.

Вначале мы будем рассматривать только конфигурацию равновесных положений ядер в кристалле без электронного возбуждения. В некоторых кристаллах часть (или все) электронов жестко связана с ядрами. В этом случае в основном электронном состоянии можно говорить о равновесной конфигурации соответствующих ионов (или атомов). В молекулярных кристаллах структурной единицей является молекула. Движение ядер атомов в молекуле можно рассматривать как внутреннее возбуждение.

§ 2. Пространственная решетка кристаллов

Работами Лауэ (1912 г.) и Брегга (1913 г.) было твердо установлено, что каждый монокристалл образован путем периодического повторения в пространстве одинаковых групп атомов, ионов и электронов, или молекул.

При теоретическом изучении объемных свойств кристаллов исследуют монокристаллы бесконечных размеров, чтобы исключить влияние поверхности. Наиболее важным свойством таких монокристаллов является их периодическая структура или *трансляционная симметрия.*

Наименьшая часть кристалла, пространственным повторением которой образуется весь кристалл, называется *элементарной ячейкой.* Элементарная ячейка электрически нейтральна. Она может содержать одну или несколько молекул, атомов или ионов.

Вследствие трансляционной симметрии каждой точке одной элементарной ячейки можно сопоставить эквивалентную точку

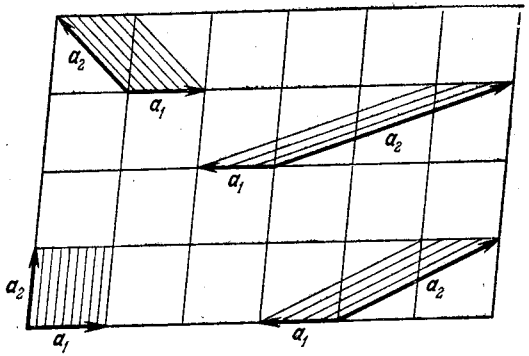


Рис. 1. Иллюстрация неоднозначности выбора векторов основных трансляций.

другой элементарной ячейки. Положения таких эквивалентных точек в кристалле характеризуются *векторами решетки*

$$\boldsymbol{n} = \sum_{i=1}^{3} \boldsymbol{a}_i n_i \qquad (2.1)$$

(n_i — целые числа, равные 0, ± 1, ± 2, ...), являющимися линейными комбинациями трех некомпланарных векторов $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$, называемых *векторами основных трансляций.* Совокупность всех векторов решетки образует *пространственную решетку* или *решетку Браве.* Концы векторов решетки определяют положение узловых точек в решетке. Параллелепипед, построенный на векторах $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$, называют *примитивной ячейкой кристалла.*

Одной и той же пространственной решетке можно сопоставить разные векторы основных трансляций. Рис. 1 иллюстрирует на примере двумерной решетки несколько возможных способов выбора векторов основных трансляций. Эта неоднозначность несущественна, если только выполняется условие, что с помощью выбранных основных векторов можно определить положение всех узлов пространственной решетки.

Выбор элементарной ячейки в кристалле также неоднозначен. В простейшем случае в качестве элементарной ячейки выбирают примитивную. Иногда удобно (см. ниже) выбрать элементарную ячейку более сложной формы. Если в элементарной ячейке имеется σ атомов (молекул, ионов), то, кроме указания их типа, надо указать σ базисных векторов $\boldsymbol{\rho}_\alpha$, определяющих их положение в ячейке *). Указанием базисных векторов $\boldsymbol{\rho}_\alpha$ и типа атомов задается *базис решетки Браве*. Базис вместе с векторами решетки полностью определяет положение всех атомов кристалла.

Трансляционная симметрия кристалла проявляется в том, что смещение любой точки кристалла на любой вектор решетки $\boldsymbol{n}$ переводит ее в эквивалентную точку. Сопоставим такому смещению *оператор трансляции* T_n. Совокупность всех операторов трансляции образует *группу трансляций*, так как:

1) Последовательное применение двух трансляций также является трансляцией; 2) имеется единичный элемент T_0; 3) каждой трансляции T_n можно сопоставить ей обратную T_{-n} и 4) выполняется ассоциативный закон, т. е. $(T_n T_{n'}) T_{n''} = T_n (T_{n'} T_{n''})$. Результат последовательного применения двух трансляций не зависит от того, в каком порядке они выполняются, поэтому группа трансляций является *коммутативной* или *абелевой*.

Кроме трансляционной симметрии пространственная решетка обладает некоторой совокупностью симметрий направлений, т. е. характеризуется совокупностью операций, переводящих вектор решетки $\boldsymbol{n}$ в другой вектор решетки $\boldsymbol{n}'$, исходящий из той же точки. К таким операциям относятся: 1) инверсия I, 2) повороты C_6 и C_4 на 60° и 90° или целые кратные к ним и 3) отображения m в некоторых плоскостях. Вместе с тождественной операцией E эти операции симметрии образуют *точечную группу симметрии решеток Браве*. Имеется 14 таких точечных групп и, соответственно, 14 различных решеток Браве, которые он ввел в 1848 г., исходя из геометрических соображений. Они подразделяются на семь *сингоний* или *систем* (табл. 1). Группа симметрии сингоний характеризуется элементами симметрии параллелепипеда со сторонами a, b, c и углами α (между a и b), β (между b и c) и γ (между c и a).

Различают решетки: 1) *простые*, в которых узлы расположены в вершинах параллелепипеда; 2) *базоцентрированные*, в которых узлы расположены в вершинах параллелепипеда и в центрах двух противоположных граней; 3) *объемноцентрированные* — узлы расположены в вершинах и в центре параллелепипеда и 4) *гранецентрированные* — узлы расположены в вершинах и в центрах всех граней параллелепипеда.

---

*) В молекулярных кристаллах, состоящих из анизотропных молекул, надо также указывать их ориентацию в ячейке.

Таблица 1

Сингонии решеток Браве и точечные группы симметрии кристалла

Название сингонии	Основной параллелепипед	Тип решетки	Символ точечной группы кристалла		Элементы симметрии точечной группы, кроме тождественных
			по Шенфлису	международный	
Триклинная	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	простая	$C_1 = E$ S_2	1 $\bar{1}$	нет $\bar{1}$
Моноклинная	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma \neq 90°$	простая, базоцентрированная	C_2 C_s C_{2h}	2 m $2/m$	2 m 2, m, $\bar{1}$
Ромбическая или ортогональная	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	простая, базоцентрированная, объемноцентрированная, гранецентрированная	C_{2v} D_2 D_{2h}	mm 222 mmm	2, m 2 2, m, $\bar{1}$
Ромбоэдрическая или тригональная	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	простая	C_3 C_{3i} C_{3v} D_3 D_{3d}	3 $\bar{3}$ $3m$ 222 $\bar{3}m$	3 $\bar{3}$ 3, m 3, 2 $\bar{3}$, m, 2
Квадратичная или тетрагональная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	простая, объемноцентрированная	S_4 C_4 C_{4h} D_{2d} C_{4v} D_4 D_{4h}	$\bar{4}$ 4 $4/m$ $\bar{4}2m$ $4mm$ 422 $4/m\ 2/m\ 2/m$	$\bar{4}$ 4 4, m, $\bar{1}$ $\bar{4}$, 2, m 4, m 4, 2 4, 2, m, $\bar{1}$
Гексагональная	$a = b \neq c$ $\alpha = 120°$ $\beta = \gamma = 90°$	простая	C_6 C_{3h} C_{6h} D_{3h} C_{6v} D_6 D_{6h}	6 $\bar{6}$ $6/m$ $\bar{6}2m$ $6mm$ 622 $6/m\ 2/m\ 2/m$	6 $\bar{6}$ 6, m, $\bar{1}$ $\bar{6}$, 2, m 6, m 6, 2 6, 2, m, $\bar{1}$

Продолжение табл. 1

Название сингонии	Основной параллелепипед	Тип решетки	Символ точечной группы кристалла		Элементы симметрии точечной группы, кроме тождественных
			по Шенфлису	международный	
Кубическая	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	простая, объемноцентрированная, гранецентрированная	T	23	3, 2
			T_h	$m3$	3, 2, m, $\bar{1}$
			T_d	$\bar{4}3m$	$\bar{4}$, 3, m
			O	43	3, 2, 4
			O_h	$m3m$	3, 4, 2, m, $\bar{1}$

Примечание. Символом C_n или просто n обозначается поворотная ось симметрии n-го порядка, т. е. поворот на угол $360/n$. Символом $\bar{n}$ обозначается поворот на угол $360/n$ с последующей инверсией всех трех пространственных координат. $C_1=E$ — тождественный элемент. Операция $\bar{2}$ соответствует отражению в плоскости, перпендикулярной оси. Она обозначается буквой m, таким образом, $m\equiv\bar{2}$.

Триклинной, тригональной и гексагональной сингониям соответствует по одной простой решетке Браве; моноклинной — две; ортогональной — четыре; квадратной — две и кубической — три.

Симметрия примитивной ячейки часто не полностью отражает симметрию решетки Браве. Иллюстрацией этого утверждения может служить рис. 2, на котором изображены двумерные решетки: гексагональная и квадратная. Для квадратной решетки можно выбрать примитивную ячейку, отражающую симметрию решетки. В случае же гексагональной структуры примитивная ячейка не обладает гексагональной структурой.

Можно, однако, построить элементарную ячейку кристалла, обладающую симметрией решетки Браве. Эта элементарная ячейка называется *симметричной* или *элементарной ячейкой Вигнера — Зейтца*. Она представляет собой объем кристалла, ограниченный плоскостями, которые делят пополам и перпендикулярны линиям, соединяющим один узел решетки со всеми близлежащими.

На рис. 3 изображена ячейка Вигнера — Зейтца и примитивная ячейка в двумерной гексагональной решетке. Легко убедиться, что объемы всех примитивных ячеек и ячейки Вигнера — Зейтца одинаковы.

В кристаллографии часто используют другое определение элементарной ячейки кристалла, при котором основное внимание обращается на отражение свойств симметрии. Именно, элементарную ячейку определяют как наименьший объем, ограниченный векторами основных трансляций и обладающий точечной симмет-

рией данного кристалла. Такую «элементарную» ячейку будем называть *кристаллографической*. В качестве примера рассмотрим кристаллы кубической сингонии. К ним относятся три решетки Браве: 1) простая кубическая; 2) объемноцентрированная кубическая и 3) гранецентрированная кубическая.

В простой кубической решетке атомы расположены в вершинах куба. Каждый атом имеет шесть ближайших соседей. Такая структура в некоторой области температур известна только у одного элемента — полония. Векторы решетки определяются равенством

$$\boldsymbol{n} = n_x \boldsymbol{a}_x + n_y \boldsymbol{a}_y + n_z \boldsymbol{a}_z, \quad (2.2)$$

где n_i — целые числа; $\boldsymbol{a}_x$, $\boldsymbol{a}_y$, $\boldsymbol{a}_z$ — взаимно перпендикулярные векторы основных трансляций, имеющие равную длину, т.е. $|\boldsymbol{a}_x| = |\boldsymbol{a}_y| = |\boldsymbol{a}_z| = a$. Элементарная ячейка в этом случае

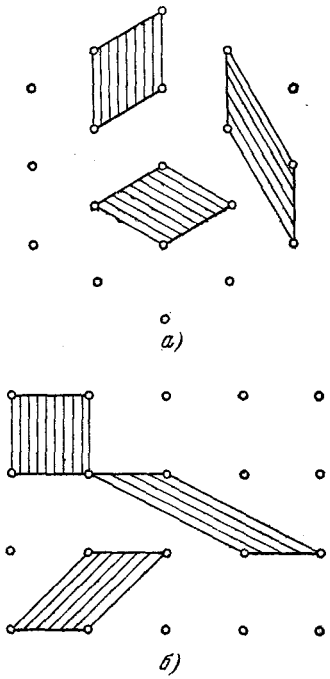


Рис. 2. Различный выбор примитивных ячеек в гексагональной (*а*) и квадратной (*б*) плоских решетках.

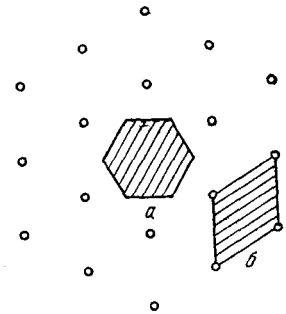


Рис. 3. Ячейка Вигнера — Зейтца (*а*) и примитивная ячейка (*б*) в двумерной гексагональной структуре.

совпадает с кристаллографической, с примитивной и с ячейкой Вигнера — Зейтца. Элементарная ячейка имеет объем $v = a^3$ и содержит один атом.

Кубическую решетку имеют двухатомные кристаллы типа CsCl, CuZn. Положение ионов в таких решетках определяется вектором решетки $\boldsymbol{n}$ с базисными векторами

$$\boldsymbol{\rho}_A = 0, \qquad \boldsymbol{\rho}_B = {}^1/_2 (\boldsymbol{a}_x + \boldsymbol{a}_y + \boldsymbol{a}_z),$$

характеризующими положение ионов A и B.

В объемноцентрированной кубической решетке кристаллографическая элементарная ячейка также имеет форму куба с ребром a и содержит два одинаковых атома: один в вершине куба, а второй в его центре. На долю каждого атома приходится объем $v = {}^1/_2 a^3$. Положение атомов в этой решетке определяется векторами

$$\boldsymbol{n} + \boldsymbol{\rho}_\alpha, \tag{2.3}$$

где $\alpha = 1, 2$; вектор решетки $\boldsymbol{n}$ задан выражением (2.2), а базисные векторы равны

$$\boldsymbol{\rho}_1 = 0, \quad \boldsymbol{\rho}_2 = {}^1/_2 (\boldsymbol{a}_x + \boldsymbol{a}_y + \boldsymbol{a}_z). \tag{2.4}$$

Объемноцентрированную кубическую решетку можно рассматривать как кубическую решетку Браве с базисом (2.4), либо как две вставленные друг в друга простые кубические решетки. Каждый атом в этой решетке окружен восемью соседями.

Примитивная ячейка этой решетки естественно содержит только один атом. Она является параллелепипедом, образованным векторами основных трансляций

$$\boldsymbol{a}_1 = {}^1/_2 (-\boldsymbol{a}_x + \boldsymbol{a}_y + \boldsymbol{a}_z), \quad \boldsymbol{a}_2 = {}^1/_2 (\boldsymbol{a}_x - \boldsymbol{a}_y + \boldsymbol{a}_z), \quad \boldsymbol{a}_3 = {}^1/_2 (\boldsymbol{a}_x + \boldsymbol{a}_y - \boldsymbol{a}_z). \tag{2.5}$$

Положение всех атомов в объемноцентрированной кубической решетке определяется векторами решетки

$$\boldsymbol{n} = n_1 \boldsymbol{a}_1 + n_2 \boldsymbol{a}_2 + n_3 \boldsymbol{a}_3, \tag{2.6}$$

где n_i — целые числа. Если $n_1 + n_2 + n_3$ — четное число, то выражение (2.6) определяет вершины кубов, если нечетное, то — их центры. Объем примитивной ячейки $v = {}^1/_2 a^3$. Элементарная ячейка Вигнера — Зейтца (симметричная ячейка) этой решетки представляет собой сложный многогранник (усеченный октаэдр), образованный гексагональными и квадратными гранями (рис. 4).

В гранецентрированной кубической решетке кристаллографическая элементарная ячейка имеет форму куба с ребром a и содержит четыре одинаковых атома. Атомы в решетке располагаются в вершинах куба и в центрах боковых граней. На долю каждого атома приходится объем $v = {}^1/_4 a^3$. Положение атомов в этой решетке определяется векторами

$$\boldsymbol{n} + \boldsymbol{\rho}_\alpha,$$

где $\alpha = 1, 2, 3, 4$; вектор решетки $\boldsymbol{n}$ определен выражением (2.2); базисные векторы

$$\begin{aligned} &\boldsymbol{\rho}_1 = 0, \ \boldsymbol{\rho}_2 = {}^1/_2 (\boldsymbol{a}_y + \boldsymbol{a}_z), \\ &\boldsymbol{\rho}_3 = {}^1/_2 (\boldsymbol{a}_x + \boldsymbol{a}_z), \quad \boldsymbol{\rho}_4 = {}^1/_2 (\boldsymbol{a}_x + \boldsymbol{a}_y), \end{aligned} \tag{2.7}$$

Гранецентрированную кубическую решетку можно рассматривать как решетку Браве с базисом (2.7), или как четыре вставленные друг в друга простые кубические решетки. Каждый атом в этой решетке окружен 12 соседями. Примитивная ячейка этой решетки является параллелепипедом, образованным векторами основных трансляций

$$\boldsymbol{a}_1 = {}^1/_2\,(\boldsymbol{a}_y + \boldsymbol{a}_z),\quad \boldsymbol{a}_2 = {}^1/_2\,(\boldsymbol{a}_x + \boldsymbol{a}_z),\quad \boldsymbol{a}_3 = {}^1/_2\,(\boldsymbol{a}_x + \boldsymbol{a}_y). \tag{2.8}$$

Положение атомов в решетке определяется векторами решетки

$$\boldsymbol{n} = n_1\boldsymbol{a}_1 + n_2\boldsymbol{a}_2 + n_3\boldsymbol{a}_3. \tag{2.9}$$

Объем примитивной ячейки $v = {}^1/_4\,a^3$. Элементарная симметричная

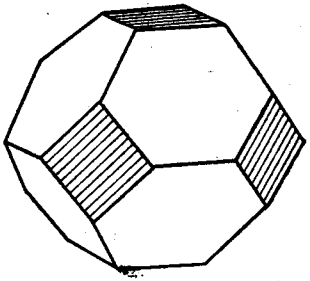


Рис. 4. Ячейка Вигнера — Зейтца в объемноцентрированной кубической решетке.

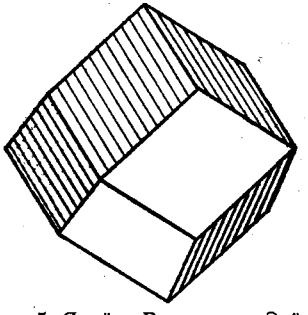


Рис. 5. Ячейка Вигнера — Зейтца в гранецентрированной кубической решетке.

ячейка представляет собой сложный многогранник (ромбододекаэдр), изображенный на рис. 5. Гранецентрированные решетки образуют атомы Ca, Cu, Pb и др.

§ 3. Обратная решетка кристаллов

В теории твердого тела, кроме понятия пространственной решетки в обычном пространстве, широко используется понятие *обратной решетки* в трехмерном абстрактном пространстве волновых векторов $\boldsymbol{k}$. Это пространство ниже мы будем называть *$\boldsymbol{k}$-пространством*. Волновые векторы имеют размерность обратной длины. Обратная решетка кристалла в $\boldsymbol{k}$-пространстве представляет собой бесконечную совокупность точек, определяемых векторами обратной решетки

$$\boldsymbol{g} = \sum_{l=1}^{3} g_l \boldsymbol{b}_l, \tag{3.1}$$

где g_l — целые числа 0, ± 1, ± 2, ..., а $\boldsymbol{b}_l$ — элементарные векторы обратной решетки, связанные с векторами $\boldsymbol{a}_l$ основных трансляций

в прямой решетке с помощью равенств

$$\boldsymbol{b}_1 = \frac{2\pi}{v}[\boldsymbol{a}_2\boldsymbol{a}_3], \quad \boldsymbol{b}_2 = \frac{2\pi}{v}[\boldsymbol{a}_3\boldsymbol{a}_1], \quad \boldsymbol{b}_3 = \frac{2\pi}{v}[\boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2]; \tag{3.2}$$

$v = \boldsymbol{a}_1[\boldsymbol{a}_2\boldsymbol{a}_3]$ — объем элементарной ячейки прямой решетки. Из (3.2) непосредственно следует, что выполняются равенства

$$\boldsymbol{a}_i\boldsymbol{b}_l = 2\pi\delta_{il}. \tag{3.3}$$

Элементарные векторы $\boldsymbol{b}_l$ обратной решетки образуют параллелепипед основной ячейки обратной решетки. Его объем

$$\boldsymbol{b}_1[\boldsymbol{b}_2\boldsymbol{b}_3] = \frac{(2\pi)^3}{v}. \tag{3.4}$$

Параллелепипед основной ячейки обратной решетки так же, как и примитивная ячейка основной решетки, часто не отражает свойств симметрии решетки. Поэтому обычно вместо него выбирают ячейку в виде многогранника, грани которого являются плоскостями, проходящими через середины линий (перпендикуярно к ним), соединяющих точку $\boldsymbol{k} = 0$ с ближайшими узлами обратной решетки. Такая ячейка называется *первой зоной Бриллюэна*, или просто *зоной Бриллюэна*.

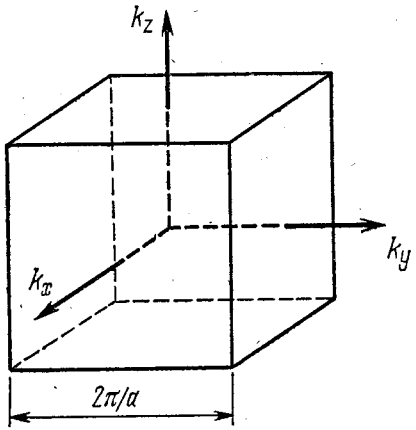


Рис. 6. Зона Бриллюэна простой кубической решетки.

В качестве примера рассмотрим зоны Бриллюэна для некоторых обратных решеток.

А. Простая кубическая решетка с векторами основных трансляций $\boldsymbol{a}_x$, $\boldsymbol{a}_y$, $\boldsymbol{a}_z$ ($|\boldsymbol{a}_x| = |\boldsymbol{a}_y| = |\boldsymbol{a}_z| = a$). Обратная решетка характеризуется элементарными векторами

$$\boldsymbol{b}_x = \frac{2\pi}{a^2}\boldsymbol{a}_x, \quad \boldsymbol{b}_y = \frac{2\pi}{a^2}\boldsymbol{a}_y, \quad \boldsymbol{b}_z = \frac{2\pi}{a^2}\boldsymbol{a}_z. \tag{3.5}$$

Зона Бриллюэна, следовательно, представляет собой куб с ребром $2\pi/a$, изображенный на рис. 6.

Б. Гранецентрированная кубическая решетка. С помощью (2.8) и (3.2) находим

$$\boldsymbol{b}_1 = \frac{2\pi}{a^2}(\boldsymbol{a}_y - \boldsymbol{a}_x + \boldsymbol{a}_z), \quad \boldsymbol{b}_2 = \frac{2\pi}{a^2}(\boldsymbol{a}_z - \boldsymbol{a}_y + \boldsymbol{a}_x), \quad \boldsymbol{b}_3 = \frac{2\pi}{a^2}(\boldsymbol{a}_x - \boldsymbol{a}_z + \boldsymbol{a}_y). \tag{3.6}$$

Сравнивая полученные выражения с (2.5) мы убедимся, что они с точностью до множителя $4\pi/a^2$ совпадают с векторами основных трансляций объемноцентрированной кубической решетки. Следовательно, зона Бриллюэна гранецентрированной кубической решетки имеет такую же форму, как и ячейка Вигнера — Зейтца объемноцентрированной кубической решетки (см. рис. 4). Она представляет собой усеченный октаэдр, квадратные грани которого лежат в плоскостях k_x, k_y, $k_z = \pm \pi/a$, а шестиугольные — в плоскостях k_x, k_y, $k_z = \pm 3\pi/2a$.

В. Объемноцентрированная кубическая решетка. С помощью (2.5) и (3.2) находим

$$\boldsymbol{b}_1 = \frac{2\pi}{a^2}(\boldsymbol{a}_z + \boldsymbol{a}_y), \quad \boldsymbol{b}_2 = \frac{2\pi}{a^2}(\boldsymbol{a}_x + \boldsymbol{a}_z), \quad \boldsymbol{b}_3 = \frac{2\pi}{a^2}(\boldsymbol{a}_y + \boldsymbol{a}_x). \quad (3.7)$$

Следовательно, зона Бриллюэна объемноцентрированной кубической решетки имеет такую же форму, как и ячейка Вигнера — Зейтца гранецентрированной кубической решетки (см. рис. 5).

Г. Гексагональная решетка. Векторами основных трансляций являются два вектора $\boldsymbol{a}_1$ и $\boldsymbol{a}_2$ равной длины, расположенных под углом 120° друг к другу. Третий вектор $\boldsymbol{a}_3$ имеет произвольную длину и перпендикулярен первым двум. Зона Бриллюэна представляет собой гексагональную призму.

Д. Решетка типа алмаза. Векторы основных трансляций совпадают с полудиагоналями граней куба, т. е.

$$\boldsymbol{a}_1 = {}^1/_2(\boldsymbol{a}_x + \boldsymbol{a}_y), \quad \boldsymbol{a}_2 = {}^1/_2(\boldsymbol{a}_y + \boldsymbol{a}_z), \quad \boldsymbol{a}_3 = {}^1/_2(\boldsymbol{a}_z + \boldsymbol{a}_x).$$

Зона Бриллюэна представляет собой усеченный восьмигранник, т. е. совпадает с соответствующей зоной гранецентрированной решетки. Кремний также обладает решеткой типа алмаза. Эту решетку можно рассматривать как двухатомную гранецентрированную.

§ 4. Собственные значения и собственные функции оператора трансляции

Строгую трансляционную симметрию имеет только идеальный кристалл бесконечных размеров. Все реальные кристаллы конечны. Наличие граничных поверхностей нарушает трансляционную симметрию. Если линейные размеры кристалла достаточно велики по сравнению со средней длиной векторов основных трансляций ($10^{-8} - 10^{-7}$ *см*), то при исследовании объемных свойств можно не учитывать влияние поверхности. Тогда удобно ввести специальные граничные условия на поверхности кристалла, при которых сохраняется трансляционная инвариантность.

В качестве таких граничных условий принимают *циклические граничные условия*, которые обычно называют *условиями Борна* —

Кармана. Чтобы ввести эти граничные условия, рассмотрим кристалл в виде параллелепипеда с ребрами $N_1\boldsymbol{a}_1$, $N_2\boldsymbol{a}_2$, $N_3\boldsymbol{a}_3$, где N_1, N_2, N_3 — большие числа, $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ — основные векторы трансляций. Предположим, что к этому основному кристаллу приставлено вплотную друг к другу бесконечное число таких же самых кристаллов, тогда трансляции любой точки основного кристалла на векторы $N_1\boldsymbol{a}_1$, $N_2\boldsymbol{a}_2$, $N_3\boldsymbol{a}_3$ будут переводить ее в соответствующую точку другого кристалла. Математически условия Борна — Кармана сводятся к утверждению, что операторы трансляций на векторы $N_i\boldsymbol{a}_i$ ($i=1, 2, 3$) тождественны оператору трансляции на нулевой вектор, т. е.

$$T_{N_1\boldsymbol{a}_1}=T_{N_2\boldsymbol{a}_2}=T_{N_3\boldsymbol{a}_3}=T_0. \tag{4.1}$$

Основной кристалл содержит $N=N_1N_2N_3$ элементарных ячеек. Если объем элементарной ячейки v, то объем основного кристалла $V=vN$. Положение элементарных ячеек в основном кристалле определяется векторами решетки $\boldsymbol{n}$, пробегающими N значений. Соответственно, имеется N операторов трансляций T_n, которые образуют N-мерную группу трансляций. Эта группа Абелева, поэтому все ее неприводимые представления одномерны. Следовательно, собственные значения операторов трансляции невырождены.

Для определения собственных функций $\psi(\boldsymbol{r})$ и собственных значений t_n оператора трансляции T_n надо решить уравнение

$$T_n\psi(\boldsymbol{r})=t_n\psi(\boldsymbol{r}). \tag{4.2}$$

Оператор трансляции T_n преобразует $\boldsymbol{r}$ в $\boldsymbol{r}+\boldsymbol{n}$. При этом собственные функции $\psi(\boldsymbol{r})$ преобразуются (см. [5], § 18) в соответствии с равенством $T_n\psi(\boldsymbol{r})=\psi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{n})$. Таким образом, уравнение (4.2) сводится к уравнению

$$\psi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{n})=t_n\psi(\boldsymbol{r}). \tag{4.3}$$

Из условия нормировки функции $\psi(\boldsymbol{r})$ в основном объеме V кристалла и равенства

$$\int\limits_V|\psi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{n})|^2\,d^3r=\int\limits_V|\psi(r)|^2\,d^3r,$$

следующего из трансляционной симметрии кристалла, получаем с помощью (4.3)

$$|t_n|^2=1$$

или

$$t_n^{(k)}=\exp(-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{n}), \tag{4.4}$$

где $\boldsymbol{k}$ — произвольный вещественный вектор, имеющий размерность, обратную длине. Таким образом, собственные значения (4.4) и собственные функции $\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ оператора трансляции характеризуются

вещественным вектором $\boldsymbol{k}$, т. е.

$$T_n\psi_k(\boldsymbol{r}) = \exp(-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{n})\,\psi_k(\boldsymbol{r}). \tag{4.5}$$

Для определения области изменения $\boldsymbol{k}$ рассмотрим векторы

$$\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{g}, \tag{4.6}$$

где $\boldsymbol{g}$ — произвольный вектор обратной решетки кристалла. Непосредственно из определений векторов $\boldsymbol{n}$ (2.1) и $\boldsymbol{g}$ (3.1) следует, что $\exp(-\boldsymbol{n}\boldsymbol{g}) = 1$. Таким образом, векторы $\boldsymbol{k}'$ (4.6) и $\boldsymbol{k}$ эквивалентны по отношению к собственному значению $\exp(-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{n})$ оператора трансляции. Неэквивалентные векторы $\boldsymbol{k}$ могут находиться, следовательно, только в одной из основных ячеек обратной решетки. Обычно в качестве таковой выбирают первую зону Бриллюэна (центр зоны совпадает с $\boldsymbol{k} = 0$). Этот выбор предпочтительнее других, так как при этом, с одной стороны, можно ввести, как мы увидим ниже, понятие квазиимпульса $\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}$; с другой стороны, первая зона Бриллюэна ясно отражает свойства симметрии кристалла.

Итак, собственные значения и собственные функции оператора трансляции классифицируются значениями волнового вектора $\boldsymbol{k}$, лежащими в первой зоне Бриллюэна $\boldsymbol{k}$-пространства. Такие волновые векторы называются *«приведенными»*.

Явное вычисление допустимых значений приведенных волновых векторов $\boldsymbol{k}$ можно сделать, если учесть, что согласно (4.1) собственные значения операторов трансляций должны удовлетворять равенствам

$$\exp(-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{a}_1 N_1) = \exp(-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{a}_2 N_2) = \exp(-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{a}_3 N_3) = 1 \tag{4.7}$$

Используя (3.3), легко убедиться, что эти равенства удовлетворяются, если

$$\boldsymbol{k} = \sum_{i=1}^{3} \boldsymbol{b}_i \nu_i / N_i, \tag{4.8}$$

где $\boldsymbol{b}_i$ — элементарные векторы обратной решетки, ν_i — целые числа $0, \pm 1, \pm 2, \ldots$, абсолютные значения которых ограничены условием, чтобы все значения $\boldsymbol{k}$ лежали внутри первой зоны Бриллюэна, или равновеликого примитивного параллелепипеда, т. е. при условиях

$$-\pi < \boldsymbol{k}\boldsymbol{a}_l \leqslant \pi, \qquad l = 1, 2, 3. \tag{4.9}$$

При выполнении этих условий выражение (4.8) определяет N различных значений приведенных волновых векторов $\boldsymbol{k}$. Каждое из этих значений соответствует неприводимому представлению группы трансляций.

Расстояния $\Delta \boldsymbol{k}_l$ между соседними значениями $\boldsymbol{k}$ вдоль элементарных векторов $\boldsymbol{b}_l$ обратной решетки согласно (4.8) равны

$$\Delta \boldsymbol{k}_l = \boldsymbol{b}_l / N_l. \tag{4.10}$$

Чем больше N_l, тем меньше $\Delta \boldsymbol{k}_l$. Из выражения (4.10) следует, что один приведенный волновой вектор приходится на объем $\boldsymbol{k}$-пространства, равный

$$\Delta \boldsymbol{k}_1 [\Delta \boldsymbol{k}_2 \Delta \boldsymbol{k}_3] = (2\pi)^3 / Nv,$$

поэтому в единице объема $\boldsymbol{k}$-пространства имеется $\frac{Nv}{(2\pi)^3}$ различных волновых векторов. В связи с этим при больших N сумму по векторам $\boldsymbol{k}$, лежащим в первой зоне Бриллюэна, можно заменить интегралом по правилу

$$\sum_{\boldsymbol{k}} \ldots = \frac{Nv}{(2\pi)^3} \int \ldots d^3k, \tag{4.11}$$

где интегрирование выполняется по объему первой зоны Бриллюэна.

В простой кубической решетке первая зона Бриллюэна имеет форму куба. Значения приведенных волновых векторов определяется выражением

$$\boldsymbol{k} = \frac{2\pi}{a^2} \left(\frac{\nu_x}{N_x} \boldsymbol{a}_x + \frac{\nu_y}{N_y} \boldsymbol{a}_y + \frac{\nu_z}{N_z} \boldsymbol{a}_z \right),$$

где ν_i — целые числа, удовлетворяющие неравенствам

$$-{}^1/_2 N_i < \nu_i \leqslant {}^1/_2 N_i, \qquad i = x, y, z.$$

Перейдем к выяснению физического смысла приведенного волнового вектора $\boldsymbol{k}$, используемого для характеристики стационарных возбужденных состояний кристалла. Если $\boldsymbol{k}$ определен в первой зоне Бриллюэна (центр зоны совпадает с $\boldsymbol{k} = 0$), то каждому абсолютному значению $\boldsymbol{k}$ можно сопоставить длину волны λ возбужденного состояния с помощью равенства

$$|\boldsymbol{k}| = 2\pi/\lambda. \tag{4.12}$$

Следовательно, центр зоны соответствует значению $\lambda = \infty$, а ее границы значениям $\lambda = 2a$, где a — расстояние до ближайшего (в направлении $\boldsymbol{k}$) трансляционно эквивалентного атома в решетке. В состояниях с $\lambda = 2a$ эти атомы движутся в противофазе. Значения λ, меньшие $2a$, не имеют смысла в дискретной структуре решетки. Поэтому для векторов $\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{g}$, лежащих вне первой зоны Бриллюэна, соотношение (4.12) использовать нельзя.

Приведенный волновой вектор $\boldsymbol{k}$ характеризует собственные значения оператора трансляции T_n на вектор решетки. Интересно сравнить его с вектором $\boldsymbol{k}$, определяющим собственные значе-

ния оператора трансляции в свободном пространстве. В отличие от кристалла свободное пространство инвариантно относительно смещения на произвольный вектор $\boldsymbol{a}$, в частности, и на бесконечно малый вектор $\delta\boldsymbol{a}$. Оператор бесконечно малого смещения $T_{\delta a}$ выражается через оператор импульса. Действительно,

$$T_{\delta a}\psi(\boldsymbol{r}) = (1 - \delta\boldsymbol{a}\nabla)\psi(\boldsymbol{r}) = \left(1 - i\frac{\delta\boldsymbol{a}\hat{\boldsymbol{p}}}{\hbar}\right)\psi(\boldsymbol{r}).$$

Оператор смещения на конечный вектор $\boldsymbol{a} = \sum_i \delta\boldsymbol{a}_i$ образуется путем последовательного применения бесконечно малых смещений

$$T_a = \lim_{\delta a_i \to 0} \prod_i T_{\delta a_i} = \exp(-i\hat{\boldsymbol{a}}\boldsymbol{p}/\hbar) \qquad (4.13)$$

В состояниях $\psi_p(r)$ с определенным значением импульса $\boldsymbol{p}$ выполняется равенство

$$T_a\psi_p(r) = \exp(-i\boldsymbol{a}\boldsymbol{k})\psi_p, \qquad \boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}. \qquad (4.14)$$

Следовательно, собственное значение оператора трансляции в свободном пространстве определяется волновым вектором $\boldsymbol{k}$, который связан с импульсом.

По аналогии и приведенному волновому вектору $\boldsymbol{k}$ в кристалле сопоставляют вектор

$$\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}, \qquad (4.15)$$

который называют *квазиимпульсом*. Он отличается от обычного импульса рядом свойств.

1) Квазиимпульс принимает дискретные значения в кристалле конечных размеров, и ему нельзя сопоставить дифференциальный оператор импульса; 2) вследствие эквивалентности векторов $\boldsymbol{k}$ и $\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{g}$ в кристалле квазиимпульс определяется с точностью до преобразования

$$\boldsymbol{p}' = \boldsymbol{p} + \hbar\boldsymbol{g}, \qquad (4.16)$$

где $\boldsymbol{g}$ — произвольный вектор обратной решетки; 3) закон сохранения квазиимпульса в кристалле записывается в виде

$$\Delta\boldsymbol{p} = \begin{cases} 0, \\ \text{или } \hbar\boldsymbol{g}. \end{cases} \qquad (4.17)$$

Величину $\hbar\boldsymbol{g}$ в (4.16) иногда рассматривают как импульс, переданный всей решетке.

В ряде явлений, происходящих в кристалле, участвуют состояния с квазиимпульсами $|\boldsymbol{p}_i| \ll \hbar|\boldsymbol{g}|$. В этих явлениях в (4.16) остается только возможность $\Delta\boldsymbol{p} = 0$; 4) в свободном пространстве равенство $\lambda = 2\pi\hbar/|\boldsymbol{p}|$ справедливо для любых сколь угодно больших значений $\boldsymbol{p}$. В кристалле это равенство имеет смысл только для $\lambda > 2a$.

§ 5. Общие свойства стационарных состояний кристалла, базирующиеся на его симметрии

Стационарные состояния кристалла имеют определенную энергию и описываются собственными функциями оператора Гамильтона H. Вследствие трансляционной симметрии оператор H коммутирует с оператором трансляции T_n, т. е.

$$[H,\ T_n]=0. \tag{5.1}$$

Таким, образом, собственные функции оператора H должны быть одновременно собственными функциями оператора трансляции. Следовательно, эти функции классифицируются по неприводимым представлениям группы трансляций, т. е. зависят от приведенного волнового вектора $\boldsymbol{k}$ и удовлетворяют уравнениям

$$T_n\psi^f_{k\alpha}=\exp(-i\boldsymbol{kn})\,\psi^f_{k\alpha},\qquad H\psi^f_{k\alpha}=E_\alpha(\boldsymbol{k})\,\psi^f_{k\alpha}, \tag{5.2}$$

где буквой α отмечаются все остальные квантовые числа, от которых может зависеть энергия стационарного состояния. Верхний индекс f функции $\psi^f_{k\alpha}$ нумерует состояния, относящиеся к одинаковой энергии $E_\alpha(\boldsymbol{k})$ (при наличии вырождения).

Состояния с определенным значением $\boldsymbol{k}$ пространственно-однородны. Любое пространственно-неоднородное состояние в идеальном кристалле описывается суперпозицией состояний с различными $\boldsymbol{k}$ и, следовательно, не является стационарным.

При фиксированном α энергия $E_\alpha(\boldsymbol{k})$ принимает N квазинепрерывных значений, совокупность которых называют *энергетической полосой* или *энергетической зоной*. При стремлении N к бесконечности функция $E_\alpha(\boldsymbol{k})$ принимает непрерывные значения. Совокупность энергетических зон $E_\alpha(\boldsymbol{k})$ для разных значений α называют *зонной структурой кристалла*. Следствием эквивалентности векторов $\boldsymbol{k}$ и $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{g}$, отличающихся друг от друга на вектор обратной решетки (3.1), является равенство

$$E_\alpha(\boldsymbol{k})=E_\alpha(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{g}).$$

Используя это равенство, можно продолжить функцию $E_\alpha(\boldsymbol{k})$, определенную для значений $\boldsymbol{k}$, лежащих в первой зоне Бриллюэна, на все $\boldsymbol{k}$-пространство.. Образованная таким образом функция $E_\alpha(\boldsymbol{k})$ будет периодической с периодами, совпадающими с векторами $\boldsymbol{b}_i$ $(i=1,\ 2,\ 3)$ основных трансляций в обратной решетке.

Квантовые числа α в (5.2) определяются симметрией кристалла. Совокупность элементов симметрии, переводящих каждое направление в кристалле в ему эквивалентное, образует группу направлений, которую называют *точечной группой кристалла*.

Она, вообще говоря, отличается от точечной группы пространственной решетки (решетка Браве), симметрия которой, как правило, выше симметрии точечной группы кристалла. Другими словами, всякий элемент симметрии точечной группы кристалла обязательно содержится в точечной группе пространственной решетки того же кристалла. Однако обратное может не иметь места.

Существует 32 точечные группы, соответственно которым кристаллы подразделяются на 32 *кристаллических класса* (см. табл. 1). Эти классы распределяются между сингониями. Например, триклинная сингония содержит два класса C_1, S_2; моноклинная — три C_2, C_S, C_{2h}; кубическая — пять. Подробное перечисление всех классов и их распределение между сингониями можно найти в книгах Китайгородского [1] и Любарского [2].

Совокупность элементов симметрии кристалла, переводящих все его точки в им эквивалентные, образует *пространственную группу кристалла*. Группа трансляций является подгруппой пространственной группы. Для трехмерных кристаллов имеется 230 различных пространственных групп; для двумерных — 17 и для одномерных — две. Полная классификация всех пространственных групп была впервые дана Е. С. Федоровым (1895 г.) и несколько позже Шенфлисом.

Из 230 пространственных групп 73 являются простыми. В простых пространственных группах все элементы симметрии соответствующей точечной группы направлений в кристалле одновременно являются и элементами симметрии пространственной группы. Следовательно, операции симметрии точечной группы переводят в эквивалентные не только направления, но и все точки кристалла, т. е. точечная группа является подгруппой пространственной группы.

В остальных 157 пространственных группах точечная группа кристалла не является их подгруппой. К группам этого типа относятся пространственные группы кристаллов алмаза, кремния, олова, висмута, германия, антрацена, нафталина и др. Эти пространственные группы в качестве элементов симметрии содержат *существенные винтовые оси* и *плоскости скольжения* *).

Винтовые оси и плоскости скольжения представляют собой вращения и отражения, сочетающиеся с трансляциями на некоторую часть периода вдоль оси вращения и параллельно плоскости скольжения. Например, винтовая ось второго порядка представляет собой поворот на 180° и последующую трансляцию

*) Винтовые оси и плоскости скольжения называются существенными, если они являются новыми элементами симметрии решетки Браве. В простой кубической решетке имеются плоскости скольжения. Однако они не являются новыми элементами симметрии.

вдоль оси поворота на половину периода. На рис. 7 дана иллюстрация винтовой оси второго порядка (*а*) и плоскости скольжения (*б*) для разных структур.

Элементарные ячейки одноатомных кристаллов, элементы симметрии которых образуют простую пространственную группу, содержат по одному одинаковому атому. Элементарные ячейки одноатомных кристаллов, пространственная группа которых содержит винтовые оси или плоскости скольжения, содержат по два и более одинаковых атомов. Например, элементарная ячейка кристалла германия содержит четыре атома германия и его пространственная группа имеет винтовую ось четвертого порядка. Элементарные ячейки алмаза, кремния, олова, висмута содержат по два атома; элементарные ячейки молекулярных кристаллов антрацена и нафталина — по две молекулы.

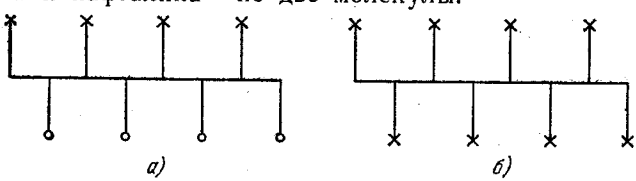


Рис. 7. Винтовая ось второго порядка (*а*) и плоскость скольжения (*б*). Крестики указывают концы стрелок, а кружки — острия.

Если точечная группа R кристалла содержит l элементов симметрии (E, R_2, R_3, ..., R_l), то каждый элемент пространственной группы G кристалла может быть представлен в виде произведения операции трансляции T_n на «*поворотные*» *элементы* $\alpha_i R_i$ ($i=2$, ..., l), где α_i являются операторами трансляции на часть периода решетки для существенных винтовых осей и плоскостей скольжения и совпадают с единичным элементом E для обычных вращений и отражений. В простых пространственных группах все α_i совпадают с E и «поворотные» элементы совпадают с элементами точечной группы R.

С помощью подгруппы трансляций можно образовать так называемую *фактор-группу* G/T пространственной группы G по подгруппе трансляций T. Фактор-группа представляет группу, единичным «элементом» которой является сама подгруппа трансляций, а остальные «элементы» образуются из произведения подгруппы трансляций (со всеми ее элементами T_n) на вращательные элементы $\alpha_i R_i$ пространственной группы. Таким образом, фактор-группа G/T образована из элементов

$$T,\ T\alpha_2 R_2,\ \ldots,\ T\alpha_l R_l.$$

Весьма существенно, что фактор-группа G/T изоморфна точечной группе R кристалла, т. е. между элементами этих групп имеется взаимно однозначное соответствие. Вследствие изоморфизма любое

представление группы R является также представлением фактор-группы G/T.

Функции $\psi^f_{k\beta}$ при $\boldsymbol{k}=0$ не изменяются под действием операторов трансляции. Действия «поворотных» элементов $\alpha_i R_i$, являющихся операциями симметрии пространственной группы кристалла, на функции $\psi^f_{0\beta}$ будут преобразовывать их в линейные комбинации функций $\psi^{f'}_{0\beta}$, относящихся к той же энергии E_β кристалла

$$\alpha_i R_i \psi^f_{0\beta} = \sum_{f'} A_{f'f}(i)\, \psi^{f'}_{0\beta}, \qquad i = 1, 2, \ldots, l.$$

Коэффициенты этих преобразований $A_{f'f}(i)$ образуют матрицы, которые будут *неприводимыми представлениями фактор-группы* G/T. Размерность этих представлений определяет кратность вырождения соответствующих энергетических состояний кристалла. Таким образом, функции стационарных состояний кристалла можно классифицировать с помощью неприводимых представлений фактор-группы G/T, или с помощью изоморфной с ней точечной группы симметрии кристалла R, характеризующей симметрию направлений.

Неприводимые представления, к которым относятся функции $\psi_{0\beta}$, характеризуют их свойства симметрии и определяют правила отбора между стационарными состояниями кристалла под влиянием внешних возбуждений. Существенно, что волновые функции $\psi_{0\beta}$, относящиеся к разным неприводимым представлениям, ортогональны между собой.

В процессах поглощения и испускания длинноволнового (по сравнению с постоянной решетки) света наибольшую роль играют только состояния с малыми векторами $\boldsymbol{k}$. Следовательно, для этих процессов самой важной частью первой зоны Бриллюэна является ее центральная область $\boldsymbol{k} \approx 0$.

В ряде явлений приходится рассматривать и состояния с $\boldsymbol{k} \neq 0$. Симметрия направлений в кристалле позволяет провести классификацию стационарных состояний и в этом случае. Рассмотрим кристаллы с простыми пространственными группами. В таких кристаллах точечная группа симметрии является подгруппой пространственной группы и все ее элементы симметрии оставляют оператор энергии кристалла неизменным.

Каждый волновой вектор $\boldsymbol{k}$ в первой зоне Бриллюэна, при действии на него всех элементов симметрии точечной группы кристалла, преобразуется в некоторое число волновых векторов, которые вместе с исходным образуют *звезду* $\boldsymbol{k}$*-представления*. Если конец вектора $\boldsymbol{k}$ не попадает в особые точки зоны Бриллюэна (оси симметрии, плоскости симметрии и граница зоны), то число векторов звезды равно числу элементов группы точечной симметрии. Такая звезда называется *невырожденной*. Если конец

вектора попадает в особую точку зоны, то два или большее число векторов звезды совпадают. В этом случае звезда называется *вырожденной*. В частности, центру зоны Бриллюэна во всех кристаллах соответствует вырожденная звезда с одним значением $\boldsymbol{k}$, равным нулю. Особая точка зоны, соответствующая ее центру, обычно обозначается буквой Г.

Для иллюстрации особых точек зоны Бриллюэна рассмотрим квадратную двумерную решетку. Ее зона Бриллюэна представляет собой квадрат, изображенный на рис. 8. Точечная группа симметрии этой зоны имеет восемь элементов симметрии: E (тождественный); C_4, C_4^2, C_4^3 — оси симметрии четвертого порядка (с поворотами на 90, 180 и 270°) и четыре плоскости зеркальной симметрии σ_x, σ_y, σ_d, $\sigma_{d'}$. Первые две, соответственно, перпендикулярны осям k_x и k_y, а две другие проходят через диагонали квадрата.

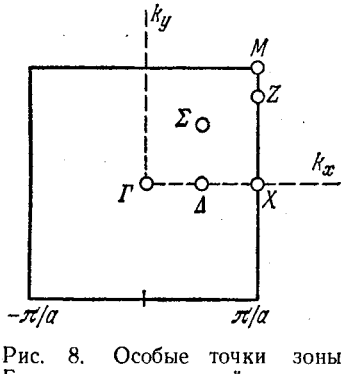


Рис. 8. Особые точки зоны Бриллюэна квадратной двумерной решетки.

Четыре волновых вектора, соответствующих вершинам квадрата, эквивалентны, так как разделены только векторами обратной решетки. Поэтому точке M, как и центру зоны Г, соответствует вырожденная звезда, состоящая из одного вектора. Точке X, лежащей на оси симметрии на границе зоны, соответствует вырожденная звезда, состоящая из двух векторов. Точкам Δ и Σ, лежащим на осях симметрии, но не совпадающим с X и M, и точкам Z, лежащим на границе зоны и не совпадающим с X и M, соответствуют вырожденные звезды, состоящие из четырех векторов. Любым другим не особым точкам этой зоны, лежащим внутри нее, соответствуют невырожденные звезды, состоящие из восьми векторов.

Если волновой вектор $\boldsymbol{k}$ относится к невырожденной звезде, то число векторов в звезде равно числу l элементов симметрии в точечной группе кристалла. Энергии состояний для всех векторов звезды, при фиксированном α, одинаковы

$$E_\alpha(\boldsymbol{k}_1) = E_\alpha(\boldsymbol{k}_2) = \ldots = E_\alpha(\boldsymbol{k}_l). \tag{5.3}$$

Им соответствуют функции

$$\psi^{(i)}_{\boldsymbol{k}_1\alpha},\quad \psi^{(i)}_{\boldsymbol{k}_2\alpha},\quad \ldots,\quad \psi^{(i)}_{\boldsymbol{k}_l\alpha}, \tag{5.4}$$

преобразующиеся друг через друга под действием операций симметрии точечной группы. Все они относятся к одному неприво-

димому представлению этой группы. В этом случае размерность представления пространственной группы в l раз больше размерности соответствующего представления точечной группы.

Если вектор $\boldsymbol{k}_1$ принадлежит вырожденной звезде с m векторами $\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2, \ldots, \boldsymbol{k}_m$, то все элементы симметрии точечной группы можно разбить на два типа: 1) элементы симметрии, не изменяющие $\boldsymbol{k}_1$ (все повороты вокруг $\boldsymbol{k}_1$ и зеркальные отражения, содержащие $\boldsymbol{k}_1$); 2) элементы симметрии, переводящие один вектор звезды в другой. Элементы симметрии первого типа образуют подгруппу полной точечной группы кристалла. Ее называют *малой точечной группой*, или *группой волнового вектора*. В этом случае волновые функции, относящиеся к одинаковым энергиям, можно классифицировать по неприводимым представлениям $(A, B, \ldots)$ группы волнового вектора $\boldsymbol{k}_1$. Каждому такому представлению будет соответствовать одна энергия и m функций, различающихся векторами $\boldsymbol{k}_l$, входящими в звезду:

$$\psi^{(i)}_{\boldsymbol{k}_1 A}, \psi^{(i)}_{\boldsymbol{k}_2 A}, \ldots, \psi^{(i)}_{\boldsymbol{k}_m A} — \text{энергия } E_A(\boldsymbol{k}_1);$$
$$\psi^{(i)}_{\boldsymbol{k}_1 B}, \psi^{(i)}_{\boldsymbol{k}_2 B}, \ldots, \psi^{(i)}_{\boldsymbol{k}_m B} — \text{энергия } E_B(\boldsymbol{k}_1);$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$

где индекс i нумерует функции, относящиеся к каждому неприводимому представлению $(A, B, \ldots)$ точечной группы волнового вектора.

Например, векторам $\boldsymbol{k}$, определяющим точки Δ зоны Бриллюэна рис. 8, соответствует звезда, состоящая из четырех векторов. Группа этих векторов, или группа точек Δ зоны, содержит два элемента симметрии E, σ_y и имеет два неприводимых одномерных представления, указанных в табл. 2. Одно из них полностью симметрично, другое — изменяет знак при операции σ_y. В этом случае одной энергии соответствует только четыре функции одного из этих представлений, например,

$$\psi_{\boldsymbol{k}_1 \Delta_1}, \quad \psi_{\boldsymbol{k}_2 \Delta_2}, \quad \psi_{\boldsymbol{k}_3 \Delta_3}, \quad \psi_{\boldsymbol{k}_4 \Delta_4}.$$

Аналогичное положение имеет место и для точек Σ и Z, неприводимые представления которых указаны в табл. 2.

Точкам X соответствует вырожденная звезда, состоящая из двух волновых векторов. Группа этих волновых векторов (группа точки X) содержит четыре элемента симметрии и четыре одномерных неприводимых представления (табл. 2). Поэтому одной энергии будет соответствовать по две функции, относящиеся к одному из четырех представлений группы точек X.

Точке Г соответствует вырожденная звезда с одним вектором $\boldsymbol{k} = 0$. В этом случае группа волнового вектора совпадает с полной точечной группой кристалла. Классификация состояний

Таблица 2

Неприводимые представления особых точек зоны Бриллюэна квадратной решетки, показанной на рис. 8

Δ	E	σ_y
Δ_1	1	1
Δ_2	1	−1

Σ	E	σ_d
Σ_1	1	1
Σ_2	1	−1

Z	E	σ_x
Z_1	1	1
Z_2	1	−1

X	E	C_4^2	σ_x	σ_y
X_1	1	1	1	1
X_2	1	1	−1	−1
X_3	1	−1	1	−1
X_4	1	−1	−1	1

Γ	M	E	C_4	C_4, C_4^3	σ_y σ_x	σ_d, σ_d
Γ_1	M_1	1	1	1	1	1
Γ_2	M_2	1	1	1	−1	−1
Γ_3	M_3	1	1	−1	1	−1
Γ_4	M_4	1	1	−1	−1	1
Γ_5	M_5	2	−2	0	0	0

производится по неприводимым представлениям этой группы. В частности, для квадратной решетки (см. рис. 8) имеется пять неприводимых представлений группы точки Г. Одно из них двумерно. Аналогичная ситуация имеет место для точки M.

Итак, неприводимые представления пространственной группы характеризуются: 1) совокупностью волновых векторов, образующих звезду; 2) неприводимыми представлениями группы волнового вектора, которые обычно называются *малыми представлениями*. Порядок представления группы равен произведению числа векторов в звезде на порядок неприводимого представления группы волнового вектора.

На границах зоны Бриллюэна энергия стационарных состояний как функция волнового вектора обладает важным свойством: значения $E_\alpha(\boldsymbol{k})$ с обеих сторон границы зоны Бриллюэна одинаковы. Другими словами, функция $E_\alpha(\boldsymbol{k})$ проходит через максимум или минимум, когда она пересекает границу зоны.

В кристаллах, пространственные группы которых содержат существенные винтовые оси или плоскости скольжения (или то и другое вместе), некоторым точкам, или линиям (иногда и граням), на поверхности зоны Бриллюэна соответствуют только двумерные неприводимые представления. В этих местах поверхности зоны должно наблюдаться *слияние полос*, т. е. энергии $E_\alpha(\boldsymbol{k})$, соответствующие разным функциям $\psi_{k\alpha}$ при векторах $\boldsymbol{k}$, попадающих в такие особые места зоны, становятся равными. Например, в двумерной структуре, изображенной на рис. 9, *а*, имеется плоскость скольжения, перпендикулярная оси y. Наличие

этой плоскости скольжения приводит к слиянию полос на всей стороне $k_x = \pi/a$ зоны Бриллюэна, изображенной на рис. 9, *б*.

Доказательство этого утверждения базируется на симметрии оператора Гамильтона кристалла по отношению к инверсии времени. *Инверсией* (или *обращением*) *времени* называется преобразование знака времени, т. е. замена t на $-t$. Оператор Гамильтона кристалла, не находящегося во внешнем магнитном поле, инвариантен не только по отношению к преобразованиям пространственной группы, но и по отношению к инверсии времени.

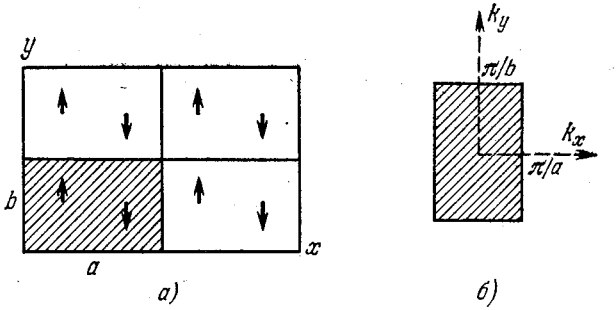


Рис. 9. Двумерная структура с плоскостью скольжения, перпендикулярной оси y, (*а*) и зона Бриллюэна (*б*).

При инверсии времени волновой вектор $\boldsymbol{k}$ переходит в вектор $-\boldsymbol{k}$. Поэтому следствием инвариантности оператора Гамильтона относительно инверсии времени будет равенство энергий возбуждений, не зависящих от спина

$$E_\alpha(\boldsymbol{k}) = E_\alpha(-\boldsymbol{k}). \tag{5.5}$$

Другими словами, энергетическая зона таких возбуждений в $\boldsymbol{k}$-пространстве обязательно обладает центром инверсии. Равенство (5.5) должно выполняться и в кристаллах, пространственная группа симметрии которых не содержит элемента пространственной инверсии.

Если возбуждение зависит от спина, например одноэлектронные возбуждения в кристалле, то при инверсии времени происходит преобразование $\boldsymbol{k}$ в $-\boldsymbol{k}$ при одновременном переворачивании спина электрона. В этом случае вместо (5.5) должно выполняться равенство

$$E_{\alpha\uparrow}(\boldsymbol{k}) = E_{\alpha\downarrow}(-\boldsymbol{k}), \tag{5.6}$$

где стрелкой около индекса α указано символически спиновое состояние.

В оптически активных кристаллах (т. е. вращающих плоскость поляризации света) частоты $\omega_1^{\perp}(\boldsymbol{k})$ и $\omega_2^{\perp}(\boldsymbol{k})$ поперечных электро-

магнитных волн, распространяющихся вдоль оптической оси кристалла и поляризованных по правому и левому кругу, связаны соотношением

$$\omega_1^{\perp}(\boldsymbol{k}) = \omega_2^{\perp}(-\boldsymbol{k}),$$

так как при операции обращения времени знак круговой поляризации меняется. Для продольных волн естественно выполняется условие $\omega''(\boldsymbol{k}) = \omega''(-\boldsymbol{k})$.

Симметрия оператора Гамильтона по отношению к инверсии времени может привести к дополнительному вырождению энергетических зон кристалла. Исследование этого вопроса впервые было проведено Вигнером в 1932 г. (см. [3, 4]).

В следующих главах мы рассмотрим более детально свойства возбужденных состояний разного типа и их проявление в некоторых явлениях.

ГЛАВА II

ФОНОНЫ В КОВАЛЕНТНЫХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

По характеру сил, связывающих между собой атомы (ионы), твердые тела подразделяются на *молекулярные, ковалентные, ионные* и *металлические* кристаллы. Четкой границы между ними нет. Однако такое разделение удобно, так как оно отражает преимущественный тип сил, действующих между основными структурными единицами.

В ковалентных и молекулярных кристаллах основными структурными единицами являются нейтральные объекты — атомы и молекулы, между которыми действуют силы малого радиуса — ковалентные или Ван-дер-Ваальса. При ковалентных силах энергия взаимодействия убывает с расстоянием экспоненциально. При силах Ван-дер-Ваальса — обратно пропорционально шестой степени расстояния.

В ионных кристаллах большую роль играют дальнодействующие кулоновские взаимодействия между ионами, образующими кристалл. Движение электрически заряженных ионов в таких кристаллах сопровождается появлением внутри кристалла электромагнитного поля. Поэтому теория колебательного движения ионов в ионных кристаллах (см. гл. III) более сложна, чем теория движения атомов в ковалентных и молекулярных кристаллах.

В этой главе мы рассмотрим движение атомов в ковалентных и молекулярных кристаллах. К таким кристаллам относятся многие диэлектрики — алмаз, твердые инертные газы (Ar, Kr, He, ...), кристаллы многих органических веществ (CH_4, C_6H_6, $C_{10}H_8$, ...), полупроводники (Ge, Si, GaAs, GaSb и другие).

§ 6. Фононы в одномерном кристалле с одним атомом в элементарной ячейке

Рассмотрим вначале для простоты одномерный кристалл, состоящий из одинаковых атомов массы m, равновесные положения которых определяются вектором решетки

$$\boldsymbol{n} = n\boldsymbol{a}, \qquad n = 1, 2, \ldots, N. \tag{6.1}$$

Предположим, что поперечные и продольные смещения атомов независимы. Пусть ξ_n — одно из таких смещений для атома, занимающего узел $\boldsymbol{n}$. В потенциальной энергии U смещений нейтральных атомов из положений равновесия можно учитывать только взаимодействия соседних атомов (более общий случай смотри ниже), тогда

$$U = \frac{1}{2}\gamma \sum_n (\xi_n - \xi_{n-a})^2. \tag{6.2}$$

Кинетическая энергия выражается через скорости смещений $\dot{\xi}_n$ с помощью функции

$$K = \frac{1}{2} m \sum_n \dot{\xi}_n^2. \tag{6.3}$$

Введем циклические условия

$$\xi_n = \xi_{n+Na}. \tag{6.4}$$

Одномерной решетке (6.1) соответствует зона Бриллюэна в $\boldsymbol{k}$-пространстве с границами

$$-\pi \leqslant \boldsymbol{ka} < \pi.$$

Внутри этой зоны располагаются N неэквивалентных волновых векторов

$$\boldsymbol{k} = \frac{2\pi\mu}{Na^2}\boldsymbol{a}, \qquad \mu = 0, \pm 1, \ldots, \frac{N}{2}. \tag{6.5}$$

От смещений отдельных атомов ξ_n удобно перейти к новым обобщенным координатам A_k, которые характеризуют коллективные движения атомов, соответствующие определенным значениям $\boldsymbol{k}$. Для этого введем преобразование

$$\xi_n = N^{-1/2} \sum_k A_k \exp(i\boldsymbol{kn}). \tag{6.6}$$

Новые переменные должны удовлетворять условию

$$A_k = A^*_{-k}, \tag{6.7}$$

чтобы ξ_n оставалось вещественным. Суммирование в (6.6) проводится по всем значениям волновых векторов (6.5).

Используя (6.1) и (6.5), можно доказать два весьма важных равенства

$$\frac{1}{N}\sum_n \exp[i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\boldsymbol{n}] = \delta_{kk'}, \qquad \frac{1}{N}\sum_k \exp[i(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{n}')\boldsymbol{k}] = \delta_{nn'}. \tag{6.8}$$

С помощью (6.8) находим обратное к (6.6) преобразование

$$A_k = N^{-1/2} \sum_n \xi_n \exp(-i\boldsymbol{kn}). \tag{6.8а}$$

В результате преобразования (6.6) потенциальная и кинетическая энергии кристалла выражаются через новые коллективные координаты и их временные производные

$$U=\frac{1}{2}m\sum_{\boldsymbol{k}}\Omega^2(\boldsymbol{k})\,A_{\boldsymbol{k}}A_{-\boldsymbol{k}},\qquad K=\frac{1}{2}m\sum_{\boldsymbol{k}}\dot{A}_{\boldsymbol{k}}\dot{A}_{-\boldsymbol{k}},\tag{6.9}$$

где

$$m\Omega^2(\boldsymbol{k})=m\Omega^2(-\boldsymbol{k})=4\gamma\sin^2\frac{\boldsymbol{ka}}{2}.\tag{6.10}$$

Классическая функция Лагранжа принимает вид

$$L\equiv K-U=\frac{1}{2}m\sum_{\boldsymbol{k}}[\dot{A}_{\boldsymbol{k}}\dot{A}_{-\boldsymbol{k}}-\Omega^2(\boldsymbol{k})\,A_{\boldsymbol{k}}A_{-\boldsymbol{k}}].\tag{6.11}$$

Из (6.11) следует, что обобщенные импульсы, соответствующие обобщенным координатам $A_{\boldsymbol{k}}$, равны

$$P_{\boldsymbol{k}}=\frac{\partial L}{\partial\dot{A}_{\boldsymbol{k}}}=m\dot{A}_{-\boldsymbol{k}}.\tag{6.12}$$

Если ввести импульс $p_n=m\dot{\xi}_n$, сопряженный смещению ξ_n, то учитывая (6.8а), можно преобразовать (6.12) к виду

$$P_{\boldsymbol{k}}=N^{-1/2}\sum_n p_n\exp(i\boldsymbol{kn}).\tag{6.13}$$

С помощью (6.9) и (6.12) определяется классическая энергия E как функция обобщенных координат $A_{\boldsymbol{k}}$ и импульсов $P_{\boldsymbol{k}}$:

$$E=K+U=\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{k}}\left[\frac{1}{m}P_{\boldsymbol{k}}P_{-\boldsymbol{k}}+m\Omega^2(\boldsymbol{k})\,A_{\boldsymbol{k}}A_{-\boldsymbol{k}}\right].\tag{6.14}$$

Переход к квантовой механике сводится к замене во всех предыдущих выражениях ξ_n и p_n операторами, удовлетворяющими перестановочным соотношениям

$$[\hat{\xi}_n,\ \hat{p}_{n'}]=i\hbar\delta_{n,\,n'}.\tag{6.15}$$

При такой замене обобщенные координаты (6.8) и импульсы (6.13) согласно (6.15) удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[\hat{A}_{\boldsymbol{k}},\ \hat{P}_{\boldsymbol{k}'}]=i\hbar\delta_{\boldsymbol{k};\,\boldsymbol{k}'}.\tag{6.16}$$

Энергия (6.14) преобразуется в оператор энергии

$$H=\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{k}}\left\{\frac{1}{m}\hat{P}_{\boldsymbol{k}}\hat{P}_{-\boldsymbol{k}}+m\Omega^2(\boldsymbol{k})\,\hat{A}_{\boldsymbol{k}}\hat{A}_{-\boldsymbol{k}}\right\}.\tag{6.17}$$

От операторов $\hat{P}_{\boldsymbol{k}}$ и $\hat{A}_{\boldsymbol{k}}$ можно перейти к новым операторам $b_{\boldsymbol{k}}$,

b^+_{-k} с помощью соотношений

$$\hat{A}_k = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\Omega(k)}}(b_k + b^+_{-k}), \qquad \hat{P}_k = i\sqrt{\frac{m\hbar\Omega(k)}{2}}(b^+_k - b_{-k}). \quad (6.18)$$

Новые операторы b_k, b^+_{-k} должны удовлетворять перестановочным соотношениям

$$[b_k,\ b^+_{k'}] = \delta_{k,k'}, \qquad [b_k,\ b_{k'}] = 0, \quad (6.19)$$

чтобы выполнялись соотношения (6.16). Операторы, удовлетворяющие (6.19), называются *операторами Бозе*.

Подставив (6.18) в (6.17), мы выразим оператор энергии через новые операторы

$$H = \frac{\hbar}{2}\sum_k \Omega(k)\,[b^+_k b_k + b_k b^+_k]. \quad (6.20)$$

Проведя соответствующее преобразование в (6.6), находим оператор смещения n-го атома из положения равновесия

$$\hat{\xi}_n = \sum_k \sqrt{\frac{\hbar}{2mN\Omega(k)}}\exp(i\boldsymbol{kn})(b_k + b^+_{-k}). \quad (6.21)$$

Перейдем к выяснению физического смысла новых операторов b_k и b^+_k. Эти операторы действуют в пространстве функций (см. [5])

$$|\ldots, \nu_k, \ldots\rangle,$$

зависящих от чисел заполнения ν_k ($= 0, 1, 2, \ldots$) состояний, характеризуемых волновыми векторами. Пусть

$$|\nu_k\rangle \equiv |0, 0, \ldots, \nu_k, \ldots, 0\rangle;$$

тогда для выполнения перестановочных соотношений (6.19) следует определить действие операторов b_k, b^+_k на функции $|\nu_k\rangle$ следующими правилами:

$$b^+_k|\nu_k\rangle = \sqrt{\nu_k+1}\,|\nu_k+1\rangle, \qquad b_k|\nu_k\rangle = \sqrt{\nu_k}\,|\nu_k-1\rangle. \quad (6.22)$$

Будем предполагать, что функции $|\nu_k\rangle$ нормированы условием

$$\langle\nu_k|\nu_{k'}\rangle = \delta_{k,k'}. \quad (6.23)$$

Из (6.22) следует, что оператор b^+_k увеличивает, а оператор b_k уменьшает число ν_k на единицу в состоянии, определяемом функцией $|\nu_k\rangle$. Используя (6.22), легко убедиться в справедливости равенств

$$b^+_k b_k|\nu_k\rangle = \nu_k|\nu_k\rangle, \qquad b_k b^+_k|\nu_k\rangle = (\nu_k+1)|\nu_k\rangle. \quad (6.24)$$

Из (6.24) следует, что функции $|\nu_k\rangle$ являются собственными функциями оператора $b^+_k b_k$, соответствующими собственным значениям ν_k.

С помощью перестановочных соотношений (6.19) оператор энергии (6.20) преобразуется к виду

$$H = \sum_{\boldsymbol{k}} \hbar\Omega(\boldsymbol{k})\,(b_{\boldsymbol{k}}^{+} b_{\boldsymbol{k}} + {}^1/_2). \tag{6.25}$$

Оновное состояние кристалла описывается функцией $|0\rangle$. В этом состоянии энергия

$$E_0 = \langle 0|H|0\rangle = \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{k}} \hbar\Omega(\boldsymbol{k}) \tag{6.26}$$

имеет наименьшее значение.

В гайзенберговском представлении [5] изменение операторов $b_{\boldsymbol{k}}$ с течением времени определяется уравнениями

$$i\hbar \dot{b}_{\boldsymbol{k}}(t) = [b_{\boldsymbol{k}}(t),\ H], \qquad b_{\boldsymbol{k}}(0) = b_{\boldsymbol{k}}.$$

Подставив значение (6.25) и использовав перестановочные соотношения (6.19), находим

$$b_{\boldsymbol{k}}(t) = b_{\boldsymbol{k}} \exp(-i\Omega(\boldsymbol{k})\, t).$$

Энергия кристалла в состоянии $|\nu_{\boldsymbol{k}}\rangle$ определяется согласно (6.24) и (6.25) выражением

$$E_{\nu_{\boldsymbol{k}}} = \langle \nu_{\boldsymbol{k}}|H|\nu_{\boldsymbol{k}}\rangle = E_0 + \nu_{\boldsymbol{k}}\hbar\Omega(\boldsymbol{k}). \tag{6.27}$$

С помощью оператора (6.21) найдем, что в том же состоянии среднее значение смещения $\boldsymbol{n}$-го атома $\langle \nu_{\boldsymbol{k}}|\hat{\xi}_{\boldsymbol{n}}|\nu_{\boldsymbol{k}}\rangle$ равно нулю, а среднее значение квадрата смещения не зависит от номера атома

$$\langle \nu_{\boldsymbol{k}}|\hat{\xi}_{\boldsymbol{n}}^{\alpha}|\nu_{\boldsymbol{k}}\rangle = \frac{\hbar\nu_{\boldsymbol{k}}}{mN\Omega(\boldsymbol{k})} + \sum_{\boldsymbol{k}'(\neq 0)} \hbar\,[2mN\Omega(\boldsymbol{k}')]^{-1}. \tag{6.28}$$

Второе слагаемое в (6.28) характеризует вклад «нулевых колебаний» (когда все $\nu_{\boldsymbol{k}} = 0$).

Значению $\boldsymbol{k} = 0$ соответствует смещение кристалла как целого. При этом $\Omega(0) = 0$. Таким образом, при $\boldsymbol{k} = 0$ колебания атомов отсутствуют и это значение надо исключить из суммы (6.28). В эту сумму входят только такие $\boldsymbol{k}$, абсолютная величина которых равна или больше $2\pi/Na$, при этом $\Omega \geqslant \frac{2\pi}{N}\sqrt{\frac{\gamma}{m}}$.

Итак, стационарные возбужденные состояния кристалла распределены по всему кристаллу и характеризуются волновым вектором $\boldsymbol{k}$ (следовательно, квазиимпульсом $\hbar\boldsymbol{k}$ и энергией $\hbar\Omega(\boldsymbol{k})$). Эти возбужденные состояния называются *фононами*. Согласно (6.10) состояния с волновыми векторами $\boldsymbol{k}$ и $-\boldsymbol{k}$ имеют одинаковую энергию.

Числа $\nu_{\boldsymbol{k}}$ в функциях $|\nu_{\boldsymbol{k}}\rangle$ указывают, сколько фононов имеется в данном состоянии. Функция $|\nu_{\boldsymbol{k}}\rangle$ состояния с $\nu_{\boldsymbol{k}}$ фононами

может быть получена путем последовательного применения оператора b_k^+ к функции нулевого состояния $|0\rangle$:

$$|\nu_k\rangle = (\nu_k!)^{-1/2} (b_k^+)^{\nu_k} |0\rangle.$$

На рис. 10 изображена частота фононов

$$\Omega(\boldsymbol{k}) = \Omega(-\boldsymbol{k}) = 2\sqrt{\frac{\gamma}{m}} \left|\sin\frac{(\boldsymbol{ka})}{2}\right|. \qquad (6.29)$$

Зная частоту фононов как функцию $\boldsymbol{k}$, можно вычислить фазовую V_f и групповую V_g скорости соответствующих элементарных возбуждений

$$V_f = \frac{\Omega(\boldsymbol{k})}{k} = \frac{2}{k}\sqrt{\frac{\gamma}{m}} \left|\sin\frac{(\boldsymbol{ka})}{2}\right|, \quad V_g = \frac{d\Omega(k)}{dk} = a\sqrt{\frac{\gamma}{m}} \left|\cos\frac{(\boldsymbol{ka})}{2}\right|. \qquad (6.30)$$

Длинноволновые возбуждения, $ka = \frac{2\pi a}{\lambda} \ll 1$, согласно (6.29) и (6.30) характеризуются величинами

$$\Omega(\boldsymbol{k}) = ka\sqrt{\frac{\gamma}{m}} = kV_f, \qquad V_f = V_g = a\sqrt{\frac{\gamma}{m}}. \qquad (6.30а)$$

Длинноволновые возбуждения можно рассматривать как упругие волны в среде. Скорость упругих волн (скорость звука) определяется в механике выражением $V_{ac} = \sqrt{E/\rho}$, где E — модуль Юнга, ρ — плотность. В нашем случае $\rho = m/a$, и модуль Юнга, определяющий отношение силы $\gamma(\xi_n - \xi_{n-1})$ к вызванной ею относительной деформации $(\xi_n - \xi_{n-1})/a$, равен $E = \gamma a$. Таким образом, $V_{ac} = \sqrt{\frac{\gamma}{m}}\, a$. Следовательно, рассмотренные нами элементарные возбуждения в пределе $ka \ll 1$ совпадают с акустическими волнами в упругой среде. Поэтому эти возбуждения называются *акустическими фононами*.

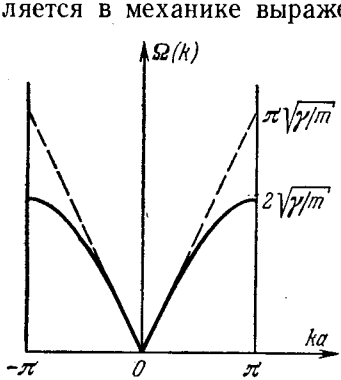


Рис. 10. Дисперсия акустических фононов.

Когда волновой вектор приближается к границе зоны Бриллюэна ($ka \to \pi$, или $\lambda \to 2a$), фазовая скорость $V_f \to \frac{2a}{\pi}\sqrt{\frac{\gamma}{m}}$, а групповая скорость стремится к нулю.

Если желают отказаться от приближения ближайших соседей, то в гармоническом приближении вместо (6.2) потенциальная

энергия будет определяться выражением

$$U = \frac{1}{2} \sum_{n,\, l}{}' \gamma_l (\xi_n - \xi_{n-l})^2. \tag{6.31}$$

В этом случае, переходя к обобщенным координатам, мы снова получим выражение (6.9), только квадрат частоты будет определяться формулой

$$m\Omega^2(\boldsymbol{k}) = 4 \sum_l \gamma_l \sin^2 \frac{(\boldsymbol{kl})}{2}, \qquad \boldsymbol{l} = l\boldsymbol{a};\ l = 1, \ldots, N. \tag{6.32}$$

В сумме (6.32) достаточно учесть несколько первых слагаемых. Например, при ван-дер-ваальсовом взаимодействии между атомами $\gamma_l = \gamma_1 a^6 |\boldsymbol{l}|^{-6}$. Потому уже при $l = 2a$ вклад в сумму (6.32) составляет 0,016 части вклада от первого слагаемого.

Исследуем, как изменяются полученные выше результаты, если циклические граничные условия (6.4) заменить условием жесткого закрепления краевых атомов. Чтобы не изменить число степеней свободы кристалла, предположим, что он содержит $N+2$ атомов, положение которых определяется вектором решетки

$$\boldsymbol{n} = n\boldsymbol{a},\ n = 0,\ 1,\ \ldots,\ N+1. \tag{6.33}$$

Граничные условия, кинетическую и потенциальную энергии запишем в виде

$$\xi_0 = \xi_{(N+1)a} = 0, \tag{6.34}$$

$$K = \frac{m}{2} \sum_n \dot{\xi}_n^2, \qquad U = \frac{\gamma}{2} \sum_n (\xi_n - \xi_{n-a})^2 = \gamma \sum_n (\xi_n^2 - \xi_n \xi_{n-a}). \tag{6.35}$$

От переменных ξ_n переходим к обобщенным координатам A_k с помощью канонического преобразования

$$\xi_n = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_l A_l \sin(\boldsymbol{ln}), \tag{6.36}$$

где вектор $\boldsymbol{l}$ имеет следующие N значений:

$$\boldsymbol{l} = \frac{\pi\mu\boldsymbol{a}}{(N+1)\,a^2}, \qquad \mu = 1, \ldots, N. \tag{6.37}$$

Матричные элементы $\sin(\boldsymbol{ln})$ матрицы преобразования (6.36) удовлетворяют условию унитарности

$$\frac{2}{N+1} \sum_n \sin(\boldsymbol{nl}) \cdot \sin(\boldsymbol{nl}') = \delta_{ll'}. \tag{6.38}$$

Используя (6.38), можно получить преобразование, обратное (6.36):

$$A_l = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_n \xi_n \sin(\boldsymbol{nl}). \tag{6.39}$$

В результате преобразования (6.36) кинетическая и потенциальная энергии в новых переменных принимают вид

$$K=\frac{1}{2}m\sum_l \dot{A}_l^2, \qquad U=\frac{1}{2}\sum_l \Omega^2(l)\,A_l^2, \tag{6.40}$$

где

$$\Omega^2(l)=\frac{4\gamma}{m}\sin^2\frac{al}{2}. \tag{6.41}$$

Если в (6.41) подставить явное выражение (6.37), то

$$\Omega^2(\mu)=\frac{4\gamma}{m}\sin^2\frac{\pi\mu}{N+1}, \qquad \mu=1,\ 2,\ \ldots,\ N.$$

Эти частоты двукратно вырождены, так как $\Omega^2(\mu)=\Omega^2(N+1-\mu)$. Сравнивая (6.41) с (6.10), мы убедимся, что они совпадают при $N\gg 1$.

Обобщенной координате A_l соответствует обобщенный импульс $P_l=\partial K/\partial\dot{A}_l=m\dot{A}_l$. Следовательно, классическая функция Гамильтона равна

$$E=\frac{1}{2}\sum_l\left[\frac{1}{m}P_l^2+m\Omega^2(l)\,A_l^2\right]. \tag{6.42}$$

Переход к квантовому оператору Гамильтона осуществляется преобразованием

$$A_l\to\hat{A}_l=\sqrt{\frac{\hbar}{2m\Omega(l)}}\,(b_l+b_l^\dagger),$$
$$P_l\to\hat{P}_l=-i\sqrt{\frac{1}{2}\hbar m\Omega(l)}\,(b_l-b_l^\dagger), \tag{6.43}$$

в которое входят операторы рождения $b_l^\dagger$ и уничтожения b_l фононов l-типа.

После замены (6.43) в (6.36) и (6.42) находим оператор смещения атомов из положений равновесия

$$\hat{\xi}_n=\frac{1}{\sqrt{N+1}}\sum_l\sqrt{\frac{\hbar}{m\Omega(l)}}\,(b_l+b_l^\dagger)\sin(nl) \tag{6.44}$$

и оператор энергии

$$H=\sum_l\hbar\Omega(l)\,[b_l^\dagger b_l+{}^1/_2]. \tag{6.45}$$

Состоянию с ν_l фононами соответствует волновая функция $|\nu_l\rangle$ и энергия

$$E=E_0+\nu_l\hbar\Omega(l), \qquad E_0=\frac{1}{2}\sum_l\hbar\Omega(l).$$

В этом состоянии квадрат смещения n-го атома из положения равновесия

$$\langle \nu_l | \hat{\xi}_n^2 | \nu_l \rangle = \frac{2\hbar}{m(N+1)} \left[\frac{\nu_l}{\Omega(l)} \sin^2(nl) + \frac{1}{2} \sum_{l'} \frac{\sin^2(nl')}{\Omega(l')} \right].$$

Возбужденные состояния $|\nu_l\rangle$ представляют собой стоячие волны в кристалле. При фиксированном μ (1, 2, ..., N), определяющем вектор l, эти волны имеют $\mu - 1$ узлов.

Каждое из слагаемых (6.36), соответствующее определенному значению l, не является собственной функцией оператора трансляции, а является суперпозицией двух состояний с квазиимпульсами $\hbar l$ и $-\hbar l$.

§ 7. Фононы в одномерном кристалле с двумя атомами в элементарной ячейке

Предположим, что в одномерной решетке в каждой элементарной ячейке имеется два нейтральных атома с массами m_1 и m_2 (рис. 11). Положение элементарных ячеек определяется вектором решетки $n = na$. Смещения атомов из равновесных положений 0 и $a/2$ в элементарной ячейке с вектором n обозначим

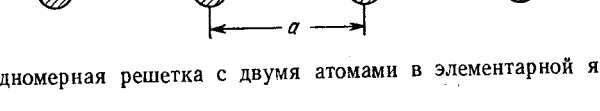


Рис. 11. Одномерная решетка с двумя атомами в элементарной ячейке.

буквами $\xi_{n,1}$ и $\xi_{n,2}$. Кинетическая энергия отклонений атомов из равновесных положений имеет простой вид

$$K = \frac{1}{2} \sum_{n,\alpha} m_\alpha \dot{\xi}_{n,\alpha}^2, \qquad \alpha = 1, 2. \tag{7.1}$$

В гармоническом приближении при учете взаимодействия только соседних атомов потенциальная энергия выражается квадратичной формулой

$$U = \frac{\gamma}{2} \sum_n [2(\xi_{n,1} - \xi_{n,2})^2 + (\xi_{n,1} - \xi_{n-a,2})^2 + (\xi_{n,2} - \xi_{n+a,1})^2], \tag{7.2}$$

где γ — коэффициент, характеризующий силы взаимодействия. В качестве граничных условий принимаем равенства

$$\xi_{n,\alpha} = \xi_{n+Na,\alpha}, \qquad \alpha = 1, 2, \tag{7.3}$$

где N — число элементарных ячеек в кристалле.

От смещений $\xi_{n,\alpha}$ удобно перейти к коллективным обобщенным координатам $e_\alpha(\boldsymbol{k})A_{\boldsymbol{k}}$ с помощью соотношений

$$\xi_{n,\alpha} = (m_\alpha N)^{-1/2} \sum_{\boldsymbol{k}} e_\alpha(\boldsymbol{k})\, A_{\boldsymbol{k}} \exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{n}), \tag{7.4}$$

где $e_\alpha(\boldsymbol{k}) = e_\alpha(-\boldsymbol{k})$ — вещественные постоянные функции, которые будут определены ниже; $\boldsymbol{k}$ — приведенный волновой вектор, принимающий N значений (6.5) в первой зоне Бриллюэна. Из условия вещественности $\xi_{n,\alpha}$ следует, что зависящие от времени обобщенные координаты должны удовлетворять условиям

$$A_{\boldsymbol{k}} = A^*_{-\boldsymbol{k}}. \tag{7.5}$$

Подставив (7.4) в (7.1) и (7.2), преобразуем их при учете (6.8) и (7.5) к виду

$$K = \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{k},\alpha} e_\alpha(\boldsymbol{k})\, e_\alpha(\boldsymbol{k})\, \dot{A}_{\boldsymbol{k}} \dot{A}_{-\boldsymbol{k}}, \tag{7.6}$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{k},\alpha,\beta} D_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k})\, e_\alpha(\boldsymbol{k})\, e_\beta(\boldsymbol{k})\, A_{\boldsymbol{k}} A_{-\boldsymbol{k}}, \tag{7.7}$$

где

$$\begin{gathered} D_{11}(\boldsymbol{k}) = 4\gamma/m_1, \qquad D_{22}(\boldsymbol{k}) = 4\gamma/m_2, \\ D_{12}(\boldsymbol{k}) = D^*_{21}(-\boldsymbol{k}) = D^*_{21}(\boldsymbol{k}) = -\frac{2\gamma}{\sqrt{m_1 m_2}} (1 + \exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{a})) \end{gathered} \tag{7.8}$$

— матричные элементы силовой матрицы $D_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k})$.

Используя выражения (7.6) и (7.7), можно составить функцию Лагранжа $L = K - U$. Тогда уравнения Лагранжа

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\right) - \frac{\partial L}{\partial q} = 0, \qquad q \equiv e_\alpha A^*_{\boldsymbol{k}},$$

примут вид

$$e_\alpha(\boldsymbol{k})\ddot{A}_{\boldsymbol{k}} + \sum_\beta D_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k})\, e_\beta(\boldsymbol{k})\, A_{\boldsymbol{k}} = 0.$$

Эта система дифференциальных уравнений с помощью подстановки

$$\ddot{A}_{\boldsymbol{k}} = -\Omega^2(\boldsymbol{k})\, A_{\boldsymbol{k}} \tag{7.9}$$

преобразуется в систему линейных однородных алгебраических уравнений относительно неизвестных функций $e_\alpha(\boldsymbol{k})$:

$$\Omega^2(\boldsymbol{k})\, e_\alpha(\boldsymbol{k}) - \sum_\beta D_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k})\, e_\beta(\boldsymbol{k}) = 0. \tag{7.10}$$

Условие разрешимости системы уравнений (7.10) сводится к равенству нулю определителя

$$|D_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k}) - \Omega^2(\boldsymbol{k})\, \delta_{\alpha,\beta}| = 0.$$

Используя явные выражения (7.8) для $D_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k})$, находим для каждого значения $\boldsymbol{k}$ два решения

$$\Omega_s^2(\boldsymbol{k}) = 2\gamma\left[\frac{1}{\mu} + (-1)^s\sqrt{\frac{1}{\mu^2} - \frac{4}{m_1 m_2}\sin^2\frac{\boldsymbol{ka}}{2}}\right], \qquad (7.11)$$

где $s = 1, 2$; $\mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$ — приведенная масса двух атомов.

Две функции $\Omega_s(\boldsymbol{k})$ определяют частоту двух ветвей колебаний. При значениях $\boldsymbol{ka} \ll 1$ эти функции имеют вид

$$\Omega_1(\boldsymbol{k}) = \sqrt{\frac{4\gamma}{m_1+m_2}}\left|\sin\frac{\boldsymbol{ka}}{2}\right| \approx \frac{\boldsymbol{ka}}{2}\sqrt{\frac{4\gamma}{m_1+m_2}},$$
$$\Omega_2(\boldsymbol{k}) = 2\sqrt{\frac{\gamma}{\mu}}\left[1 - \frac{2\mu}{m_1+m_2}\sin^2\frac{\boldsymbol{ka}}{2}\right] \approx 2\sqrt{\frac{\gamma}{\mu}}. \qquad (7.12)$$

Функция $\Omega_1(\boldsymbol{k})$ (7.12) совпадает с функцией, характеризующей частоты акустических волн в одномерной решетке с одним атомом в элементарной ячейке, если его масса равна сумме масс m_1 и m_2. Поэтому $\Omega_1(\boldsymbol{k})$ называют *акустической ветвью*. Функция $\Omega_2(\boldsymbol{k})$ характеризует колебания, частоты которых не стремятся к нулю при приближении $\boldsymbol{k}$ к центру зоны Бриллюэна. Они определяют *оптическую ветвь колебаний*.

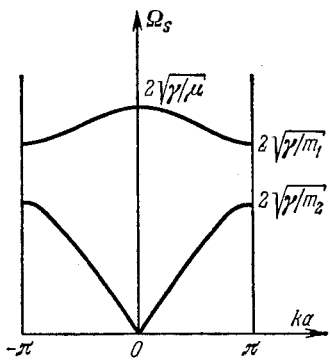


Рис. 12. Дисперсия акустической и оптической ветвей колебаний.

Если $m_1 \leqslant m_2$, то при приближении $\boldsymbol{k}$ к границе зоны Бриллюэна (π/a) функции (7.12) достигают предельных значений

$$\Omega_1\left(\frac{\pi}{a}\right) = 2\sqrt{\frac{\gamma}{m_2}}, \quad \Omega_2\left(\frac{\pi}{a}\right) = 2\sqrt{\frac{\gamma}{m_1}}. \qquad (7.13)$$

Характер общей зависимости Ω_s от $\boldsymbol{ka}$ изображен на рис. 12.

Используя (7.9) и подставив частоты Ω_s в уравнение (7.10), получим уравнение

$$\Omega_s^2(\boldsymbol{k})\, e_{\alpha s}(\boldsymbol{k}) - \sum_\beta D_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k})\, e_{\beta s}(\boldsymbol{k}) = 0, \qquad (7.14)$$

определяющее функции $e_{\alpha s}$. Решения, соответствующие разным s, ортогональны между собой. Поскольку они определены уравнением (7.14) только с точностью до постоянной, то их можно нормировать условием

$$\sum_\alpha e_{\alpha s}(\boldsymbol{k})\, e_{\alpha s'}(\boldsymbol{k}) = \delta_{s,\,s'}. \qquad (7.15)$$

Подставив значения (7.8) в (7.14), находим при $ka \ll 1$ отношение

$$\frac{e_{1s}(k)}{e_{2s}(k)} = \frac{4\gamma}{\sqrt{m_1 m_2}\left[\frac{4\gamma}{m_1} - \Omega_s^2(k)\right]}. \tag{7.16}$$

Отношение амплитуд смещений атомов согласно (7.4) определяется равенством

$$\left(\frac{\xi_{n1}}{\xi_{n2}}\right)_s = \frac{e_{1s}(k)\sqrt{m_1}}{e_{2s}(k)\sqrt{m_2}}.$$

Таким образом, в акустической ветви колебаний $(\xi_{n1}/\xi_{n2})_{ac} \approx 1$, т. е. атомы в одной элементарной ячейке колеблются в одинаковом направлении, в оптической ветви они совершают колебания в противоположных направлениях с амплитудами, обратно пропорциональными их массам, так как $(\xi_{n1}/\xi_{n2})_0 = -m_2/m_1$. В ионных кристаллах в элементарную ячейку входят ионы с противоположными зарядами. Поэтому оптические колебания связаны с большим изменением электрического дипольного момента ячейки. Они определяют оптическое поведение кристалла в этой области частот. Последнее обстоятельство и оправдывает название этой ветви колебаний.

В соответствии с двумя решениями (7.14) кинетическую и потенциальную энергии можно записать в виде

$$K = \frac{1}{2}\sum_{k,\,\alpha,\,s,\,s'} e_{\alpha s}(k)\, e_{\alpha s'}(k)\, \dot{A}_{ks}\dot{A}_{-k,\,s'},$$

$$U = \frac{1}{2}\sum_{k,\,\alpha,\,s,\,s'} D_{\alpha\beta}(k)\, e_{\alpha s}(k)\, e_{\beta s'}(k)\, A_{ks}A_{-k,\,s'}.$$

С учетом (7.15) и (7.14) эти выражения преобразуются к виду

$$K = \frac{1}{2}\sum_{k,\,s} \dot{A}_{ks}\dot{A}_{-k,\,s}, \qquad U = \frac{1}{2}\sum_{k,\,s} \Omega_s^2(k)\, A_{ks}A_{-k,\,s}. \tag{7.17}$$

Обобщенной координате A_{ks} соответствует обобщенный импульс

$$P_{ks} = \frac{\partial K}{\partial \dot{A}_{ks}} = \dot{A}_{-k,\,s}.$$

Следовательно, классическая функция Гамильтона

$$E = \frac{1}{2}\sum_{k,\,s} [P_{ks}P_{-k,\,s} + \Omega_s^2(k)\, A_{ks}A_{-k,\,s}]. \tag{7.18}$$

Переход к квантовому оператору Гамильтона осуществляется заменой сопряженных обобщенных координат и импульсов

операторами

$$A_{ks} \to \hat{A}_{ks} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\Omega_s(\boldsymbol{k})}}\,(b_{ks} + b^+_{-k,\,s}),$$
$$P_{ks} \to \hat{P}_{ks} = i\sqrt{\hbar\Omega_s(\boldsymbol{k})/2}\,(b^+_{ks'} - b_{-k,\,s}), \tag{7.19}$$

где операторы обобщенных координат и импульсов удовлетворяют перестановочному соотношению $[\hat{A}_{ks},\ \hat{P}_{k's'}] = i\hbar\delta_{kk'}\delta_{ss'}$, если операторы рождения b^+_{ks} и уничтожения b_{ks} фононов удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[b_{ks},\ b^+_{k's'}] = \delta_{kk'}\delta_{ss'}, \qquad [b_{ks},\ b_{k's'}] = 0. \tag{7.20}$$

Проведя преобразование (7.19) в функции Гамильтона (7.18) и в выражении (7.4), находим оператор Гамильтона

$$H = \sum_{s,\,k} \hbar\Omega_s(\boldsymbol{k})\,[b^+_{ks}b_{ks} + {}^1/_2] \tag{7.21}$$

и оператор смещения атомов из равновесных положений

$$\hat{\xi}^{(s)}_{n\alpha} = \sqrt{\frac{\hbar}{2Nm_\alpha}} \sum_{k,\,s} \frac{e_{\alpha s}(\boldsymbol{k})}{\sqrt{\Omega_s(\boldsymbol{k})}}\,(b_{ks} + b^+_{-k,\,s}) \exp(i\boldsymbol{kn}). \tag{7.22}$$

§ 8. Фононы в трехмерном кристалле

Для простоты рассмотрим вначале моноатомные кристаллы. Пусть m — масса атомов и $r_{n\alpha}$ ($\alpha = 1,\ 2,\ 3$) — три компоненты смещения атома из узла ячейки, определяемой вектором решетки $\boldsymbol{n}$. Тогда кинетическая энергия смещений атомов из положений равновесия выразится через скорости $\dot{r}_{n\alpha}$ смещений формулой

$$K = \frac{m}{2} \sum_{n,\,\alpha} \dot{r}^2_{n\alpha}, \qquad \alpha = 1,\ 2,\ 3. \tag{8.1}$$

В трехмерном кристалле число соседей у каждого атома растет пропорционально квадрату расстояния. Поэтому обычно нельзя ограничиться учетом взаимодействия только между ближайшими соседями. В соответствии с этим запишем потенциальную энергию кристалла в гармоническом приближении в виде

$$U = \frac{1}{2} \sum_{n\alpha,\ m\beta}{}' V_{\alpha\beta}(\boldsymbol{n} - \boldsymbol{m})\, r_{n\alpha} r_{m\beta}, \tag{8.2}$$

где компоненты тензора второго ранга $V_{\alpha\beta}$ удовлетворяют условиям

$$V_{\alpha\beta}(\boldsymbol{n} - \boldsymbol{m}) = V_{\beta\alpha}(\boldsymbol{m} - \boldsymbol{n}), \qquad \sum_{\boldsymbol{n}} V_{\alpha\beta}(\boldsymbol{n} - \boldsymbol{m}) = 0. \tag{8.3}$$

Последнее равенство следует из того, что равна нулю суммарная сила, действующая на отдельный атом со стороны всех остальных, если она обусловлена переносом всего кристалла как целого. В самом деле, $F_{m\beta} = -\frac{\partial U}{\partial r_{m\beta}} = -\sum_{n,\alpha} V_{\alpha\beta}(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m}) r_{n\alpha}$. При смещении кристалла как целого

$$r_{n\alpha} = v_\alpha, \qquad F_{m\beta} = -\sum_{n,\alpha} V_{\alpha\beta}(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})\, v_\alpha.$$

Поскольку v_α произвольны, то мы должны отдельно приравнять нулю коэффициенты при каждом v_α.

Используя циклические граничные условия и предположив, что в основной области кристалла имеется N элементарных ячеек, проведем в (8.1) и (8.2) каноническое преобразование к коллективным переменным $A_{\boldsymbol{k}} = A^*_{-\boldsymbol{k}}$:

$$r_{n\alpha} = \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_{\boldsymbol{k}} e_\alpha(\boldsymbol{k})\, A_{\boldsymbol{k}} \exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{n}), \qquad \alpha = 1,\ 2,\ 3, \tag{8.4}$$

где $e_\alpha(\boldsymbol{k}) = e_\alpha(-\boldsymbol{k})$ — вещественные постоянные, которые будут определены ниже. Унитарность преобразования (8.4) обеспечивается равенствами

$$\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{n}} \exp[i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\boldsymbol{n}] = \delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}, \quad \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{k}} \exp[i(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{n}')\boldsymbol{k}] = \delta_{\boldsymbol{n}\boldsymbol{n}'}, \tag{8.5}$$

где суммирования производятся по всем N векторам решетки $\boldsymbol{n}$ и по всем N волновым векторам из первой зоны Бриллюэна. После преобразования получаем

$$K = \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{k},\alpha} e_\alpha(\boldsymbol{k})\, e_\alpha(-\boldsymbol{k})\, \dot{A}_{\boldsymbol{k}}\dot{A}_{-\boldsymbol{k}}, \tag{8.6}$$

$$U = \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{k},\alpha,\beta} D_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k})\, e_\alpha(\boldsymbol{k})\, e_\beta(\boldsymbol{k})\, A_{\boldsymbol{k}}A_{-\boldsymbol{k}}, \tag{8.7}$$

где

$$D_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k}) = D^*_{\beta\alpha}(\boldsymbol{k}) = D^*_{\alpha\beta}(-\boldsymbol{k}) = \frac{1}{m}\sum_{\boldsymbol{n}} V_{\alpha\beta}(\boldsymbol{n}) \exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{n}) \tag{8.8}$$

— матричные элементы силовой матрицы.

Введем функцию Лагранжа $L = K - U$. Тогда уравнения Лагранжа

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\right) - \frac{\partial L}{\partial q} = 0 \quad \text{при} \quad q \equiv e_\alpha(\boldsymbol{k})\, A_{\boldsymbol{k}}$$

принимают вид

$$e_\alpha(\boldsymbol{k})\ddot{A}_{\boldsymbol{k}} + \sum_\beta D_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k})\, e_\beta(\boldsymbol{k})\, A_{\boldsymbol{k}} = 0.$$

С помощью подстановки

$$\ddot{A}_{\boldsymbol{k}} = -\Omega^2(\boldsymbol{k})\, A_{\boldsymbol{k}} \tag{8.9}$$

эти дифференциальные уравнения преобразуются к алгебраической системе трех уравнений относительно неизвестных $e_\alpha(\boldsymbol{k})$:

$$\Omega^2(\boldsymbol{k})\, e_\alpha(\boldsymbol{k}) - \sum_\beta D_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k})\, e_\beta(\boldsymbol{k}) = 0. \tag{8.10}$$

Из условия нетривиальной разрешимости этих уравнений находим дисперсионное уравнение

$$\| \Omega^2(\boldsymbol{k})\, \delta_{\alpha\beta} - D_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k}) \| = 0, \tag{8.11}$$

определяющее частоты $\Omega^2(\boldsymbol{k})$ для каждого значения $\boldsymbol{k}$.

Уравнение (8.11) имеет три корня $\Omega_s^2(\boldsymbol{k})$ ($s=1, 2, 3$). Соответствующие им три решения определяют три вектора $\boldsymbol{e}^{(s)}(\boldsymbol{k})$ с компонентами $e_\alpha^{(s)}(\boldsymbol{k})$. Эти векторы взаимно ортогональны, и так как они определяются уравнением (8.10) только с точностью до постоянной, то можно положить

$$\sum_\alpha e_\alpha^{(s)}(\boldsymbol{k})\, e_\alpha^{(s')}(\boldsymbol{k}) = \delta_{ss'}. \tag{8.12}$$

При $\boldsymbol{k} \to 0$ матричные элементы $D_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k})$ согласно (8.3) и (8.8) стремятся к нулю. Поэтому предельные значения всех трех частот $\Omega_s(\boldsymbol{k})$ также стремятся к нулю при $\boldsymbol{k} \to 0$. Эти решения называются тремя ветвями *акустических колебаний*.

В кристаллах кубической сингонии один из векторов $\boldsymbol{e}^{(s)}(\boldsymbol{k})$ направлен вдоль вектора $\boldsymbol{k}$. Соответствующие колебания называют продольными. Два других — взаимно перпендикулярны и перпендикулярны $\boldsymbol{k}$. Они определяют ветви поперечных колебаний. В изотропном кристалле частоты $\Omega_s(\boldsymbol{k})$ не зависят от направления $\boldsymbol{k}$. При этом две ветви поперечных колебаний имеют одинаковые частоты $\Omega_t(\boldsymbol{k})$ для каждого $\boldsymbol{k}$. Частота продольной волны $\Omega_l(\boldsymbol{k})$ обычно выше. В анизотропных кристаллах три решения $e^{(s)}(\boldsymbol{k})$ взаимно ортогональны, однако только для некоторых выделенных направлений в кристалле один из них совпадает с $\boldsymbol{k}$.

В соответствии с тремя решениями системы уравнений (8.10), компоненты смещения атомов в кристалле (8.4) будут определяться тремя коллективными переменными $A_{\boldsymbol{k}s}$ для каждого вектора $\boldsymbol{k}$ с помощью выражения

$$r_{n\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k},\, s} e_\alpha^{(s)}(\boldsymbol{k})\, A_{\boldsymbol{k}s} \exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{n}), \qquad s=1, 2, 3. \tag{8.13}$$

При этом при использовании соотношений (8.10) и (8.12) кинетическая и потенциальная энергии преобразуются к виду

$$K=\frac{1}{2}\sum_{k,\,s}\dot{A}_{ks}\dot{A}_{-k,\,s},\qquad \dot{A}_{ks}=-i\Omega_s(k)\,A_{ks}, \tag{8.14}$$

$$U=\frac{1}{2}\sum_{k,\,s}\Omega_s^2(k)\,A_{ks}A_{-k,\,s}. \tag{8.15}$$

Обобщенные импульсы, сопряженные обобщенным координатам A_{ks}, определяются равенством

$$P_{ks}=\frac{\partial(K-U)}{\partial\dot{A}_{ks}}=\dot{A}_{-k,\,s}.$$

Выражая в (8.14) скорости через импульсы, находим классическую функцию Гамильтона

$$E=K+U=\frac{1}{2}\sum_{k,\,s}[P_{ks}P_{-k,\,s}+\Omega_s^2(k)\,A_{ks}A_{-k,\,s}]. \tag{8.16}$$

Переход к квантовому оператору Гамильтона осуществляется заменой обобщенных координат и импульсов операторами по правилу

$$\begin{aligned}A_{ks}\to\hat{A}_{ks}&=\sqrt{\frac{\hbar}{2\Omega_s(k)}}\,(b_{ks}+b^{+}_{-k,\,s}),\\ P_{ks}\to\hat{P}_{ks}&=i\sqrt{\frac{1}{2}\hbar\Omega_s(k)}\,(b^{+}_{ks}-b_{-k,\,s}),\end{aligned} \tag{8.17}$$

где операторы рождения b^{+}_{ks} и уничтожения b_{ks} фононов в состояниях $|\nu_{ks}\rangle$, характеризующих число фононов каждой ветви колебаний. Они удовлетворяют обычным перестановочным соотношениям для операторов Бозе.

Проведя преобразования (8.17) в (8.13) и (8.16), получим операторы Гамильтона и векторов смещения атомов из равновесных положений

$$\begin{aligned}H&=\sum_{k,\,s}\hbar\Omega_s(k)\,[b^{+}_{ks}b_{ks}+1/2],\\ \hat{r}_n&=\sqrt{\frac{\hbar}{2mN}}\sum_{k,\,s}\frac{e^{(s)}(k)}{\sqrt{\Omega_s(k)}}\,[b_{ks}+b^{+}_{-k,\,s}]\exp(ikn).\end{aligned} \tag{8.18}$$

Таким же образом можно найти операторы других физических величин, если известны их выражения через обобщенные координаты A_{ks} и импульсы P_{ks}.

Полученные результаты можно обобщить и на случай кристаллов с σ атомами в элементарной ячейке. Фононный спектр таких

кристаллов состоит из 3σ ветвей с частотами

$$\Omega_s(\boldsymbol{k}), \qquad s=1,\ 2,\ \ldots,\ 3\sigma.$$

Частоты трех из этих ветвей стремятся к нулю, когда волновой вектор стремится к нулю. Они называются *акустическими ветвями*. Остальные $3(\sigma-1)$ ветвей колебаний называются *оптическими*. Оператор Гамильтона фононов имеет вид

$$H=\sum_{\boldsymbol{k},\,s}\hbar\Omega_s(\boldsymbol{k})\,(b^+_{\boldsymbol{k}s}b_{\boldsymbol{k}s}+1/2), \tag{8.19}$$

а операторы смещений атомов в элементарной ячейке

$$\boldsymbol{r}_{n\alpha}=\sqrt{\frac{\hbar}{2N}}\sum_{\boldsymbol{k},\,s}\frac{e^{(s)}_{\alpha}(\boldsymbol{k})}{\sqrt{m_\alpha\Omega_s(\boldsymbol{k})}}\,(b_{\boldsymbol{k}s}+b^+_{-\boldsymbol{k},\,s})\exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{n}), \tag{8.20}$$

где

$$\sum_{l=1}^{3}\sum_{\alpha=1}^{\sigma}e^{(s)}_{\alpha l}(\boldsymbol{k})\,e^{(s')}_{\alpha l}(\boldsymbol{k}')=\delta_{ss'}\delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}.$$

Колебания атомов в кристаллах проявляются в ряде явлений. В частности, при поглощении и испускании инфракрасного света, при неупругом рассеянии света видимых и инфракрасных частот (раман-эффект); при неупругом рассеянии нейтронов; при исследовании резонансного поглощения гамма-квантов ядрами атомов (эффект Мёссбауэра) и др. В разных явлениях проявляются разные ветви колебаний. Например, поглощение и испускание света связано с рождением и исчезновением фононов, которые соответствуют поперечным колебаниям, изменяющим электрический дипольный момент кристалла; раман-эффект связан с фононами, соответствующими поперечным колебаниям атомов, изменяющим поляризуемость кристалла; рассеяние нейтронов связано с продольными фононами, которые вызывают локальные изменения плотности кристалла.

§ 9. Взаимодействия между фононами

В предыдущих параграфах рассматривались элементарные возбуждения кристалла — фононы, соответствующие колебаниям атомов, потенциальная энергия которых (8.2) содержала только члены, квадратичные по смещениям атомов из равновесных положений. В этом приближении, которое называется *гармо́ническим*, оператор Гамильтона кристалла имеет вид

$$H=\sum_{\boldsymbol{k},\,s}\hbar\Omega_s(\boldsymbol{k})\,(b^+_{\boldsymbol{k}s}b_{\boldsymbol{k}s}+1/2), \tag{9.1}$$

где $b^+_{\boldsymbol{k}s}b_{\boldsymbol{k}s}$ — оператор числа фононов s-й ветви с волновым вектором $\boldsymbol{k}$ в состоянии $|\nu_{\boldsymbol{k}s}\rangle$.

Оператор числа фононов $b^+_{ks}b_{ks}$ коммутирует с оператором Гамильтона (9.1), поэтому числа фононов в каждом состоянии являются интегралами движения. Следовательно, в гармоническом приближении фононы независимы и не взаимодействуют между собой.

Такая простая картина нарушается при учете в разложении потенциальной энергии кристалла по степеням смещений атомов из положений равновесия членов кубических и более высокой степени, т. е. если мы добавим к (8.2) слагаемые

$$W = \frac{1}{3!}\sum V_{\alpha\beta\gamma}(\boldsymbol{m}-\boldsymbol{n},\ \boldsymbol{l}-\boldsymbol{n})\, r_{n\alpha}r_{m\beta}r_{l\gamma} + \ldots \tag{9.2}$$

Слагаемые (9.2) называются *ангармоническими поправками.*

Если в (9.2) в соответствии с (8.18) заменить смещения $r_{n\alpha}$ операторами

$$\hat{r}_{n\alpha} = \sqrt{\frac{\hbar}{2mN}} \sum_{k,\,s} \frac{e^{(s)}_{\alpha}(k)}{\sqrt{\Omega_s(k)}}\, \hat{\varphi}_{ks} \exp(i\boldsymbol{kn}), \tag{9.3}$$

где

$$\hat{\varphi}_{ks} = b_{ks} + b^+_{-k,\,s}, \tag{9.4}$$

то получим *оператор ангармонического возмущения*

$$W = \sum V_{ss't}(\boldsymbol{q},\ \boldsymbol{k},\ \boldsymbol{k}')\, \hat{\varphi}_{-q,\,t}\, \hat{\varphi}_{ks}\, \hat{\varphi}_{ks'}, \tag{9.5}$$

где

$$V_{ss't}(\boldsymbol{q},\ \boldsymbol{k},\ \boldsymbol{k}') = \frac{1}{12}\sqrt{\frac{\hbar^3}{2m^3N^3}} \sum V_{\alpha\beta\gamma}(\boldsymbol{n},\ \boldsymbol{l})\, e^{(t)}_{\alpha}(-\boldsymbol{q}) e^{(s)}_{\beta}(\boldsymbol{k}) e^{(s')}_{\gamma}(\boldsymbol{k}') \exp[i(\boldsymbol{kn}+\boldsymbol{k}'\boldsymbol{l})], \tag{9.6}$$

$$\boldsymbol{q} = \boldsymbol{g} + \boldsymbol{k} + \boldsymbol{k}'. \tag{9.7}$$

Вектор $\boldsymbol{g}$ либо равен нулю, либо такому вектору обратной решетки, при котором волновой вектор $\boldsymbol{q}$ остается в первой зоне Бриллюэна. Слагаемые в (9.5), соответствующие значениям $\boldsymbol{q}$ при $\boldsymbol{g} \neq 0$ в (9.7), ответственны за процессы, которые получили название «*процессов переброса*».

Имеется только четыре типа матричных элементов оператора (9.5) на функциях от чисел заполнения. Это матричные элементы

$$V_{ss't}(\boldsymbol{qkk}')\sqrt{\nu_{qt}\nu_{ks}\nu_{k's'}} \times \times \langle \nu_{-q,\,t}-1,\ \nu_{ks}-1,\ \nu_{k's'}-1 \,|\, b_{-q,\,t}b_{ks}b_{k's'} \,|\, \nu_{-q,\,t}\nu_{ks}\nu_{k's'}\rangle, \tag{9.8}$$

$$V_{ss't}(\boldsymbol{q},\ \boldsymbol{k},\ \boldsymbol{k}')\sqrt{(\nu_{qt}+1)\nu_{ks}\nu_{k's'}} \times \times \langle \nu_{-q,\,t}+1,\ \nu_{ks}-1,\ \nu_{k's'}-1 \,|\, b^+_{-qt}b_{ks}b_{k's'} \,|\, \nu_{qt}\nu_{ks}\nu_{k's'}\rangle \tag{9.9}$$

и им эрмитово сопряженные.

Матричные элементы (9.8) соответствуют процессам исчезновения трех фононов. Матричные элементы, эрмитово сопряженные (9.8), соответствуют процессам рождения трех фононов. Все эти процессы запрещены законом сохранения энергии.

Матричные элементы (9.9) описывают процессы слияния двух фононов в один. Такие процессы можно изобразить графиком

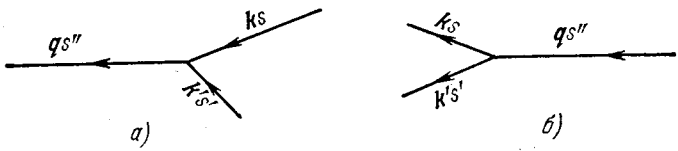


Рис. 13. Слияние двух фононов и распад одного фонона на два других.

рис. 13, *а*. Матричные элементы, эрмитово сопряженные $\boldsymbol{k}$ (9.9), описывают процессы распада одного фонона на два других. Они изображаются графиком рис. 13, *б*. Процессы слияния и распада, обусловленные матричными элементами (9.9), могут происходить только при выполнении закона сохранения энергии

$$\Omega_t(\boldsymbol{q}) = \Omega_s(\boldsymbol{k}) + \Omega_{s'}(\boldsymbol{k}'). \tag{9.10}$$

Если при этом $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{k}'$, то выполняется и закон сохранения квазиимпульсов фононов. Если же осуществляется процесс переброса, т. е.

$$\boldsymbol{q} = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{k}' + \boldsymbol{g},$$

где $\boldsymbol{g}$ — вектор обратной решетки, то квазиимпульс не сохраняется.

Таким же образом можно показать, что учет в потенциальной энергии (9.2) членов четвертого порядка по смещениям атомов приводит к четырехфононным процессам, в которых два фонона рассеиваются друг на друге, или один фонон распадается на три других, или три фонона сливаются в один.

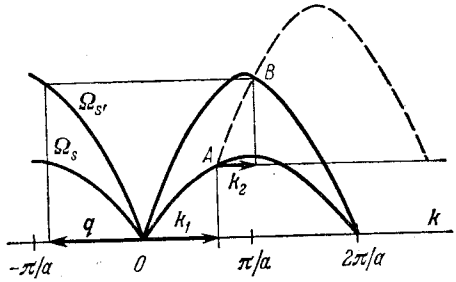


Рис. 14. Иллюстрация процесса переброса при слиянии двух фононов.

Рис. 14 иллюстрирует явление слияния двух фононов $\boldsymbol{k}_1 s$ и $\boldsymbol{k}_2 s$ в один фонон $\boldsymbol{q}s'$ при нарушении закона сохранения квазиимпульса (процесс переброса). Частоты $\Omega_s(\boldsymbol{k})$ и $\Omega_{s'}(\boldsymbol{k})$ изображены сплошными линиями. Пунктиром изображена кривая $\Omega_s(\boldsymbol{k})$, перенесенная в точку A, соответствующую значению волнового вектора $\boldsymbol{k}_1$. Точка B пересечения пунктирной кривой с кривой $\Omega_{s'}$ определяет значение $\boldsymbol{k}_2$ и частот $\Omega_s(\boldsymbol{k}_2)$, $\Omega_{s'}(\boldsymbol{q})$, для которых

выполняется закон сохранения энергии

$$\Omega_{s'}(\boldsymbol{q}) = \Omega_s(\boldsymbol{k}_1) + \Omega_s(\boldsymbol{k}_2),$$

при этом $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2 - \frac{2\pi}{a^2}\boldsymbol{a}$, где $\frac{2\pi}{a^2}\boldsymbol{a}$ — вектор обратной решетки.

Легко убедиться, что при $\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2 < \frac{2\pi}{a^2}\boldsymbol{a}$ процессы переброса невозможны и слияние двух фононов в один происходит при выполнении закона сохранения квазиимпульса.

Операторы ангармонического возмущения обусловливают тепловое расширение кристаллов и установление термодинамического равновесия среди фононов. Они ответственны за появление конечной теплопроводности твердых тел. Как впервые показал Р. Пайерлс [6], конечная теплопроводность непроводящих кристаллов обусловлена процессами переброса.

При тепловом возбуждении кристалла в нем рождаются фононы. Они распространяются в кристалле со скоростью звука и переносят тепловую энергию. Поток тепла J направлен в область меньших температур T и определяется выражением

$$J = -\varkappa \operatorname{grad} T. \tag{9.11}$$

Коэффициент $\varkappa$ называют теплопроводностью, а обратную величину $1/\varkappa$ — теплосопротивлением.

Если взаимодействие между фононами отсутствует или осуществляется без процессов переброса, т. е. при выполнении закона сохранения импульса в каждом акте взаимодействия, то суммарный импульс всех фононов сохраняется. В этом случае фононы будут переносить энергию (в кристаллах бесконечных размеров) даже без градиента температур (отсутствует теплосопротивление). Наличие теплосопротивления указывает, что в процессе взаимодействия фононов нарушается закон сохранения импульса, т. е. осуществляются процессы переброса. Однако процессы переброса возможны только при взаимодействии фононов с энергией $\hbar\Omega$, превышающей некоторую критическую энергию E_0. При низких температурах среднее число таких фононов пропорционально $\exp(-E_0/kT)$. Следовательно, при низких температурах теплосопротивление пропорционально $\exp(-E_0/kT)$, а теплопроводность $\sim \exp(E_0/kT)$.

Такая температурная зависимость была обнаружена в опытах Бермана и др. [7] для кристаллов алмаза ($E_0 \sim \Theta/2{,}6$), твердого гелия ($E_0 \sim \Theta/2{,}3$) *).

*) Θ — дебаевская температура кристалла в энергетических единицах (см. § 10).

§ 10. Фононная теплоемкость твердых тел

В кристалле в каждом квантовом состоянии ks может быть возбуждено любое число ν_{ks} фононов. Следовательно, фононы образуют «газ» квазичастиц, подчиняющихся статистике Бозе. Из-за взаимодействия между фононами, обусловленного ангармоническими эффектами, число фононов в кристалле не сохраняется, и они перераспределяются по разным состояниям так, что наступает тепловое равновесие, если кристалл находится при определенной температуре.

Для вычисления средних энергий фононов при термодинамическом равновесии напомним некоторые положения статистической физики. Состояние системы, находящейся в термодинамическом равновесии, описывается не волновой функцией, а статистическим оператором, или матрицей плотности [5]. Матрица плотности для системы, находящейся при постоянной температуре и давлении, определяется выражением

$$\rho = \exp \frac{\Phi - H - \mu \hat{N}}{\Theta}, \tag{10.1}$$

где Θ — температура в энергетической шкале (абсолютная температура, умноженная на постоянную Больцмана); $\hat{N}$ — оператор числа частиц; H — оператор Гамильтона системы; μ — химический потенциал, отнесенный к одной частице; Φ — термодинамический потенциал в переменных μ и Θ.

Матрица плотности (10.1) описывает системы, которые могут обмениваться энергией и частицами с окружающим термостатом, т. е. системы, находящиеся при постоянной температуре и давлении P (*большой канонический ансамбль*). Термодинамический потенциал Φ определяется из условия нормировки матрицы плотности

$$1 = \mathrm{Sp}\,\rho \equiv \sum_s \langle s | \rho | s \rangle \tag{10.2}$$

и равен

$$\Phi = -\Theta \ln \mathrm{Sp} \left\{ \exp \frac{\mu \hat{N} - H}{\Theta} \right\}. \tag{10.3}$$

В (10.2) суммирование выполняется по полному набору состояний $|s\rangle$ системы и зависит от энергии и числа частиц в системе. Химический потенциал системы определяется условием

$$\mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{\Theta, P}, \tag{10.4}$$

где N — общее число частиц в системе.

С помощью матрицы плотности (10.1) можно вычислить среднее значение любой физической величины A, если известен ее

оператор $\hat{A}$, так как

$$\bar{A} = \mathrm{Sp}\{\rho\hat{A}\}. \tag{10.5}$$

В частности, среднее число частиц в системе определяется равенством

$$\bar{N} = \mathrm{Sp}\{\rho\hat{N}\}. \tag{10.6}$$

Если число частиц в системе сохраняется, то условие (10.6) определяет в неявном виде химический потенциал системы в переменных N и Θ. Если число частиц в системе не сохраняется, то равновесное состояние системы определяется условием минимума термодинамического потенциала по отношению к изменению числа частиц

$$\mu = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\bar{N}}\right)_{\Theta,\, p} = 0. \tag{10.7}$$

Таким образом, в равновесном состоянии систем с переменным числом частиц (например, в системе фононов) химический потенциал равен нулю. В этом случае свободная энергия F системы совпадает с термодинамическим потенциалом Φ, так как в общем случае

$$F = \Phi + \mu N. \tag{10.8}$$

Следовательно, при $\mu = 0$ из (10.3) и (10.8) следует

$$F = -\Theta \ln \mathrm{Sp}\left\{\exp\left(-\frac{H}{\Theta}\right)\right\}. \tag{10.9}$$

Зная свободную энергию (10.9), можно вычислить среднее значение энергии

$$E = F - \Theta\frac{\partial F}{\partial\Theta} = -\Theta^2\frac{\partial}{\partial\Theta}\left(\frac{F}{\Theta}\right). \tag{10.10}$$

Предположим, что состояния частиц в системе характеризуются квантовыми числами s и операторы энергии H и числа частиц $\hat{N}$ представляются выражениями

$$H = \sum_s H_s, \qquad \hat{N} = \sum_s \hat{N}_s.$$

В этом случае термодинамический потенциал (10.3) можно записать в виде

$$\Phi = \sum_s \Phi_s, \qquad \Phi_s = -\Theta \ln \mathrm{Sp}\left\{\exp\frac{\mu N_s - H_s}{\Theta}\right\}. \tag{10.11}$$

В представлении чисел заполнения состояний s для частиц Бозе волновые функции $|\nu_s\rangle$ являются собственными функциями операторов H_s и $\hat{N}_s$, т. е.

$$H_s|\nu_s\rangle = E_s|\nu_s\rangle, \qquad \hat{N}_s|\nu_s\rangle = \nu_s|\nu_s\rangle.$$

Поэтому

$$\mathrm{Sp}\left\{\exp\frac{\mu\hat{N}_s-H_s}{\Theta}\right\}=\sum_{\nu_s=0}^{\infty}\exp\frac{\nu_s(\mu-E_s)}{\Theta}=\left(1-\exp\frac{\mu-E_s}{\Theta}\right)^{-1}.$$

Подставив это значение в (10.11), находим термодинамический потенциал состояния s:

$$\Phi_s=\Theta\ln\left(1-\exp\frac{\mu-E_s}{\Theta}\right). \tag{10.12}$$

Среднее число частиц в этом состоянии

$$\bar{\nu}_s=-\frac{\partial\Phi_s}{\partial\mu}=\left(\exp\frac{E_s-\mu}{\Theta}-1\right)^{-1}. \tag{10.13}$$

Применим полученные соотношения к фононам в кристалле. Их состояния характеризуются волновым вектором $\boldsymbol{k}$ и указанием ветви колебаний α. При этом, если отсчитывать энергию от энергии основного состояния E_0, операторы энергии и числа фононов будут

$$H=\sum_{k,\,\alpha}\hbar\Omega_\alpha(\boldsymbol{k})\,b^+_{k\alpha}b_{k\alpha}+w,\qquad \hat{N}=\sum_{k,\,\alpha}b^+_{k\alpha}b_{k\alpha}, \tag{10.14}$$

где w — оператор ангармонических поправок. Этот оператор вносит малый вклад в энергию фононов; однако он обеспечивает установление термодинамического равновесия в системе и ответствен за несохранение числа фононов. Мы будем учитывать w только тем, что положим $\mu=0$ и применим к фононам формулы статистической физики для равновесных состояний.

Итак, полагая $\mu=0$, получим, используя (10.9) и (10.13), следующие выражения для среднего числа фононов в состоянии $|\nu_{k\alpha}\rangle$ и свободной энергии кристалла

$$\bar{\nu}_{k\alpha}=\left(\exp\frac{\hbar\Omega_\alpha(k)}{\Theta}-1\right)^{-1}, \tag{10.15}$$

$$F=\Phi=\sum_{k,\,\alpha}\Phi_{k\alpha}=\Theta\sum_{k,\,\alpha}\ln\left[1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega_\alpha(\boldsymbol{k})}{\Theta}\right)\right]. \tag{10.16}$$

Особенно просто вычисляется свободная энергия изотропных кристаллов в предельных случаях низких и высоких температур.

А. Низкие температуры. Предположим, что температура такова, что возбуждаются только фононы акустической ветви с энергией, пропорциональной волновому вектору

$$\hbar\Omega_\alpha(\boldsymbol{k})=\hbar V_\alpha k,\qquad ak_{\max}\approx 0{,}1, \tag{10.17}$$

где V_α — скорость звука соответствующей ветви колебаний. По порядку величины $V_\alpha\sim 10^5$ *см/сек*. Если $a\approx 10^{-8}$ *см*, то $\hbar\Omega_{\max}=\hbar V_\alpha k_{\max}\approx 10^{-15}$ *эрг*. Таким образом, поставленные выше условия удовлетворяются, если температура кристалла меньше 10 °K.

При большом числе N элементарных ячеек в кристалле сумму по волновым векторам можно заменить интегралом. В соответствии с (4.11) и (10.17) имеем

$$\sum_{k,\,\alpha} \ldots = \frac{Nv}{(2\pi)^3} \sum_{\alpha} \int_0^{k_{\max}} \ldots d^3k = \frac{Nv}{2\pi^2} \sum_{\alpha} \int_0^{\Omega_{\max}} \ldots \frac{\Omega^2\, d\Omega}{V_\alpha^3}.$$

Таким образом, (10.16) принимает вид

$$F = \frac{3vN\Theta}{2\pi^2 \overline{V}^3} \int_0^{\infty} \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\Omega}{\Theta}\right)\right] \Omega^2\, d\Omega, \qquad (10.18)$$

где $3\overline{V}^{-3} \equiv \sum_{\alpha} V_\alpha^{-3}$; верхний предел в интеграле принят равным бесконечности, так как большие частоты не дают вклада в интеграл. Вводя новую переменную $x = \hbar\Omega/\Theta$ и интегрируя по частям, получаем

$$F = -\frac{vN\pi^2\Theta^4}{30\,(\hbar\overline{V})^3}.$$

Следовательно, полная энергия фононов при температуре Θ равна

$$E = -\Theta^2 \frac{\partial}{\partial\Theta}\left(\frac{F}{\Theta}\right) = \frac{v\pi^2 N\Theta^4}{10\,(\hbar\overline{V})^3},$$

а теплоемкость единицы объема кристалла

$$C_v = \frac{1}{vN}\frac{\partial E}{\partial T} = a\Theta^3, \qquad (10.19)$$

где $a \equiv \frac{2\pi^2\varkappa}{5\,(\hbar\overline{V})^3}$, $\varkappa$ — постоянная Больцмана.

Б. Высокие температуры. Если выполняется неравенство $\hbar\Omega_\alpha(\boldsymbol{k}) \ll \Theta$ для всех фононов, то (10.16) можно заменить приближенным выражением

$$F = \Theta \sum_{k,\,\alpha} \ln\left(\hbar\Omega_\alpha(\boldsymbol{k})/\Theta\right).$$

В этом случае полная энергия

$$E = 3\,(N\sigma - 1)\,\Theta \approx 3N\sigma\Theta,$$

где σ — число атомов в элементарной ячейке кристалла. Теплоемкость единицы объема кристалла

$$C_v = \frac{3\sigma\varkappa}{v}.$$

В. Средние температуры. При средних температурах вычисление свободной энергии фононов с помощью формулы

(10.16) требует знания детальной зависимости $\Omega_\alpha(\boldsymbol{k})$ от α и $\boldsymbol{k}$. Приближенное вычисление (10.16) базируется на следующих упрощениях: а) При вычислении вклада в F фононов оптических ветвей колебаний пренебрегают зависимостью их частоты от волнового вектора (*приближение Эйнштейна*), т. е. полагают $\Omega_\alpha(\boldsymbol{k}) = \Omega_{\alpha 0}$, тогда

$$F_{\text{opt}} = \Theta N \sum_\alpha \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\Omega_{\alpha 0}}{\Theta}\right)\right],$$

где суммирование распространяется на $3\sigma - 3$ ветви оптических колебаний кристалла, содержащего N элементарных ячеек с σ атомами в каждой. б) При вычислении вклада в свободную энергию акустических фононов используют *приближение Дебая*. Это приближение состоит в том, что энергии фононов трех акустических ветвей колебаний полагаются равными

$$\hbar\Omega_\alpha(\boldsymbol{k}) = \begin{cases} \overline{V}k, & \text{если} \quad k \leqslant \Omega_{\max}/\overline{V}, \\ 0, & \text{если} \quad k > \Omega_{\max}/\overline{V}, \end{cases}$$

где $\overline{V} = \frac{1}{3}\left(\frac{2}{V_t} + \frac{1}{V_l}\right)^{-1}$ — средняя скорость акустических фононов, а $\Omega_{\max}$ определяется из условия, чтобы их полное число, вычисляемое с помощью интеграла

$$\frac{3vN}{2\pi^2\overline{V}^3}\int_0^{\Omega_{\max}} \Omega^2\, d\Omega = \frac{vN\Omega_{\max}^3}{2\pi^2\overline{V}^3},$$

равнялось $3N$. Из этого условия получаем

$$\Omega_{\max} = \overline{V}\left(\frac{6\pi^2}{v}\right)^{1/3}. \tag{10.20}$$

Тогда свободная энергия акустических фононов вычисляется с помощью выражения (10.18), в котором средняя скорость фононов $\overline{V}$ выражается через $\Omega_{\max}$ с помощью (10.20), и верхний предел интегрирования приравнивается $\Omega_{\max}$:

$$F_{\text{ac}} = \frac{9vN\Theta}{\Omega_{\max}^3}\int_0^{\Omega_{\max}} \Omega^2 \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\Omega}{\Theta}\right)\right] d\Omega.$$

Вводя переменную $x = \hbar\Omega/\Theta$ и дебаевскую температуру $\Theta_D = \hbar\Omega_{\max}$, после интегрирования по частям получаем окончательное выражение

$$F_{\text{ac}} = vN\Theta\left[3\ln\left(1 - e^{-\xi}\right) - D(\xi)\right], \qquad \xi \equiv \Theta_D/\Theta,$$

где

$$D(\xi) \equiv \frac{3}{\xi^3}\int_0^\xi \frac{x^3\, dx}{e^x - 1}$$

— функция Дебая, имеющая следующие предельные значения:

$$D(\xi)=\begin{cases} 1-\frac{3}{8}\xi+\frac{1}{20}\xi^2, & \xi\ll 1,\\ \frac{\pi^4}{5\xi^3}+O(e^{-\xi}), & \xi\gg 1. \end{cases}$$

Полная энергия акустических фононов в кристалле

$$E=3vN\Theta D(\xi)$$

и теплоемкость единицы объема кристалла

$$C_v=3\varkappa\left(D(\xi)+\Theta\frac{\partial D(\xi)}{\partial\Theta}\right), \qquad \xi=\Theta_D/\Theta.$$

При высоких и низких температурах для теплоемкости соответственно получаем

$$C_v=\begin{cases} 3\varkappa\left(1-\frac{1}{20}\xi^2+\ldots\right), & \xi\ll 1,\\ \frac{12\pi^4}{5\xi^3}+O(e^{-\xi}), & \xi\gg 1. \end{cases}$$

Простота дебаевского приближения состоит в том, что весь спектр акустических фононов кристалла выражается через один параметр — дебаевскую температуру $\Theta_D=\varkappa T_D$. В табл. 3 приведены значения дебаевской температуры T_D.

Таблица 3

Дебаевские температуры для некоторых кристаллов

Кристалл	Pb	KBr	NaCl	C, алмаз
T_D, °K	90	180	280	2000

ГЛАВА III

ФОНОНЫ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

§ 11. Макроскопическая теория оптических ветвей колебаний

Большинство диэлектриков относится к ионным кристаллам. В таких кристаллах кулоновская энергия играет главную роль во взаимодействии ионов на больших расстояниях. На малых расстояниях наблюдается экспоненциально возрастающее отталкивание, обусловленное обменным взаимодействием замкнутых электронных оболочек ионов. Суммарный электрический заряд каждой ячейки кристалла равен нулю. Отклонения ионов из положений равновесия, соответствующих минимуму потенциальной энергии, приводят к появлению упругих и электрических сил, возвращающих их в положения равновесия.

При длинноволновых акустических колебаниях ионы, входящие в состав одной элементарной ячейки, смещаются одинаково, ее электрическая нейтральность не нарушается и в колебаниях участвуют только упругие силы. Поэтому акустические колебания в ионных кристаллах существенно не отличаются от акустических колебаний атомов в ковалентных кристаллах. Однако оптические колебания, связанные с относительным перемещением электрически заряженных ионов, обладают рядом особенностей.

Рассмотрим для простоты кристаллы кубической сингонии, содержащие по два иона в элементарной ячейке. К таким кристаллам относятся NaCl, CsCl, ZnS и др. Будем исследовать только длинноволновые ($ka \ll 1$) элементарные возбуждения. Относительно таких возбуждений кристаллы кубической сингонии изотропны. При исследовании длинноволновых возбуждений кристалл можно рассматривать как непрерывную среду и использовать макроскопическое описание. Такая макроскопическая теория длинноволновых оптических колебаний в ионных кристаллах была развита впервые Хуаном Кунем [8].

Оптические длинноволновые колебания в ионных кристаллах, содержащих по два иона в элементарной ячейке, соответствуют смещениям $\boldsymbol{R}_+ - \boldsymbol{R}_-$ решеток положительных ионов относительно отрицательных. Такое относительное движение характеризуется

приведенной массой $m=\frac{m_+m_-}{m_++m_-}$. Если v — объем элементарной ячейки, то $\rho=m/v$ — плотность приведенной массы. Введем далее вектор смещения

$$\boldsymbol{\xi}=\frac{\boldsymbol{R}_+-\boldsymbol{R}_-}{\sqrt{\rho}}. \tag{11.1}$$

Тогда плотность кинетической энергии относительного движения ионов

$$K=\frac{1}{2}\dot{\boldsymbol{\xi}}^2, \tag{11.2}$$

а плотность потенциальной энергии упругих сил

$$U_{\text{el}}=\frac{1}{2}\Omega^2\boldsymbol{\xi}^2. \tag{11.3}$$

В ионных кристаллах наряду с упругими силами $\boldsymbol{F}=-\Omega^2\boldsymbol{\xi}$, пропорциональными смещениям, играют существенную роль электрические дальнодействующие взаимодействия между ионами. Смещения ионов из равновесных положений создают электрическую поляризацию, последняя вызывает появление поля, которое в свою очередь взаимодействует с ионами. Удельная поляризация $\boldsymbol{P}$ обусловлена как смещением ионов, так и внутренней поляризацией ионов (смещение электронов относительно ядер) под влиянием электрического поля. Поэтому в общем виде можно написать

$$\boldsymbol{P}=\gamma_{12}\boldsymbol{\xi}+\gamma_{22}\boldsymbol{E}, \tag{11.4}$$

где γ_{12} и γ_{22} — параметры, которые ниже будут выражены через непосредственно измеримые величины. Плотность потенциальной энергии, связанная с поляризацией, будет определяться выражением

$$U_p=-\int_0^{\boldsymbol{E}}\boldsymbol{P}\,d\boldsymbol{E}=-\left(\gamma_{12}\boldsymbol{\xi}\boldsymbol{E}+\frac{1}{2}\gamma_{22}\boldsymbol{E}^2\right). \tag{11.5}$$

Складывая (11.3) и (11.5), получаем плотность полной потенциальной энергии

$$U=\frac{1}{2}(\Omega^2\boldsymbol{\xi}^2-2\gamma_{12}\boldsymbol{E}\boldsymbol{\xi}-\gamma_{22}\boldsymbol{E}^2). \tag{11.6}$$

Из выражений (11.2) и (11.6) следуют уравнения движения

$$\ddot{\boldsymbol{\xi}}=-\Omega^2\boldsymbol{\xi}+\gamma_{12}\boldsymbol{E}. \tag{11.7}$$

Часть удельной поляризации, обусловленная только внутренней поляризуемостью ионов, равна

$$\boldsymbol{P}_\infty=\gamma_{22}\boldsymbol{E}. \tag{11.8}$$

С другой стороны, эту же величину можно определить формулой

$$\boldsymbol{P}_\infty = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi}\boldsymbol{E} \tag{11.9}$$

через диэлектрическую поляризуемость кристалла ε_∞ при частотах, меньших частот собственных колебаний электронов в ионах ($\sim 10^{15}$ *сек*$^{-1}$), но больших частот колебаний ионов ($\sim 10^{13}$ *сек*$^{-1}$). Сравнивая (11.8) и (11.9), находим

$$\gamma_{22} = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi}. \tag{11.10}$$

Для определения второго параметра γ_{12} в (11.4) и (11.6) примем во внимание, что в статическом поле $\boldsymbol{E}_0$ согласно (11.7) ионы смещаются на величину $\xi_0 = \gamma_{12}\boldsymbol{E}_0/\Omega^2$. При этом согласно (11.4) возникает удельная поляризация

$$\boldsymbol{P}_0 = (\gamma_{12}^2/\Omega^2 + \gamma_{22})\,\boldsymbol{E}_0.$$

Сравнивая это значение с удельной поляризацией, выраженной через диэлектрическую поляризуемость ε_0 в статическом поле

$$\boldsymbol{P}_0 = \frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi}\boldsymbol{E}_0,$$

получаем при учете (11.10)

$$\gamma_{12} = \Omega\sqrt{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)/4\pi}. \tag{11.11}$$

Исследуем теперь собственные длинноволновые оптические колебания ионов (т. е. колебания без внешних сил), соответствующие определенному значению $\boldsymbol{k}$ ($ka \ll 1$). В изотропной среде такие колебания подразделяются на продольные $\xi_l \parallel \boldsymbol{k}$ и поперечные $\xi_t \perp \boldsymbol{k}$. Если не учитывать запаздывания взаимодействия, переносимого поперечным электрическим полем $\boldsymbol{E}_t$, то при поперечных колебаниях $\boldsymbol{E}_t = 0$ и уравнение движения

$$\ddot{\xi}_t + \Omega^2\xi_t = 0, \quad \xi_t = \xi_t^{(0)}e^{-i\Omega_t t}, \qquad \Omega_t \equiv \Omega. \tag{11.12}$$

Таким образом, частота Ω_t собственных поперечных колебаний ионов (без учета запаздывания взаимодействий) определяется только упругими силами.

Для продольных колебаний ионов векторы ξ_l, $\boldsymbol{P}_l$ и $\boldsymbol{E}_l$ параллельны и уравнения (11.4) и (11.7) принимают вид

$$\boldsymbol{P}_l = \gamma_{12}\xi_l + \gamma_{22}\boldsymbol{E}_l, \tag{11.13}$$

$$\ddot{\xi}_l + \Omega_l^2\xi_l - \gamma_{12}\boldsymbol{E}_l = 0. \tag{11.14}$$

Средняя плотность электрических зарядов в кристалле равна нулю, поэтому $\operatorname{div}(\boldsymbol{E} + 4\pi\boldsymbol{P}) = 0$. Для продольных составляющих из этого равенства следует

$$\boldsymbol{E}_l + 4\pi\boldsymbol{P}_l = 0. \tag{11.15}$$

С помощью (11.13) и (11.15) можно исключить из (11.14) продольное поле $\boldsymbol{E}_l$ и получить уравнение собственных продольных колебаний ионов

$$\ddot{\xi}_l + \Omega_l^2 \xi_l = 0, \qquad \xi_l = \xi_l^{(0)} \exp(-i\Omega_l t), \tag{11.16}$$

где

$$\Omega_l^2 = \Omega_l^2 + \frac{4\pi\gamma_{12}^2}{1+4\pi\gamma_{12}^2} = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}\Omega_l^2$$

— квадрат частоты продольных колебаний.

Итак, частоты длинноволновых продольных и поперечных собственных колебаний ионов связаны простым соотношением

$$\Omega_l = \Omega_t \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}}. \tag{11.17}$$

В табл. 4 приведены значения Ω_t, ε_0 и ε_∞ для некоторых ионных кристаллов.

Таблица 4

Частоты поперечных колебаний ионов в кристаллах

Кристалл	Ω_t, 10^{13} сек$^{-1}$	ε_0	ε_∞
NaCl	3,09	5,62	2,25
KCl	2,67	4,68	2,13
TlCl	1,61	31,9	5,10
ZnS	5,71	8,3	5,07

Рассмотрим теперь вынужденные колебания ионов кристалла под влиянием внешнего поперечного поля $E_\omega(t) = E_\omega(0)\exp(-i\omega t)$ заданной частоты ω. В этом случае уравнение (11.7) принимает вид

$$\ddot{\xi} + \Omega^2 \xi = \gamma_{12} \boldsymbol{E}_\omega(t).$$

Положив $\xi = \xi_0 \exp(-i\omega t)$, получаем решение для вынужденных колебаний

$$\xi_\omega = \frac{\gamma_{12}}{\Omega^2 - \omega^2} \boldsymbol{E}_\omega(t).$$

Теперь с помощью (11.4) можно определить удельную поляризацию, возникающую в кристалле под влиянием внешнего поля $E_\omega(t)$ частоты ω,

$$\boldsymbol{P}_\omega(t) = \left(\frac{\gamma_{12}^2}{\Omega^2 - \omega^2} + \gamma_{22}\right) \boldsymbol{E}_\omega(t). \tag{11.18}$$

С другой стороны, удельная поляризуемость определяется диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\omega)$ с помощью соотношения

$$\boldsymbol{P}_\omega(t) = \frac{\varepsilon(\omega)-1}{4\pi}\boldsymbol{E}_\omega(t). \qquad (11.19)$$

Сравнивая (11.18) и (11.19), получаем при учете (11.10), (11.11) и (11.17)

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0-\varepsilon_\infty)\,\Omega_t^2}{\Omega_t^2-\omega^2} = \frac{\varepsilon_\infty(\Omega_l^2-\omega^2)}{\Omega_t^2-\omega^2}. \qquad (11.20)$$

Из (11.20) следует, что нуль диэлектрической проницаемости соответствует собственным частотам продольных колебаний, а полюс — частотам поперечных колебаний.

На рис. 15 изображена зависимость диэлектрической проницаемости от частоты. Диэлектрическая проницаемость с помощью уравнений Максвелла определяет закон прохождения электромагнитных волн заданной частоты через кристалл. В кристалле плоская волна частоты ω должна иметь вид

$$\boldsymbol{E}_\omega(\boldsymbol{r},\ t) = \boldsymbol{E}_0 \exp[i(\boldsymbol{kr}-\omega t]), \qquad (11.21)$$

где волновой вектор $\boldsymbol{k}$ зависит от частоты с помощью равенства

$$\boldsymbol{k}^2 = \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon(\omega). \qquad (11.22)$$

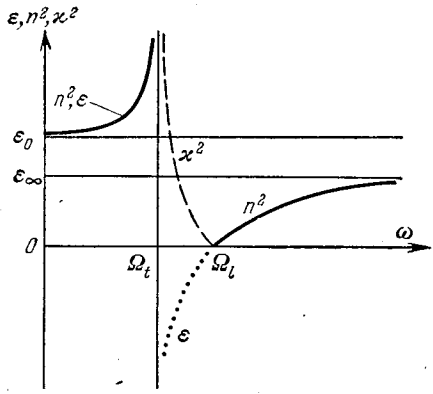


Рис. 15. Зависимость диэлектрической проницаемости ε, квадратов показателя преломления n^2 и коэффициента поглощения $\varkappa^2$ от частоты.

Полагая $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}_1 + i\boldsymbol{k}_2$ и вводя показатель преломления $n(\omega)$ и коэффициент поглощения $\varkappa(\omega)$ с помощью соотношения

$$(\boldsymbol{k}_1 + i\boldsymbol{k}_2)^2 = \frac{\omega^2}{c^2}(n+i\varkappa)^2,$$

из (11.12) получаем

$$n^2-\varkappa^2 = \varepsilon(\omega), \qquad n\varkappa = 0.$$

Следовательно, при $\varepsilon(\omega) > 0$ и $\varkappa = 0$ $n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$, поэтому плоская волна (11.21) распространяется с вещественным волновым вектором

$$k_1 = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon(\omega)}, \qquad k_2 = 0.$$

При $\varepsilon(\omega)<0$, $n=0$, $\varkappa=\sqrt{-\varepsilon(\omega)}$ плоская волна (11.21) распространяется с мнимым волновым вектором

$$k_1=0, \qquad k_2=\frac{\omega}{c}\sqrt{-\varepsilon(\omega)},$$

т. е. в области частот ω, при которых $\varepsilon(\omega)<0$ при прохождении электромагнитной волны в кристалле ее амплитуда экспоненциально уменьшается.

§ 12. Макроскопическая теория поляритонов

При исследовании поперечных оптических фононов в предыдущем параграфе мы учитывали только статическое кулоновское взаимодействие между ионами. Запаздывающее взаимодействие переносится поперечными электромагнитными волнами, которые порождаются при поперечных оптических колебаниях ионов. Взаимодействие квантов свободного электромагнитного поля — фотонов и фононов поперечных оптических колебаний особенно велико, когда их энергии и волновые векторы почти равны. В этих условиях стационарным состояниям кристалла отвечает «смесь» фононов и фотонов. Эти новые элементарные возбуждения были названы *поляритонами* [9].

Макроскопическая теория поляритонов в изотропных средах может быть развита, если при исследовании поперечных колебаний ионов в уравнениях (11.7) и (11.4) мы сохраним поперечное поле

$$\ddot{\boldsymbol{\xi}}_t+\Omega_t^2\boldsymbol{\xi}_t=\gamma_{12}\boldsymbol{E}_t, \tag{12.1}$$

$$\boldsymbol{P}_t=\gamma_{12}\boldsymbol{\xi}_t+\gamma_{22}\boldsymbol{E}_t \tag{12.2}$$

и дополним их уравнениями Максвелла

$$\operatorname{rot}\boldsymbol{H}=\frac{1}{c}(\dot{\boldsymbol{E}}_t+4\pi\dot{\boldsymbol{P}}_t), \quad \operatorname{rot}\boldsymbol{E}_t=-\frac{1}{c}\dot{\boldsymbol{H}}, \tag{12.3}$$

$$\operatorname{div}\boldsymbol{H}=0, \quad \operatorname{div}(\boldsymbol{E}_t+4\pi\boldsymbol{P}_t)=0, \tag{12.4}$$

связывающими поперечные поля $\boldsymbol{H}$, $\boldsymbol{E}_t$ с поперечной удельной поляризуемостью. Для поперечных полей уравнения (12.4) удовлетворяются автоматически. Решение системы уравнений (12.1)—(12.4) будем искать в виде

$$\frac{E_x}{E_{x0}}=\frac{P_x}{P_{x0}}=\frac{\xi_x}{\xi_{x0}}=\frac{H_y}{H_{y0}}=\exp[i(kz-\omega t)],$$

тогда получим систему уравнений

$$(\Omega_t^2-\omega^2)\xi_x-\gamma_{12}E_x=0, \qquad kE_x=\frac{\omega}{c}H_y,$$

$$P_x=\gamma_{12}\xi_x+\gamma_{22}E_x, \qquad kH_y=\frac{\omega}{c}(E_x+4\pi P_x).$$

Условие нетривиальной разрешимости этой системы сводится к равенству

$$\frac{c^2k^2}{\omega^2} = 4\pi\left(\gamma_{22} + \frac{\gamma_{12}^2}{\Omega_t^2 - \omega^2}\right).$$

Подставив значения (11.10), (11.11) и (11.17), получим окончательно

$$\frac{c^2k^2}{\omega^2} = \frac{\varepsilon_\infty(\Omega_l^2 - \omega^2)}{\Omega_t^2 - \omega^2}. \tag{12.5}$$

Правая часть этого равенства совпадает с диэлектрической поляризуемостью $\varepsilon(\omega)$ кристалла (11.20), вычисленной без учета запаздывания взаимодействия.

Уравнение (12.5) позволяет вычислить значение волнового вектора $\boldsymbol{k}$ как функцию заданной вещественной частоты ω. В этом случае оно определяет условие прохождения через кристалл электромагнитной волны определенной частоты. С другой стороны, решая уравнение (12.5) относительно ω, мы определим частоты новых элементарных возбуждений — *поляритонов* как функцию вещественного волнового вектора $\boldsymbol{k}$. Относительно ω уравнение (12.5) четвертого порядка

$$\varepsilon_\infty\omega^4 - \omega^2(\varepsilon_\infty\Omega_l^2 + k^2c^2) + k^2c^2\Omega_t^2 = 0. \tag{12.6}$$

Если учесть равенство (11.17), то его решения можно записать в виде

$$2\varepsilon_\infty\omega_{1,2}^2 = \Omega_t^2\varepsilon_0 + c^2k^2 \pm \sqrt{(\Omega_t^2\varepsilon_0 + c^2k^2)^2 - 4\Omega_t^2c^2k^2\varepsilon_\infty}. \tag{12.7}$$

При малых значениях k два решения (12.6) принимают вид

$$\omega_2^2(k) = \Omega_t^2\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} + \frac{c^2k^2}{\varepsilon_\infty} = \Omega_l^2 + \frac{c^2k^2}{\varepsilon_\infty}, \tag{12.8}$$

$$\omega_1^2(k) = c^2k^2/\varepsilon_0.$$

При больших значениях k $\left(k \gg \Omega\frac{\sqrt{\varepsilon_0}}{c}\right)$, еще удовлетворяющих условию макроскопического описания $(ka < 1)$,

$$\omega_2^2 = \frac{c^2k^2}{\varepsilon_\infty}, \qquad \omega_1^2 = \Omega_t^2. \tag{12.9}$$

Таким образом, имеются две ветви элементарных возбуждений (поляритонов): первая ветвь с частотами в интервале $0 \leqslant \omega_1(\boldsymbol{k}) < \Omega_t$ и вторая ветвь с частотами в интервале

$$\Omega_t \leqslant \omega_2(\boldsymbol{k}) < \infty.$$

При больших значениях k возбуждения первой ветви совпадают с поперечными фононами, а возбуждения второй ветви — с фотонами в среде с диэлектрической проницаемостью ε_∞.

Однако в окрестности значений $k = \sqrt{\varepsilon_0}\Omega_t/c$ поляритоны представляют собой весьма сложную «смесь» фотонов и фононов.

На правой половине рис. 16 изображены две ветви частот поляритонных возбуждений, на левой половине этого рисунка показано, как проявляются эти возбуждения на значениях показателя преломления n и коэффициента поглощения электромагнитных волн заданной частоты ω, распространяющихся внутри кристалла. Таким образом, поляритонные возбуждения являются не чем иным, как стационарными электромагнитными волнами внутри кристалла. Энергия этих волн естественно включает и энергию поляризационных колебаний кристалла.

В области прозрачности кристалла поляритоны (больших длин волн) тождественно совпадают с фотонами в кристалле, так как отличаются от свободных фотонов той же частоты только меньшей (в n раз) длиной волны. Первая поляритонная ветвь описывает фотоны с частотами, меньшими Ω_t, а вторая — фотоны с частотами, превышающими Ω_t.

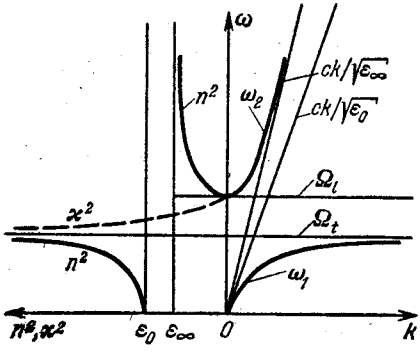


Рис. 16. Зависимости частот ω_1 и ω_2 двух ветвей поляритонных возбуждений от волнового вектора k (справа) и квадратов показателя преломления n^2 и коэффициента поглощения $\varkappa^2$ от частоты ω (слева).

В рассмотренном нами случае не учитывалась дисперсия поперечных фононов. Далее следует иметь в виду, что: 1) формула (11.20) справедлива только вне области поглощения ($\omega \neq \Omega_t$). Поэтому найденные поляритонные ветви соответствуют электромагнитным волнам в кристалле в области прозрачности. При учете конечного времени жизни поперечных фононов и поляритонные состояния будут обладать конечным временем жизни; 2) макроскопическая диэлектрическая проницаемость определена только для кристаллов достаточно больших размеров по сравнению с длиной электромагнитного излучения. Поэтому о поляритонных состояниях можно говорить только в случае кристаллов, размеры которых больше длины волны излучения; и, наконец, 3) в предыдущих рассуждениях предполагалось, что электромагнитное поле находится внутри кристалла и не покидает его. Это справедливо только для кристаллов, окруженных идеальными зеркалами, или имеющими бесконечные размеры. Из кристаллов конечных размеров электромагнитное поле излучается. Это приводит к дополнительному сокращению времени жизни поляритонов.

§ 13*. Квантовая теория поляритонов

Поляритоны представляют собой элементарные возбуждения ионных кристаллов, в которых участвуют поперечное электромагнитное поле и относительные смещения ионов. Смещения ионов из положений равновесия создают в кристалле поляризацию. Кроме того, поляризация кристалла возникает и при закрепленных ионах при смещении их электронов относительно ядер. Эта электронная поляризация кристалла в области частот колебаний ионов характеризуется диэлектрической проницаемостью ε_∞. Мы учтем электронную поляризацию, если будем считать, что электромагнитные волны распространяются в кристалле как в непрерывной среде с диэлектрической проницаемостью ε_∞. Следовательно, их скорость, в отличие от скорости света в пустоте c, будет равна $c/\sqrt{\varepsilon_\infty}$.

Чтобы провести квантование такого поля, рассмотрим плотность функции Лагранжа

$$\mathscr{L}_f = \frac{1}{8\pi}(\varepsilon_\infty \boldsymbol{E}^2 - \boldsymbol{H}^2), \tag{13.1}$$

где $\boldsymbol{E}$ и $\boldsymbol{H}$ — напряженности электрического и магнитного полей, которые выражаются через векторный потенциал $\boldsymbol{A}$ с помощью равенств

$$\boldsymbol{E} = -\frac{1}{c}\dot{\boldsymbol{A}}, \quad \boldsymbol{H} = \operatorname{rot} \boldsymbol{A}, \quad \operatorname{div} \boldsymbol{A} = 0. \tag{13.2}$$

Учитывая, что

$$\frac{\partial \mathscr{L}_f}{\partial \dot{\boldsymbol{A}}} = -\frac{1}{4\pi} \operatorname{rot} \operatorname{rot} \boldsymbol{A},$$

и вычисляя уравнения Лагранжа, получаем первое уравнение Максвелла

$$\frac{\varepsilon_\infty}{c}\frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t} = \operatorname{rot} \boldsymbol{H}. \tag{13.3}$$

Три других уравнения Максвелла следуют автоматически из равенств (13.2)

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial t} = -\operatorname{rot} \boldsymbol{E}, \qquad \operatorname{div} \boldsymbol{H} = \operatorname{div} \boldsymbol{E} = 0.$$

Из (13.3) и (13.2) находим уравнение движения для векторного потенциала

$$\ddot{\boldsymbol{A}} - \frac{c^2}{\varepsilon_\infty}\nabla^2 \boldsymbol{A} = 0. \tag{13.4}$$

Согласно (13.1) обобщенный импульс $\boldsymbol{B}$, сопряженный векторному потенциалу, определяется выражением

$$\boldsymbol{B} = \frac{\partial \mathscr{L}_f}{\partial \dot{\boldsymbol{A}}} = \frac{\varepsilon_\infty}{4\pi c^2}\dot{\boldsymbol{A}}. \tag{13.5}$$

Функция Гамильтона, выраженная через векторный потенциал и обобщенный импульс, принимает вид

$$W_f = \frac{1}{8\pi}\int (\varepsilon_\infty \boldsymbol{E}^2 + \boldsymbol{H}^2)\, d^3r = \int \left(\frac{2\pi c^2}{\varepsilon_\infty}\boldsymbol{B}^2 + \frac{1}{8\pi}(\mathrm{rot}\,\boldsymbol{A})^2\right) d^3r. \quad (13.6)$$

Будем предполагать, что кристалл кубической сингонии с постоянной решетки a имеет форму куба с ребром L и объемом $V = L^3a^3$. На электромагнитное поле, заключенное в кристалле, и на смещения ионов накладываются циклические граничные условия. Тогда можно провести фурье-преобразования

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\boldsymbol{Q},\,\rho} \boldsymbol{e}_\rho(\boldsymbol{Q})\, A_{\boldsymbol{Q}\rho}(t)\, e^{i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{r}}, \qquad A_{\boldsymbol{Q}\rho} = A^*_{-\boldsymbol{Q},\,\rho}, \quad (13.7)$$

$$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\boldsymbol{Q},\,\rho} \boldsymbol{e}_\rho(\boldsymbol{Q})\, B_{\boldsymbol{Q}\rho}(t)\, e^{-i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{r}}, \qquad B_{\boldsymbol{Q}\rho} = B^*_{-\boldsymbol{Q},\,\rho}, \quad (13.8)$$

где компоненты волнового вектора $\boldsymbol{Q}$ пробегают бесконечный ряд дискретных значений

$$Q_l = \frac{2\pi\nu_l}{L}, \quad l = 1, 2, 3; \quad \nu_l = 0, \pm 1, \pm, \ldots, \quad (13.9)$$

$\boldsymbol{e}_\rho(\boldsymbol{Q})$ — единичные векторы поляризации волн, удовлетворяющие условиям *)

$$\boldsymbol{Q}\boldsymbol{e}_\rho(\boldsymbol{Q}) = 0, \quad \boldsymbol{e}_\rho(\boldsymbol{Q})\,\boldsymbol{e}_\beta(\boldsymbol{Q}) = \delta_{\rho\beta}, \qquad \rho, \beta = 1,2. \quad (13.10)$$

Векторный потенциал (13.7) удовлетворяет уравнению (13.4), если $A_{\boldsymbol{Q}\rho}(t)$ изменяются во времени по гармоническому закону

$$A_{\boldsymbol{Q}\rho}(t) = A_{\boldsymbol{Q}\rho}(0)\, e^{-i\omega_{\boldsymbol{Q}}t}, \qquad \omega^2_{\boldsymbol{Q}} = \frac{c^2}{\varepsilon_\infty}\boldsymbol{Q}^2. \quad (13.11)$$

Переход к квантовому описанию состоит в замене $A_{\boldsymbol{Q}\rho}$ и $B_{\boldsymbol{Q}\rho}$ операторами, удовлетворяющими перестановочным соотношениям

$$[\hat{A}_{\boldsymbol{Q}\rho}(t),\ \hat{B}_{\boldsymbol{Q}'\rho'}(t)] = i\hbar\delta_{\boldsymbol{Q}\boldsymbol{Q}'}\delta_{\rho\rho'}.$$

В представлении чисел заполнения операторы $\hat{A}_{\boldsymbol{Q}\rho}$ и $\hat{B}_{\boldsymbol{Q}\rho}$ выражаются через бозе-операторы рождения $a^+_{\boldsymbol{Q}\rho}$ и уничтожения $a_{\boldsymbol{Q}\rho}$

---

*) Вещественные векторы $\boldsymbol{e}_\rho(\boldsymbol{Q})$ определены условиями (13.10) неоднозначно. Можно ввести другую пару единичных векторов, повернутую по отношению к первой в плоскости, перпендикулярной $\boldsymbol{Q}$. Вместо вещественных векторов $\boldsymbol{e}_\rho(\boldsymbol{Q})$, определяющих линейную поляризацию фотонов, можно ввести комплексные векторы

$$\boldsymbol{e}_+(\boldsymbol{Q}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\boldsymbol{e}_1(\boldsymbol{Q}) + i\boldsymbol{e}_2(\boldsymbol{Q})] \quad \text{и} \quad \boldsymbol{e}_-(\boldsymbol{Q}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\boldsymbol{e}_1(\boldsymbol{Q}) - i\boldsymbol{e}_2(\boldsymbol{Q})],$$

характеризующие левую и правую круговые поляризации.

элементарных возбуждений электромагнитного поля (фотонов)

$$\hat{A}_{\boldsymbol{Q}\rho} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\boldsymbol{Q}}\varepsilon_\infty}}\,(a_{\boldsymbol{Q}\rho} + a^+_{-\boldsymbol{Q},\,\rho}), \qquad \hat{B}_{\boldsymbol{Q}\rho} = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_{\boldsymbol{Q}}\varepsilon_\infty}{8\pi c^2}}\,(a^+_{\boldsymbol{Q}\rho} - a_{-\boldsymbol{Q},\,\rho}). \tag{13.12}$$

При этом

$$[a_{\boldsymbol{Q}\rho},\ a^+_{\boldsymbol{Q}_1\rho_1}] = \delta_{\boldsymbol{Q}_1,\,\boldsymbol{Q}}\delta_{\rho,\,\rho_1}, \qquad [a_{\boldsymbol{Q}\rho},\ a_{\boldsymbol{Q}_1,\,\rho_1}] = 0.$$

Проведя преобразования (13.12) в (13.7) и (13.8), получим операторы векторного потенциала и сопряженного к нему обобщенного импульса

$$\begin{aligned}\hat{\boldsymbol{A}}(\boldsymbol{r},\ t) &= \sum_{\boldsymbol{Q},\,\rho}\sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\boldsymbol{Q}}\varepsilon_\infty}}\,\boldsymbol{e}_\rho(\boldsymbol{Q})\,e^{i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{r}}\,(a_{\boldsymbol{Q}\rho} + a^+_{-\boldsymbol{Q},\,\rho}),\\ \hat{\boldsymbol{B}}(\boldsymbol{r},\ t) &= i\sum_{\boldsymbol{Q},\,\rho}\sqrt{\frac{\hbar\omega_{\boldsymbol{Q}}\varepsilon_\infty}{8\pi c^2 V}}\,\boldsymbol{e}_\rho(\boldsymbol{Q})\,e^{-i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{r}}\,(a^+_{\boldsymbol{Q}\rho} - a_{-\boldsymbol{Q},\,\rho}).\end{aligned} \tag{13.13}$$

Переходя в (13.6) к операторам (13.13), интегрируя по объему кристалла и учитывая равенство

$$[\boldsymbol{Q}\boldsymbol{e}_\rho(\boldsymbol{Q})]\,[\boldsymbol{Q}\boldsymbol{e}_{\rho_1}(\boldsymbol{Q})] = Q^2\delta_{\rho\rho_1},$$

получим гамильтониан электромагнитного поля в кристалле

$$\mathscr{H} = \sum_{\boldsymbol{Q},\,\rho}\hbar\omega_{\boldsymbol{Q}}\left(a^+_{\boldsymbol{Q}\rho}a_{\boldsymbol{Q}\rho} + \frac{1}{2}\right). \tag{13.14}$$

Оператор напряженности электрического поля

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\ t) = i\sum_{\boldsymbol{Q},\,\rho}\sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\boldsymbol{Q}}}{V\varepsilon_\infty}}\,\boldsymbol{e}_\rho(\boldsymbol{Q})\,e^{i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{r}}\,(a_{\boldsymbol{Q}\rho} - a^+_{-\boldsymbol{Q},\,\rho}) \tag{13.15}$$

получается из (13.2) при переходе к операторам (13.13).

В изотропной среде электромагнитные волны поперечны и взаимодействуют они только с поперечной поляризацией кристалла. Пусть $\boldsymbol{P}$ — вектор удельной поляризации, обусловленной только смещением ионов из положений равновесия. Тогда плотность энергии взаимодействия поля поперечной поляризации с полем напряженности $\boldsymbol{E}$ будет

$$U_{\text{int}} = -\boldsymbol{P}\boldsymbol{E}. \tag{13.16}$$

Пренебрегая дисперсией частот Ω_t поперечных оптических колебаний, можно записать плотность кинетической и потенциальной энергии поля поляризации кристалла в виде

$$K = \frac{1}{2}\beta\dot{\boldsymbol{P}}^2, \qquad U = \frac{1}{2}\beta\Omega_t^2\boldsymbol{P}^2. \tag{13.17}$$

Параметры β и Ω_t, входящие в (13.17), будут определены ниже.

Итак, плотность функции Лагранжа для поля поляризации кристалла, взаимодействующего с электромагнитным полем, согласно (13.17) и (13.16) определяется выражением

$$\mathscr{L}_0 = \frac{1}{2}\beta\left(\dot{\boldsymbol{P}}^2 - \Omega_t^2 \boldsymbol{P}^2\right) + \boldsymbol{P}\boldsymbol{E}. \tag{13.18}$$

С помощью (13.18) находим уравнения Лагранжа для поля поляризации

$$\beta\left(\ddot{\boldsymbol{P}} + \Omega_t^2 \boldsymbol{P}\right) = \boldsymbol{E}. \tag{13.19}$$

Таким образом, в отсутствие поля $\boldsymbol{E}$ собственные колебания вектора поляризации удовлетворяют уравнению

$$\ddot{\boldsymbol{P}} + \Omega_t^2 \boldsymbol{P} = 0,$$

из которого следует, что величина Ω_t является собственной частотой поперечных колебаний поляризации. В статическом поле $\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0$ согласно (13.19) при смещении ионов возникает поляризация

$$\boldsymbol{P}_0 = \boldsymbol{E}_0/\beta\Omega_t^2.$$

Если ε_0 — диэлектрическая проницаемость кристалла в статическом поле, то удельная поляризация $\boldsymbol{P}_0$ определяется также равенством

$$\boldsymbol{P}_0 = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi}\boldsymbol{E}_0.$$

Сравнивая эти два выражения, находим

$$\beta = \frac{4\pi}{\Omega_t^2(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}. \tag{13.20}$$

Плотность функции Лагранжа электромагнитного поля и поперечной поляризации равна сумме (13.1) и (13.18), т. е.

$$\mathscr{L} = \frac{1}{8\pi}\left[\frac{\varepsilon_\infty}{c^2}\dot{\boldsymbol{A}}^2 - (\operatorname{rot}\boldsymbol{A})^2\right] + \frac{1}{2\beta}\left(\dot{\boldsymbol{P}}^2 - \Omega_t \boldsymbol{P}^2\right) - \frac{1}{c}\boldsymbol{P}\dot{\boldsymbol{A}}. \tag{13.21}$$

Сопряженные импульсы $\boldsymbol{B}$ и $\boldsymbol{\Pi}$ к векторному потенциалу $\boldsymbol{A}$ и поляризации $\boldsymbol{P}$ определяются по общим правилам

$$\boldsymbol{B} = \frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\dot{\boldsymbol{A}}} = \frac{\varepsilon_\infty}{4\pi c^2}\dot{\boldsymbol{A}} - \frac{1}{c}\boldsymbol{P}, \quad \boldsymbol{\Pi} = \frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\dot{\boldsymbol{P}}} = \beta\dot{\boldsymbol{P}}. \tag{13.22}$$

Следовательно, плотность функции Гамильтона

$$\sum_i p_i\dot{q}_i - \mathscr{L} = \frac{1}{8\pi}\left\{\frac{\varepsilon_\infty}{c^2}\dot{\boldsymbol{A}}^2 + (\operatorname{rot}\boldsymbol{A})^2\right\} + \frac{1}{2}\beta\left(\dot{\boldsymbol{P}}^2 + \Omega_t^2\boldsymbol{P}^2\right). \tag{13.23}$$

Чтобы облегчить переход к квантовому описанию, надо в этом выражении обобщенные скорости заменить с помощью (13.22) обобщенными импульсами. Тогда получим полную функцию Гамильтона при интегрировании по объему кристалла

$$W = W_f + W_p + W_{\text{int}}, \tag{13.24}$$

где

$$W_f = \int d^3r \left[\frac{2\pi c^2}{\varepsilon_\infty} \boldsymbol{B}^2 + \frac{(\text{rot } \boldsymbol{A})^2}{8\pi}\right], \tag{13.25}$$

$$W_p = \frac{v}{2\beta} \sum_n [\boldsymbol{\Pi}_n^2 + \beta^2 \Omega_l^2 \boldsymbol{P}_n^2], \tag{13.26}$$

$$W_{\text{int}} = \frac{4\pi c v}{\varepsilon_\infty} \sum_n \boldsymbol{B}(\boldsymbol{n})\, \boldsymbol{P}_n, \tag{13.27}$$

v — объем элементарной ячейки кристалла; $\boldsymbol{P}_n$, $\boldsymbol{\Pi}_n$ — значения удельной поляризации и сопряженного к ней импульса для $\boldsymbol{n}$-й ячейки кристалла.

Выражение (13.25) совпадает с (13.6). Как было показано выше, заменяя $\boldsymbol{A}$ и $\boldsymbol{B}$ операторами (13.13), мы преобразуем его в оператор Гамильтона (13.14).

Функция Гамильтона поля поляризации (13.26) преобразуется в оператор Гамильтона

$$\mathscr{H}_p = \sum_{k,\,\alpha} \hbar\Omega_l (b_{k\alpha}^+ b_{k\alpha} + {}^1/_2) \tag{13.28}$$

при замене $\boldsymbol{P}_n$ и $\boldsymbol{\Pi}_n$ операторами

$$\hat{\boldsymbol{P}}_n = \sqrt{\frac{\hbar}{2\beta V \Omega_l}} \sum_{k,\,\alpha} \boldsymbol{e}_\alpha(\boldsymbol{k})\, e^{ikn} (b_{k\alpha} + b^{\pm}_{-k,\,\alpha}), \tag{13.29}$$

$$\hat{\boldsymbol{\Pi}}_n = i \sqrt{\frac{\hbar\beta\Omega_l}{2V}} \sum_{k,\,\alpha} \boldsymbol{e}_\alpha(\boldsymbol{k})\, e^{-ikn} (b_{k\alpha}^+ - b_{-k,\,\alpha}). \tag{13.30}$$

В (13.28)—(13.30) суммирование выполняется по всем N значениям вектора $\boldsymbol{k}$, лежащим в первой зоне Бриллюэна и по двум значениям α, характеризующим две возможные поляризации поперечных колебаний ионов.

Наконец, переходя в (13.27) к операторам (13.13) и (13.29), получим оператор взаимодействия поля поляризации и электромагнитного поля

$$\mathscr{H}_{\text{int}} = \sum_{k,\,\alpha} \hbar D_k (a_{-k,\,\alpha} - a_{k\alpha}^+)(b_{k\alpha} + b^{\pm}_{-k,\,\alpha}), \tag{13.31}$$

где

$$D_k = -D_k^* = -\frac{i}{2} \sqrt{\frac{\Omega_l \omega_Q (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{\sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty}}}, \qquad \boldsymbol{k} = \boldsymbol{Q}. \tag{13.32}$$

Из (13.31) следует, что фотоны с волновыми векторами $\boldsymbol{Q}$, лежащими вне первой зоны Бриллюэна, не взаимодействуют с фононами оптических поперечных колебаний ионов в кристалле.

Опуская энергии нулевых колебаний и часть оператора $\mathscr{H}_f$ с векторами $\boldsymbol{Q}$, не попадающими в первую зону Бриллюэна, можно записать оператор Гамильтона системы взаимодействующих поперечных фотонов и фононов в виде

$$\mathscr{H} = \frac{1}{2}\sum_{k,\alpha} \mathscr{H}_{k\alpha}, \tag{13.33}$$

где

$$\mathscr{H}_{k\alpha} = \hbar\omega_k (a^+_{k\alpha} a_{k\alpha} + a^+_{-k,\alpha} a_{-k,\alpha}) + \hbar\Omega_l (b^+_{k\alpha} b_{k\alpha} + b^+_{-k,\alpha} b_{-k,\alpha}) - \\ - D_k [(a^+_{k\alpha} - a_{-k,\alpha})(b_{k\alpha} + b^+_{-k,\alpha}) + (a^+_{-k,\alpha} - a_{k\alpha})(b_{-k,\alpha} + b^+_{k\alpha})]. \tag{13.34}$$

В изотропных кристаллах ω_k и D_k не зависят от индекса поляризации α, ниже для упрощения записи мы будем этот индекс опускать.

Диагонализация оператора (13.34) осуществляется каноническим преобразованием к новым бозе-операторам

$$\beta_\mu = u_{\mu 1} a_k + u_{\mu 2} b_k - v_{\mu 1} a^+_{-k} - v_{\mu 2} b^+_{-k}, \qquad \mu = 1,2, \tag{13.35}$$

где $u_{\mu l}$ и $v_{\mu l}$ — четыре вещественные четные функции $\boldsymbol{k}$, которые выбираются так, чтобы оператор (13.34) принял вид

$$\mathscr{H}_k = \sum_{\mu=1}^{2} \hbar\omega_\mu (\boldsymbol{k})\, \beta^+_\mu \beta_\mu + E_0 \tag{13.36}$$

и операторы β_μ удовлетворяли бозевским перестановочным соотношениям

$$[\beta_\mu,\ \beta^+_{\mu_1}] = \delta_{\mu\mu_1}. \tag{13.37}$$

Подставив (13.35) в (13.37) и учтя коммутацию операторов фононов с операторами фотонов, получим систему уравнений

$$\sum_{l=1}^{2} (u_{\mu l} u_{\mu_1 l} - v_{\mu l} v_{\mu_1 l}) = \delta_{\mu\mu_1}. \tag{13.38}$$

Значения $\hbar\omega_\mu$ в (13.36) для каждого $\boldsymbol{k}$ в первой зоне Бриллюэна соответствуют энергии новых элементарных возбуждений — *поляритонов*. Для определения $\hbar\omega_\mu$ вычислим коммутатор $[\beta_\mu, \mathscr{H}_k]$ двумя способами: а) подставим в коммутатор значение (13.36), тогда

$$[\beta_\mu,\ \mathscr{H}_k] = \hbar\omega_\mu (\boldsymbol{k})\, \beta_\mu; \tag{13.39}$$

б) подставим в коммутатор значения (13.34) и (13.35), тогда

$$\frac{1}{\hbar}[\beta_\mu, \mathscr{H}_k] = [u_{\mu 1}\omega_k + D_k(u_{\mu 2} + v_{\mu 2})]a_k + [u_{\mu 2}\Omega_l - D_k(u_{\mu 1} - v_{\mu 1})]b_k + \\ + [v_{\mu 1}\omega_k - D_k(u_{\mu 2} + v_{\mu 2})]a^+_{-k} + [v_{\mu 1}\Omega_l - D_k(u_{\mu 1} - v_{\mu 1})]b^+_{-k}. \quad (13.40)$$

Сравнивая (13.39) с (13.40) при учете (13.35), находим систему уравнений

$$\begin{aligned} (\omega_\mu - \omega_k)u_{\mu 1} &= D_k(u_{\mu 2} + v_{\mu 2}), & (\omega_\mu + \omega_k)v_{\mu 1} &= D_k(u_{\mu 2} + v_{\mu 2}), \\ (\omega_\mu - \Omega_l)u_{\mu 2} &= D_k(v_{\mu 1} - u_{\mu 1}), & (\omega_\mu + \Omega_l)v_{\mu 2} &= D_k(u_{\mu 1} - v_{\mu 1}). \end{aligned} \quad (13.41)$$

Из этих уравнений следуют равенства

$$v_{\mu 1} = \frac{\omega_\mu - \omega_k}{\omega_\mu + \omega_k}u_{\mu 1}, \qquad v_{\mu 2} = \frac{\Omega_l - \omega_\mu}{\Omega_l + \omega_\mu}u_{\mu 2},$$

позволяющие исключить $v_{\mu 1}$ и $v_{\mu 2}$. Таким образом, получаем систему двух однородных уравнений

$$\begin{aligned} (\omega_\mu - \omega_k)(\omega_\mu + \Omega_l)u_{\mu 1} - 2\Omega_l D_k u_{\mu 2} &= 0, \\ 2\omega_k D_k u_{\mu 1} + (\omega_\mu + \omega_k)(\omega_\mu - \Omega_l)u_{\mu 2} &= 0. \end{aligned} \quad (13.42)$$

Условие разрешимости этой системы сводится к уравнению

$$\omega^4 - \omega^2\left[\Omega_l^2 + \frac{c^2k^2}{\varepsilon_\infty}\right] + \frac{\Omega_l^2 c^2 k^2}{\varepsilon_\infty} = 0, \quad (13.43)$$

определяющему две ветви новых элементарных возбуждений

$$\omega_\mu^2(k) = \frac{1}{2\varepsilon_\infty}(\Omega_l^2\varepsilon_0 + c^2k^2 \pm \sqrt{(\varepsilon_0\Omega_l^2 + c^2k^2)^2 - 4\Omega_l^2 c^2 k^2 \varepsilon_\infty}). \quad (13.44)$$

Эти значения в точности совпадают с решениями (12.7), полученными в классической теории.

Решая уравнение (13.43) относительно c^2k^2 при фиксированной частоте ω, определим диэлектрическую проницаемость кристалла

$$\varepsilon(\omega) \equiv \frac{c^2k^2}{\omega^2} = \frac{\varepsilon_\infty(\Omega_l^2 - \omega^2)}{\Omega_t^2 - \omega^2}, \quad (13.45)$$

характеризующую отклик кристалла на внешнее воздействие. Выражение (13.45) имеет смысл и для частот ω, лежащих в области «щели» ($\Omega_t \leqslant \omega \leqslant \Omega_l$) в спектре поляритонов. В этой области k является чисто мнимым и определяет закон убывания амплитуды плоской волны частоты ω при ее прохождении в кристалле. При учете (11.17) диэлектрическая проницаемость (13.45) преобразуется к виду

$$\varepsilon(\omega) \equiv \frac{c^2k^2}{\omega^2} = \frac{\Omega_l^2(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{\Omega_t^2 - \omega^2} + \varepsilon_\infty. \quad (13.46)$$

§ 14. Элементарная теория взаимодействия света с фононами

Взаимодействие фотонов с фононами в кристаллах проявляется в явлениях поглощения, испускания и рассеяния света. Как было показано в предыдущих параграфах, в кристалле, содержащем σ атомов, в элементарной ячейке имеется 3σ ветвей колебаний с частотами $\Omega_\alpha(\boldsymbol{k})$ ($\alpha = 1, 2, \ldots, 3\sigma$). Оператор Гамильтона этих колебаний

$$\mathscr{H}_{\text{ph}} = \sum_{\boldsymbol{k},\,\alpha} \hbar\Omega_\alpha(\boldsymbol{k})\,(b^+_{\boldsymbol{k}\alpha} b_{\boldsymbol{k}\alpha} + {}^1/_2). \tag{14.1}$$

Оператор вектора смещений атома с массой m_β в элементарной ячейке $\boldsymbol{n}$ для α-й ветви колебаний имеет вид

$$\hat{\xi}^{(\alpha)}_{\boldsymbol{n}\beta} = \sum_{\boldsymbol{k}} \sqrt{\frac{\hbar}{2Nm_\beta\Omega_\alpha(\boldsymbol{k})}}\, e^{(\alpha)}_\beta(\boldsymbol{k})\,[b_{\boldsymbol{k}\alpha} + b^+_{-\boldsymbol{k},\,\alpha}]\, e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{n}}, \tag{14.2}$$

$$\beta = 1, 2, \ldots, \sigma.$$

Единичные векторы $e^{(\alpha)}_\beta(\boldsymbol{k})$, характеризующие направления колебаний, удовлетворяют соотношениям

$$\sum_{\beta=1}^{\sigma} e^{(\alpha)}_\beta(\boldsymbol{k})\, e^{(\alpha')}_\beta(\boldsymbol{k}) = \delta_{\alpha'\alpha}. \tag{14.3}$$

Пусть α — ветвь таких колебаний, при которых изменяется электрический момент единичной ячейки кристалла. Оператор этого момента можно определить выражением

$$\boldsymbol{d}^{(\alpha)}(\boldsymbol{n}) = \sum_{\beta=1}^{\sigma} \epsilon_\beta \xi^{(\alpha)}_{\boldsymbol{n}\beta} = \sum_{\boldsymbol{k}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\Omega_\alpha(\boldsymbol{k})\,N}}\, \boldsymbol{d}^{(\alpha)}(\boldsymbol{k})\,(b_{\boldsymbol{k}\alpha} + b^+_{-\boldsymbol{k},\,\alpha})\, e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{n}}, \tag{14.4}$$

где ϵ_β — электрический заряд атома β;

$$\boldsymbol{d}^{(\alpha)}(\boldsymbol{k}) = \sum_{\beta=1}^{\sigma} \frac{\epsilon_\beta}{\sqrt{m_\beta}}\, e^{(\alpha)}_\beta(\boldsymbol{k}). \tag{14.5}$$

Компоненты вектора электрического момента (14.5) преобразуются при операциях симметрии кристалла как координаты x, y, z. Поэтому этот оператор отличен от нуля только для ветвей колебаний, которые относятся к неприводимым представлениям точечной группы кристалла таким же, как и координаты x, y, z. Например, для точечных групп C_{2h} (табл. 5) и D_2 (табл. 6) отличный от нуля дипольный момент может быть только у колебаний, относящихся, соответственно к неприводимым представлениям A_u, B_u и B_1, B_2, B_3.

В дипольном приближении оператор взаимодействия фононов ветви α с электромагнитным полем, определяющий поглощение и испускание фононов, можно записать в виде

$$\mathscr{H}_{\text{int}} = -\sum_{n} \boldsymbol{d}_n^{(\alpha)} \boldsymbol{E}(n), \qquad (14.6)$$

где $\boldsymbol{E}(n)$ — оператор напряженности электрического поля в узле n.

Таблица 5

Неприводимые представления группы C_{2h}

C_{2h}	E	C_2^z	σ_z	i	
A_g	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2, xy
A_u	1	1	−1	−1	z
B_g	1	−1	−1	1	xz, yz
B_u	1	−1	1	−1	x, y

Таблица 6

Неприводимые представления группы D_2

D_2	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	
A_1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	−1	−1	xy, z
B_2	1	−1	1	−1	xz, y
B_3	1	−1	−1	1	yz, x

Он выражается через операторы рождения и уничтожения фотонов (см. (13.15))

$$\boldsymbol{E}(n) = i\sqrt{\frac{2\pi\hbar}{N\varepsilon}} \sum_{\boldsymbol{Q},\,\rho} \boldsymbol{e}_\rho(\boldsymbol{Q}) \sqrt{\omega_{\boldsymbol{Q}}}\,(a_{\boldsymbol{Q}\rho} - a^{+}_{-\boldsymbol{Q},\,\rho})\, e^{i\boldsymbol{Q}n}, \qquad (14.7)$$

где $\boldsymbol{e}_\rho(\boldsymbol{Q})$ — единичные векторы поляризации фотона, имеющего волновой вектор $\boldsymbol{Q}$; ε — диэлектрическая проницаемость кристалла, обусловленная возбужденными состояниями, не участвующими в исследуемом взаимном превращении фотонов и фононов.

Частота $\omega_{\boldsymbol{Q}}$ обычно соответствует области прозрачности кристалла. Операторы $a^{+}_{\boldsymbol{Q}\rho}$ и $a_{\boldsymbol{Q}\rho}$ являются операторами рождения и уничтожения фотонов в кристалле, т. е. поляритонов (по отношению к электронным возбуждениям ионов) частоты $\omega_{\boldsymbol{Q}}$ с волновым вектором $\boldsymbol{Q}$. Далее в этом параграфе мы будем называть такие поляритоны *фотонами в кристалле* или просто фотонами, чтобы отличать их от инфракрасных поляритонов, соответствующих оптическим колебаниям ионов в кристалле, которые рассматриваются в § 14.1. Подставив (14.5) и (14.7) в (14.6), получаем оператор взаимодействия фотонов и фононов

$$\mathscr{H}_{\text{int}} = i\sum_{\boldsymbol{Q},\,\rho} \sqrt{\frac{\pi\hbar^2\omega(\boldsymbol{Q})}{\varepsilon\Omega_\alpha(\boldsymbol{Q})}}\,(\boldsymbol{e}_\rho(\boldsymbol{Q})\,\boldsymbol{d}^{(\alpha)}(\boldsymbol{Q}))\,(b^{+}_{-\boldsymbol{Q},\,\alpha} b^{+}_{\boldsymbol{Q}\alpha})\,(a_{\boldsymbol{Q}\rho} - a^{+}_{-\boldsymbol{Q},\,\rho}). \qquad (14.8)$$

Входящие в (14.8) слагаемые, пропорциональные операторам $b^{+}_{\boldsymbol{Q}\alpha}a_{\boldsymbol{Q}\rho}$ и $b_{\boldsymbol{Q}\alpha}a^{+}_{\boldsymbol{Q}\rho}$, ответственны за преобразование фотона в фонон

и обратный процесс. Если условиться изображать операторы $a_{\boldsymbol{Q}\rho}$, $b_{\boldsymbol{Q}\alpha}$ соответственно волнистой и пунктирной линиями, идущими к узловой точке, а операторы $a^{+}_{\boldsymbol{Q}\rho}$, $b^{+}_{\boldsymbol{Q}\alpha}$ такими же линиями, уходящими от узловой точки, то процессы взаимного преобразования фотонов и фононов можно описать двумя графиками, изображенными на рис. 17, *а*. Согласно (14.8) такие превращения возможны, если:

1) волновые векторы фотона и фонона совпадают (закон сохранения импульса);

2) вектор поляризации фотона $\boldsymbol{e}_{\rho}(\boldsymbol{Q})$ не перпендикулярен вектору дипольного момента колебаний $\boldsymbol{d}^{\alpha}(\boldsymbol{Q})$;

3) выполняется закон сохранения энергии

$$\hbar\omega_{\boldsymbol{Q}} = \hbar\Omega_{\boldsymbol{Q}}.$$

В первом приближении вероятности таких превращений в единицу времени можно вычислить с помощью общей формулы квантовой механики (золотое правило Ферми [5])

$$\frac{dw}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar}\sum_{f} |\langle f|\mathscr{H}_{\text{int}}|i\rangle|^2\,\delta(E_f - E_i), \tag{14.9}$$

где E_f и E_i — энергии конечного и начального состояний системы. Суммирование выполняется по всем конечным состояниям f, обладающим нужным признаком. Пусть $\rho(E_f)$ — число таких состояний, приходящихся на единицу объема и единичный интервал энергии. Тогда, заменяя сумму интегралом по E_f, получим

$$\frac{dw}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle f|\mathscr{H}_{\text{int}}|i\rangle|^2\,\rho(E_f), \qquad E_i = E_f. \tag{14.9а}$$

В частности, при переходе системы из состояния $|i\rangle = |n_{\boldsymbol{Q}\rho}, \nu_{\boldsymbol{Q}\alpha}\rangle$ в состояние $|f\rangle = |n_{\boldsymbol{Q}\rho} - 1, \nu_{\boldsymbol{Q}\alpha} + 1\rangle$ при испускании в единичный телесный угол (вблизи направления, определяемого законом сохранения импульса) фонона частоты ω имеем $\rho(E_f) = \frac{\omega^2}{\hbar(2\pi v)^3}$. Следовательно, вероятность такого перехода в единицу времени определяется выражением

$$\frac{dw}{dt} = \frac{\omega^3}{2\pi\hbar v^3 \varepsilon}|\boldsymbol{e}_{\rho}(\boldsymbol{Q})\,\boldsymbol{d}^{(\alpha)}(\boldsymbol{Q})|^2\,n_{\boldsymbol{Q}\rho}(\nu_{\boldsymbol{Q}\alpha} + 1),$$

где $\nu_{\boldsymbol{Q}\alpha}$ и $n_{\boldsymbol{Q}\rho}$ — числа фононов и фотонов в начальном состоянии, v — скорость фонона.

Приведенное выражение описывает поглощение света кристаллом только в том случае, когда из-за взаимодействия с другими многочисленными колебательными степенями свободы кристалла энергия оптического колебания распределяется между ними за время, значительно меньшее времени обратного превращения оптического фонона в фотон.

14.1. Рассеяние света на поляритонах, обусловленных оптическими колебаниями ионов. Смещения ионов из положений равновесия могут изменять поляризуемость элементарной ячейки кристалла. Изменение поляризуемости, обусловленное смещениями ионов при α-й ветви колебаний, можно записать в виде

$$\Delta\alpha_{lj}(\boldsymbol{n}) = \sum_{\rho,\, i} B_{lj;\, i}(\rho)\, \xi_i^{(\alpha)}(\boldsymbol{n},\, \rho). \qquad (14.10)$$

Поскольку поляризуемость α_{lj} является симметричным тензором второго ранга, то (14.10) отлично от нуля только для ветвей колебаний, относящихся к неприводимым представлениям, характеризующим преобразования произведений координат x, y, z. В частности, к таким колебаниям относятся все полностью симметричные колебания. Для кристаллов с точечной группой симметрии C_{2h} и D_2 согласно табл. 5 и 6 изменение поляризуемости

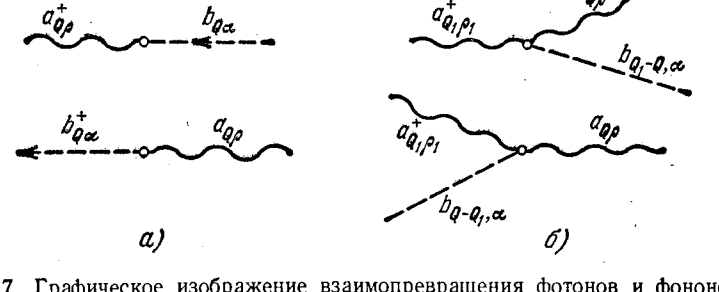


Рис. 17. Графическое изображение взаимопревращения фотонов и фононов (*а*) и процесса комбинационного рассеяния (*б*).

должно наблюдаться при колебаниях, относящихся к неприводимым представлениям A_g и B_g и $A_1B_1B_2B_3$. Такие колебания называются активными в рамановском спектре, так как они проявляются при рамановском или комбинационном рассеянии. В кристаллах, обладающих центром симметрии, колебания, активные в рамановском спектре, неактивны в инфракрасном и наоборот. В кристаллах, не имеющих центра симметрии, могут быть колебания одновременно активные в инфракрасном и рамановском спектрах.

В электрическом поле поляризуемость (14.10) приводит к появлению дополнительного электрического момента

$$\Delta P_l(\boldsymbol{n}) = \sum_j \Delta\alpha_{lj}(\boldsymbol{n})\, E_j(\boldsymbol{n}).$$

Поэтому взаимодействие колебаний, изменяющих поляризуемость кристалла, с электрическим полем фотонов в кристалле определяется выражением, квадратичным относительно напряженности

этого поля

$$-\sum_{l,\,n} E_l(n)\,\Delta P_l(n) = -\sum_{n,\,l,\,j} E_l(n)\,\Delta\alpha_{lj}^{(n)}\,E_j(n). \qquad (14.11)$$

Заменяя в этом выражении напряженности электрического поля операторами (14.7) и смещения в (14.10) операторами (14.2), получим оператор взаимодействия электромагнитного поля и колебаний ветви α в представлении чисел заполнения, определяющий комбинационное рассеяние фотонов в среде (поляритонов частоты $\omega_{\boldsymbol{Q}}$):

$$\mathscr{H}_{\text{int}}^{(\alpha)} = \sum_{\substack{\rho,\,\rho'\\ \boldsymbol{Q},\,\boldsymbol{Q}'}} D_{\alpha\rho\rho'}(\boldsymbol{Q},\,\boldsymbol{Q}')\,(b_{-\boldsymbol{k},\,\alpha} + b_{\boldsymbol{k}\alpha}^{+})\times$$

$$\times\,(a_{\boldsymbol{Q}\rho} - a_{-\boldsymbol{Q},\,\rho}^{+})\,(a_{\boldsymbol{Q}'\rho'} - a_{-\boldsymbol{Q}',\,\rho'}^{+}), \qquad (14.12)$$

где

$$D_{\alpha\rho\rho''}(\boldsymbol{Q},\,\boldsymbol{Q}') = \sum_{l,\,j,\,i,\,\alpha} \sqrt{\frac{2\pi^2\hbar^3\omega_{\boldsymbol{Q}}\,\omega_{\boldsymbol{Q}'}}{m_\alpha\Omega_\alpha(\boldsymbol{k})}}\,B_{lj;\,i}(\alpha)\,e_{\rho l}(\boldsymbol{Q})\,e_{\rho' j}(\boldsymbol{Q}')\,e_{\alpha i}^{(\alpha)}(\boldsymbol{k}),$$

$$\boldsymbol{k} = \boldsymbol{Q} - \boldsymbol{Q}'.$$

Комбинационное рассеяние изучается обычно при условии, когда $\omega_{\boldsymbol{Q}},\ \omega_{\boldsymbol{Q}'} \gg \Omega_\alpha(\boldsymbol{k})$. В этом случае слагаемые оператора (14.12), допускающие сохранение энергии, будут содержать только произведения операторов

$$b_{\boldsymbol{Q}-\boldsymbol{Q}',\,\alpha}^{+} a_{\boldsymbol{Q}'\rho'}^{+} a_{\boldsymbol{Q}\rho}, \qquad a_{\boldsymbol{Q}'\rho'}^{+} a_{\boldsymbol{Q}\rho} b_{\boldsymbol{Q}'-\boldsymbol{Q},\,\alpha},$$

которые изображают процессы рассеяния фотонов с испусканием фонона (*стоксова компонента*) и рассеяния фотонов с поглощением фонона (*антистоксова компонента*). Эти процессы допускают графическое изображение, указанное на рис. 17, *б*.

Процесс, соответствующий оператору

$$D_{\alpha\rho\rho'}(\boldsymbol{Q},\,\boldsymbol{Q}')\,b_{\boldsymbol{Q}-\boldsymbol{Q}',\,\alpha}^{+} a_{\boldsymbol{Q}'\rho}^{+} a_{\boldsymbol{Q}\rho}, \qquad (14.13)$$

можно рассматривать как процесс распада в кристалле фотонов возбуждающего света на фотон рассеянного света и фонон. Иногда такие процессы называют *параметрической люминесценцией*.

Как было показано в §§ 12, 13, в ионных кристаллах поперечные колебания ионов неразрывно связаны с электромагнитным полем тех же частот. Поэтому элементарные возбуждения с определенным значением волнового вектора, строго говоря, являются не фононами, а поляритонами. При исследовании поглощения и отражения света кристаллом в области инфракрасных частот, соответствующих колебаниям ионов, наблюдается полоса поглощения с частотой Ω_t, а поляритоны проявляют себя только тем, что происходит полное отражение света на частотах, попадающих

в область «щели» поляритонного спектра. Однако границы этой «щели» определяются частотами Ω_t и Ω_l, которые характеризуют поперечные и продольные колебания ионов без учета запаздывания взаимодействий. Полюс диэлектрической проницаемости кристалла, характеризующий положение резонансной полосы поглощения и кривую дисперсии показателя преломления, расположен также при частотах $\omega = \Omega_t$.

Когда на кристалл падает свет частоты ω, соответствующий частоте инфракрасного поглощения ($\omega = \Omega_t$), внутри кристалла распространяется пространственно-неоднородная (затухающая) волна, не имеющая определенного значения волнового вектора.

При комбинационном рассеянии света изменение частоты фотонов связано с передачей части их энергии элементарным возбуждениям. В ионных кристаллах таковыми являются поляритоны, поэтому при распаде падающего фотона рождаются поляритон и рассеянный фотон. Если ω_Q, ω_{Q_1}, $\boldsymbol{Q}$, $\boldsymbol{Q}_1$ — частоты и волновые векторы падающего и рассеянного фотонов, $\Omega(\boldsymbol{k})$ и $\boldsymbol{k}$ — частота и волновой вектор поляритона, то при комбинационном рассеянии должны выполняться равенства

$$\omega_Q = \omega_{Q_1} + \Omega(\boldsymbol{k}), \tag{14.14}$$

$$\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{Q}_1 + \boldsymbol{k}, \tag{14.15}$$

выражающие закон сохранения энергии и импульса. Пусть θ — угол рассеяния, тогда из (14.15) следует

$$\boldsymbol{k}^2 = \boldsymbol{Q}^2 + \boldsymbol{Q}_1^2 - 2QQ_1\cos\theta, \tag{14.16}$$

где

$$\boldsymbol{Q} = n(\omega_Q)\frac{\omega_Q}{c}, \quad \boldsymbol{Q}_1 = n(\omega_{Q_1})\frac{\omega_{Q_1}}{c},$$

$n(\omega)$ — показатель преломления для фотонов частоты ω. При малых углах рассеяния равенство (14.16) преобразуется к виду

$$\boldsymbol{k}^2 = (\boldsymbol{Q} - \boldsymbol{Q}_1)^2 + \theta^2 QQ_1.$$

Поскольку $\omega_Q \gg \Omega$, можно положить $|\boldsymbol{Q} - \boldsymbol{Q}_1| = \Omega\left|\left(\frac{\partial Q}{\partial\omega}\right)_{\omega_Q}\right|$, $QQ_1 \approx Q^2 = n^2(\omega_Q)\frac{\omega_Q^2}{c^2}$, тогда получим равенство

$$\boldsymbol{k}^2 = \Omega^2\left(\frac{\partial Q}{\partial\omega}\right)_{\omega_Q} + \theta^2 n^2(\omega_Q)\frac{\omega_Q^2}{c^2}, \tag{14.16а}$$

определяющее связь между $\boldsymbol{k}$ и Ω для каждого заданного угла рассеяния.

Поляритоны существенно отличаются от фононов и фотонов той же частоты только для значений волновых векторов $k \approx k_0 \equiv \equiv \frac{1}{c}\Omega_l n(\Omega_l)$. Нижняя ветвь поляритонов при $k \ll k_0$ совпадает

с фотонами, а при $k \gg k_0$ — с фононами поперечных колебаний без запаздывания. При $\omega_Q \gg \Omega_t$ выполняется неравенство $Q \approx \approx Q_1 \gg k_0$. В обычных экспериментах по рамановскому рассеянию наблюдаются фотоны, рассеянные под углом 90°. В этом случае согласно (14.15) $k = \sqrt{2}\, Q \gg k_0$, т. е. в рассеянии проявляются поляритоны с частотой Ω_t, которые практически не отличаются от фононов.

При малых углах рассеяния ($< 10°$) значение k приближается к k_0, поэтому в рассеянии будут участвовать поляритоны с частотой, меньшей Ω_t. По мере уменьшения угла рассеяния значение k и частота поляритонов уменьшаются и при $k \ll k_0$ поляритоны практически совпадают со светом больших длин волн. Комбинационное рассеяние можно рассматривать как рассеяние в кристалле фотонов большой частоты на фотонах малой частоты. Такое рассеяние обусловлено нелинейной (по полю) природой взаимодействия (14.11).

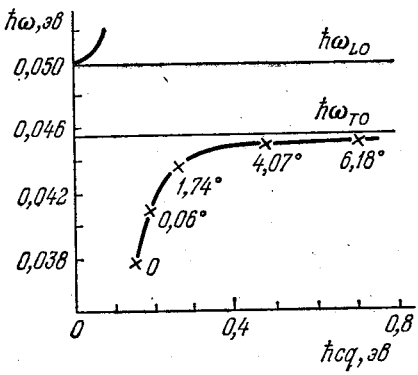


Рис. 18. Поляритонные ветви для кристалла CaP.

Крестиками указаны значения частот, полученные в работе Генри и Хопфельда [10] при исследовании комбинационного рассеяния под малыми углами.

Указанное выше комбинационное рассеяние на поляритонах инфракрасных колебаний может наблюдаться только в кристаллах, не имеющих центра инверсии. В рассеянии будут участвовать ветви колебаний одновременно активные как в инфракрасном спектре, так и в рамановском спектре. Если колебание активно в инфракрасном спектре, то оно характеризуется изменением электрического дипольного момента элементарной ячейки кристалла. Только в этом случае связь колебаний с излучением велика и поляритоны отличаются от фононов в некоторой области значений волновых векторов. Если эти колебания одновременно активны в рамановском спектре, то их можно наблюдать при малых углах рассеяния.

Одновременная активность в комбинационном и инфракрасном спектре наблюдается для некоторых ветвей колебаний в пьезоэлектрических кристаллах. Первые наблюдения рамановского рассеяния на поляритонах были сделаны в работе Генди и Хопфельда [10] в 1965 г. при исследовании рассеяний лазерного излучения ($\lambda = 6328$ Å) кристаллами GaP, относящимися к кубической сингонии и не имеющими центра симметрии. Эти кристаллы имеют по два иона в элементарной ячейке и одну ветвь поперечных оптических фононов. Наблюдалось изменение частоты

рассеянного света при уменьшении угла рассеяния от 5 до 0° в соответствии с изменением энергии поляритонов при уменьшении их волнового вектора. Рис. 18 иллюстрирует основные результаты этих экспериментов. Сплошная кривая соответствует теоретическому спектру поляритонов без затухания. Крестиками отмечены измеренные значения потери энергии фотонами, рассеянными под различными углами (внутри кристалла).

Аналогичные результаты были получены в работе [11] для кристаллов ZnO и в работе [12] для кристаллов α-кварца. Последний кристалл имеет 9 ионов в элементарной ячейке и 8 ветвей поперечных оптических (двукратно вырожденных) ветвей фононов, активных в инфракрасном и рамановском спектрах. Они обнаружили, что поляритоны, связанные с фононами частоты 1072 $см^{-1}$, при уменьшении угла рассеяния от 90 до 0° уменьшают свою частоту от 1 072 до 820 $см^{-1}$. В табл. 7 приведены частоты поляритонов для разных углов рассеяния внутри кристалла, измеренные в этой работе. Комбинационное рассеяние на поляритонах в кристаллах $LiNbO_3$ и $BaNaNbO_{15}$ исследовалось в работах Стерина с сотрудниками (см. [13—15]).

Таблица 7

Частоты поляритонов в α-кварце, измеренные при исследовании комбинационного рассеяния

Угол рассеяния, *град*	Частота, $см^{-1}$	Угол рассеяния, *град*	Частота, $см^{-1}$	Угол рассеяния, *град*	Частота, $см^{-1}$
90	1072	3,6	978	90	450
9,6	1042	3,0	966	4,8	443
7,2	1031	2,4	940	2,4	430
6,0	1034	1,8	928	1,2	407
4,8	1004	1,2	909		

Вероятность комбинационного рассеяния под углом θ в одну секунду может быть рассчитана по формуле

$$\frac{dw(\theta)}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{f,\rho} |\langle f | \mathscr{H}' | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i), \qquad (14.17)$$

где оператор $\mathscr{H}'$ определен выражением (14.12);

$$|i\rangle = |O_{Q_1\rho_1}, O_{k\alpha}, 1_{Q\rho}\rangle,$$

$$|f\rangle = |1_{Q_1\rho_1}, 1_{kd}, O_{Q\rho}\rangle,$$

$$E_f = \hbar(\omega_{Q_1} + \Omega(k)), \quad E_i = \hbar\omega_Q.$$

Суммирование в (14.17) выполняется по двум состояниям поляризации ρ и по всем конечным состояниям, при которых рассеивается второй фотон под углом θ к направлению движения

падающего фотона. Заменяя в (14.17) сумму интегралом по волновым векторам рассеянного фотона и учитывая (14.12), имеем

$$\frac{d\omega(\boldsymbol{Q})}{dt}=\frac{V}{(2\pi)^2\hbar}\int|D_{\alpha\rho\rho_1}(\boldsymbol{Q},\ \boldsymbol{Q}_1)|^2\,\delta(E_f-E_i)\,Q_1^2\,dQ_1.$$

При вычислении интеграла следует использовать равенство

$$\delta(E_f-E_i)=\sum_i\frac{\delta(Q_1-Q_1^i)}{\left(\dfrac{\partial E_f}{\partial Q_1}\right)_{Q_1=Q_1^i}},$$

где Q_1^i — корни уравнения $E_f-E_i=0$ при фиксированном угле рассеяния θ.

Обычно комбинационное рассеяние изучается при условиях, когда частоты и волновые векторы падающего и рассеянного фотонов вещественны. Тогда из (14.14) и (14.15) следует вещественность $\Omega(\boldsymbol{k})$ и $\boldsymbol{k}$ для поляритонов. Однако в реальных кристаллах поляритоны при вещественном $\boldsymbol{k}$ всегда обладают затуханием и диэлектрическая проницаемость, обусловленная поляритонами, должна иметь вид

$$\varepsilon(\omega)=\varepsilon_\infty+\frac{\Omega_t^2(\varepsilon_0-\varepsilon_\infty)}{\Omega_t^2-\omega^2+i\omega\Gamma}. \tag{14.18}$$

Например, из данных об отражении инфракрасного излучения от кристалла $LiNbO_3$ были найдены следующие значения параметров:

$$\varepsilon_0-\varepsilon_\infty=2{,}55,\ \Omega_t=628\ см^{-1}\ \text{и}\ \Gamma=34\ см^{-1}. \tag{14.19}$$

Для определения теоретических законов дисперсии поляритонов в работах [16, 17] предлагалось использовать уравнение

$$\frac{c^2k^2}{\omega^2}=\operatorname{Re}\varepsilon(\omega), \tag{14.20}$$

где $\varepsilon(\omega)$ определено (14.18). Соответствующая кривая дисперсии была построена для значений параметров (14.19). Характерной особенностью этой кривой является то, что она «возвращается» к малым значениям k, начиная от $k_0=2200\ см^{-1}$. Чем больше Γ, тем меньше значение k_0. Экспериментальные значения энергии поляритонов, полученные в работе [18] при исследовании рассеяния фотонов под малыми углами, хорошо ложатся на дисперсионную кривую поляритов, полученную при решении уравнения (13.46) без учета затухания поляритонов $\Gamma=0$.

Использование для вычисления дисперсии поляритонов уравнения (14.20) или, как предложено в работе [18], уравнения

$$\frac{c^2k^2}{\omega^2}=\frac{1}{2}\left\{\operatorname{Re}\varepsilon(\omega)+\sqrt{[\operatorname{Re}\varepsilon(\omega)^2+[\operatorname{Im}\varepsilon(\omega)]^2}\right\}$$

не имеет теоретического обоснования. Затухание поляритонов приводит к тому, что каждый уровень поляритонов $\Omega(\boldsymbol{k})$, полученный при фиксированном вещественном $\boldsymbol{k}$ из уравнения (13.46), становится квазистационарным, т. е. характеризуется определенным временем жизни или шириной Г.

Теория комбинационного рассеяния света на поляритонах с учетом их затухания развивалась в работах Бурштейна, Ушиоды и Пинчука [19], Бенсона и Миллса [16], Аграновича и Гинзбурга [20]. К сожалению, в этих работах при определении плотности конечных состояний (или эквивалентной ей величины) не учитывалась групповая скорость поляритонов. Поэтому полученные выражения имеют ограниченную область применимости (см. ниже).

Последовательный учет эффекта затухания и групповой скорости поляритонов проведен в работах Стрижевского и его сотрудников [21—26] на основе как феноменологической, так и микроскопической теории. В этих работах показано, что при изолированном фононном колебании с частотой $\omega_f - i\Gamma/2$ положение максимума интенсивности рассеяния отвечает дисперсионной кривой поляритонов, которые возникали бы в процессе рассеяния без учета затухания. Влияние затухания проявляется в уширении максимума. Интегральное по частоте сечение рассеяния фотонов в единичный телесный угол вблизи направления, заданного углом рассеяния θ, не зависит от затухания и приближенно может быть представлено в виде произведения двух сомножителей

$$\sigma(\theta) \equiv \int \sigma(\theta,\ \omega)\, d\omega = \sigma_0(\theta)\, M(\theta), \tag{14.21}$$

где

$$\sigma_0(\theta) = \frac{\xi_p F v_p \sigma_f}{c\sqrt{\varepsilon_p}} \left[A + \frac{1}{1-\xi_p^2}\right]^2, \tag{14.22}$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{F}{1-\xi_p^2}, \qquad \xi \equiv \omega/\omega_f,$$

$$M(\theta) = \left[1 - \frac{v_p}{v_s}\cos\psi_p\right]^{-1}. \tag{14.23}$$

В этих выражениях $\varepsilon(\omega)$ — диэлектрическая проницаемость в поляритонной области частот (без учета затухания); ε_∞ — высокочастотный предел $\varepsilon(\omega)$; F — сила осциллятора фононного колебания; индекс p означает, что соответствующая величина берется при значении частоты $\omega = \omega_p(\theta)$, соответствующей центру линии рассеяния; v_p и v_s — групповые скорости поляритонов и фононов; ψ_p — угол между волновыми векторами поляритона $\boldsymbol{k}_p$ и фонона $\boldsymbol{k}_s$; A — электронно-деформационный параметр [25].

Частота $\omega_p(\theta)$ является корнем уравнения

$$c^2 |\boldsymbol{k}_l - \boldsymbol{k}_s| - \omega^2 \varepsilon(\omega) = 0;$$

$\boldsymbol{k}_l$ — волновой вектор возбуждающего излучения.

Результаты работ [16—20] отвечают приближению, при котором $v_p \to 0$ и $M = 1$. Необходимость введения множителя M, учитывающего групповую скорость поляритонов, отмечалась также в работе Климонтовича и Емельянова [27].

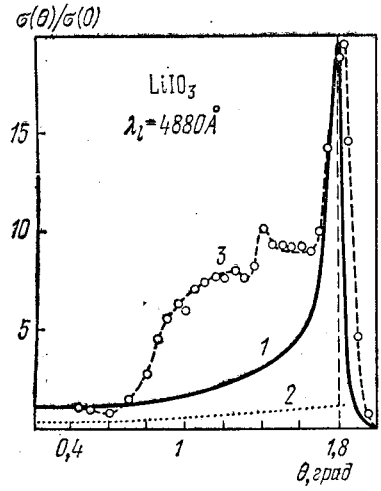


Рис. 19. Сечение комбинационного рассеяния света с $\lambda = 4880$ Å в кристалле $LiIO_3$

Кривая *1* соответствует расчетам Стрижевского с сотрудниками [26]. Пунктирная кривая *2* соответствует теории, не учитывающей групповую скорость поляритонов. Точки на кривой *3* соответствуют экспериментальным значениям.

В некоторых кристаллах возможны такие значения ψ_0 и, соответственно, угла рассеяния θ_0, при которых

$$v_s = v_p \cos\psi_0, \qquad M \to \infty.$$

Вблизи критического угла рассеяния приближенное выражение (14.21) теряет смысл. Правильное значение $\sigma(\theta)$ в этом случае может быть получено путем более точного интегрирования контура рассеяния. Такое интегрирование проведено в работах [26, 28].

Роль учета конечного значения групповой скорости поляритонов иллюстрируется рис. 19, на котором сплошная кривая *1* соответствует расчету, выполненному Понатом, Стрижевским и Яшкиром [26], сечения рассеяния излучения с $\lambda_l = 4880$ Å на верхней поляритонной ветви кристалла $LiIO_3$. Пунктирная кривая *2* соответствует теоретическому значению сечения рассеяния при $v_p = 0$. Точки на кривой *3* соответствуют экспериментальным значениям сечения рассеяния.

§ 15. Определение спектра колебаний решетки с помощью рассеяния нейтронов

Для исследования колебаний атомов в твердых телах в последнее время широко используется рассеяние медленных (энергия меньше 0,025 *эв*) нейтронов. Длина волны таких нейтронов меньше $2 \cdot 10^{-8}$ *см*, т. е. сравнима с расстояниями между ядрами в твердом теле ($\sim 10^{-8}$ *см*), поэтому в рассеянии наблюдаются интерференционные эффекты, обусловленные согласованным рас-

сеянием нейтронов на многих ядрах. Интерференция особенно значительна в кристаллах одноизотопных ядер, не имеющих спина.

Если в состав кристалла входят ядра с разным изотопным составом или ядра, имеющие отличный от нуля спин, то часть рассеяния будет некогерентной (*изотопная* и *спиновая некогерентности*).

В этом параграфе мы изложим основы теории когерентного рассеяния на кристаллах одноизотопного состава с одним ядром в элементарной ячейке. Более полная теория изложена в обзорах [29, 30] и монографии [31].

Оператор взаимодействия медленного нейтрона массы μ с кристаллом, состоящим из атомов одноизотопного элемента с нулевым спином, можно записать в виде

$$\hat{V}(\boldsymbol{r}) = -\frac{2\pi\hbar^2 A}{\mu}\sum_{n}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n), \tag{15.1}$$

где A — амплитуда рассеяния медленного нейтрона ядром;

$$\boldsymbol{R}_n = \boldsymbol{n} + \xi_n$$

— радиус-вектор, определяющий положение ядра в области узла $\boldsymbol{n}$;

$$\xi_n = \sum_{s,\,q}\sqrt{\frac{\hbar}{2MN\Omega_s(q)}}\,\boldsymbol{e}_s(\boldsymbol{q})\,[b_{qs}e^{iqn} + b^{+}_{qs}e^{-iqn}] \tag{15.2}$$

— оператор смещения ядра атома из узла $\boldsymbol{n}$ решетки.

Когерентное рассеяние нейтронов кристаллом может быть либо упругим, либо неупругим. Обозначим начальное и конечное состояния нейтрона плоскими волнами

$$\varphi_a(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}_a\boldsymbol{r}}, \qquad \varphi_b(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}_b\boldsymbol{r}}, \tag{15.3}$$

нормированными на один нейтрон в единице объема. При упругом рассеянии энергия нейтрона не изменяется, т. е.

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}(\boldsymbol{k}_b^2 - \boldsymbol{k}_a^2) = 0. \tag{15.4}$$

При неупругом рассеянии нейтрона в кристалле возникает или исчезает один или несколько фононов. Поэтому энергия нейтрона меняется в соответствии с законом сохранения энергии. Например, при поглощении нейтроном одного фонона должно выполняться равенство

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}(\boldsymbol{k}_b^2 - \boldsymbol{k}_a^2) = \hbar\Omega_s(\boldsymbol{q}), \qquad \boldsymbol{k}_b = \boldsymbol{k}_a + \boldsymbol{q}, \tag{15.5}$$

а при испускании — равенство

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}(k_a^2 - k_b^2) = \hbar\Omega_s'(q), \qquad k_b = k_a - q. \tag{15.5а}$$

Начальное $|a\rangle$ и конечное $|b\rangle$ состояния системы, состоящей из нейтрона и кристалла в первом приближении, можно записать в виде

$$|a\rangle = \varphi_a(r)\prod_{s,q}|v_{sq}\rangle, \qquad |b\rangle = \varphi_b(r)\prod_{s,q}|v'_{sq}\rangle, \tag{15.6}$$

где $|v_{sq}\rangle$ — волновая функция колебательного состояния с v_{sq} фононами ветви s и волнового вектора q.

В борновском приближении вероятность перехода в единицу времени из начального состояния в конечное состояние под влиянием возмущения определяется золотым правилом Ферми

$$\frac{dw_{ba}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar}\overline{|\langle b|\hat{V}|a\rangle|^2}\,d\rho, \tag{15.7}$$

где $d\rho = \frac{\mu k_b}{8\pi^3\hbar^2}$ — плотность числа конечных состояний на единицу телесного угла рассеянного нейтрона. Черта над матричным элементом означает, что результат усредняется по возможным начальным состояниям колебаний решетки. Разделив dw_{ba}/dt на плотность потока падающих частиц $\hbar k_a/\mu$, получим дифференциальное сечение рассеяния в единицу телесного угла.

При упругом рассеянии состояние колебаний решетки не меняется, поэтому матричный элемент, входящий в (15.7), принимает вид

$$\langle b|\hat{V}|a\rangle = -\frac{2\pi\hbar^2 A}{\mu}\sum_n e^{iQn}\langle\Phi_a|e^{iQ\xi_n}|\Phi_a\rangle, \tag{15.8}$$

где

$$\Phi_a = \prod_{s,q}|v_{sq}\rangle, \qquad Q \equiv k_a - k_b. \tag{15.9}$$

Учитывая равенство (см. математические дополнения в [32])

$$\langle v_s|e_i^{\alpha b_s + \beta b_s^+}|v_s\rangle = \exp\left[-\alpha\beta\left(\frac{1}{2}+v_s\right)\right],$$

следующее из операторного тождества

$$\exp\{\alpha b_s + \beta b_s^+\} = \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha\beta\right)\exp(\beta b_s^+)\exp(\alpha b_s),$$

можно после подстановки (15.2) и (15.9) преобразовать матричный элемент, входящий в (15.8), к виду

$$\overline{|\langle\Phi_a|e^{iQ\xi_n}|\Phi_a\rangle|^2} = \exp(-2W), \tag{15.10}$$

где

$$W=\sum_{s,\,q}\left(\frac{1}{2}+\bar{\nu}_{sq}\right)(e_s(q)\,Q)^2\frac{\hbar}{2NM\Omega_s(q)},$$
$$\bar{\nu}_{sq}=\left[\exp\frac{\hbar\nu_{sq}}{kT}-1\right]^{-1}. \tag{15.11}$$

Учитывая (15.10), имеем

$$\overline{\langle b\,|\,\hat{V}\,|\,a\rangle\,|^2}=\left|\frac{2\pi\hbar^2A}{\mu}\right|^2e^{-2W}\left|\sum_n e^{iQn}\right|^2. \tag{15.12}$$

При $N\to\infty$ имеет место равенство

$$\left|\sum_n e^{iQn}\right|^2=\frac{(2\pi)^3N}{V}\delta(\boldsymbol{k}_b-\boldsymbol{k}_a+\boldsymbol{g}), \tag{15.13}$$

где $\boldsymbol{g}$ — вектор обратной решетки, определенный выражением (3.1).

Подставив (15.12) в (15.7), при учете (15.13) получаем окончательное выражение

$$\frac{d\omega_{ba}}{dt}=\frac{\hbar k_bN}{\mu V}|A|^2e^{-2W}\delta(\boldsymbol{k}_b-\boldsymbol{k}_a+\boldsymbol{g}). \tag{15.14}$$

Множитель $\exp(-2W)$ называется фактором *Дебая — Валлера*. Он зависит от температуры и свойств кристалла и приводит к ослаблению упругого когерентного рассеяния для всех углов рассеяния $\theta\neq 0$. Величина W возрастает с ростом угла рассеяния, энергии нейтрона и температуры кристалла. При температуре кристалла, близкой к дебаевской (см. § 10), $W\sim\mu/M$, где M — масса ядра рассеивателя. Следовательно, для тяжелых ядер $\exp(-2W)\sim 1$ и смещение ядер из положений равновесия существенно не влияет на интенсивность когерентного рассеяния.

Функция (15.14) имеет резкие максимумы в направлении векторов рассеяний, удовлетворяющих условиям Брегга:

$$\boldsymbol{k}_b-\boldsymbol{k}_a=\boldsymbol{g},\qquad |\boldsymbol{k}_b|=|\boldsymbol{k}_a|. \tag{15.15}$$

Условия Брегга выполняются всегда для рассеяния вперед ($\boldsymbol{g}=0$). Поскольку рассеянием называют отклонение нейтронов от первоначального направления, то случай $\boldsymbol{g}=0$ следует исключать. Для кристаллов конечных размеров дельта-функция в (15.14) должна быть заменена функцией, имеющей максимум с конечной угловой шириной, по порядку величины равной $(k_aL)^{-2}$, где L — средние линейные размеры кристалла.

Условия Брегга (15.15) можно также записать в виде

$$\sin\frac{\theta}{2}=\frac{1}{2}\left|\frac{\boldsymbol{g}}{\boldsymbol{k}}\right|\quad\text{или}\quad 2d\sin\frac{\theta}{2}=\lambda, \tag{15.16}$$

где θ — угол рассеяния, $d=2\pi/|\boldsymbol{g}|$ — расстояние между брегговскими плоскостями. Вклад в рассеяние дают только значения

$|\boldsymbol{g}|$, удовлетворяющие неравенствам

$$|\boldsymbol{g}|<2|\boldsymbol{k}| \quad \text{или} \quad \lambda \leqslant 2d.$$

Нейтроны с длиной волны, превышающей удвоенное наибольшее расстояние между кристаллическими плоскостями, проходят кристалл, не рассеиваясь в стороны. На этом свойстве основано действие фильтров, обрезающих в проходящем пучке нейтронов коротковолновую область спектра. В качестве фильтров берутся мелкокристаллические вещества, обладающие малым поглощением нейтронов и только когерентным рассеянием. Часто используют окись бериллия ($d=4{,}4$ Å) и графит ($d=6{,}7$ Å).

При неупругом рассеянии нейтрона с поглощением одного фонона, наряду с законом сохранения энергии (15.5) должен выполняться закон сохранения импульсов

$$\boldsymbol{k}_b-\boldsymbol{k}_a=\boldsymbol{g}+\boldsymbol{q}. \tag{15.17}$$

Если однофононное когерентное рассеяние можно экспериментально выделить из многофононного, то, измеряя энергию рассеяния при разных углах рассеяния, можно с помощью (15.5) и (15.5а) определить закон дисперсии $\Omega_s(\boldsymbol{q})$.

Используя (15.17) и условие периодичности фононных частот $\Omega_s(\boldsymbol{q})=\Omega_s(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{g})$, преобразуем (15.5) к виду

$$(\boldsymbol{k}_b^2-\boldsymbol{k}_a^2)=\frac{2\mu}{\hbar}\,\Omega_s(\boldsymbol{k}_b-\boldsymbol{k}_a). \tag{15.18}$$

Для данного начального вектора $\boldsymbol{k}_a$ для каждой ветви колебаний s уравнение (15.18) описывает в $\boldsymbol{k}$-пространстве поверхность S_s, которую называют *поверхностью рассеяния* [33]. Для нейтронов, рассеянных при испускании фонона, уравнение (15.18) заменяется уравнением

$$(\boldsymbol{k}_a^2-\boldsymbol{k}_b^2)=\frac{2\mu}{\hbar}\,\Omega_s(\boldsymbol{k}_a-\boldsymbol{k}_b). \tag{15.19}$$

Это уравнение не имеет решений при $|\boldsymbol{k}_a|$, меньшем некоторого критического значения $\boldsymbol{k}_1$. Согласно (15.17) это значение должно удовлетворять неравенству

$$|\boldsymbol{k}_1| \leqslant \pi|\boldsymbol{g}_0|,$$

где $\boldsymbol{g}_0$ — наименьший вектор обратной решетки. Вероятность рассеяния нейтрона с рождением или поглощением одного фонона пропорциональна

$$\frac{1}{\Omega_s^2(q)}\,|(\boldsymbol{k}_b-\boldsymbol{k}_a)\,\boldsymbol{e}_s(\boldsymbol{q})|^2.$$

Кривая распределения нейтронов по энергии при неупругом когерентном рассеянии в данном направлении обладает тремя

максимумами, соответственно частотам фононов трех ветвей колебаний.

При наличии нескольких беспорядочно расположенных в решетке изотопов или ядер, обладающих спином, рассеяние частично происходит на каждом ядре независимо (некогерентно). При некогерентном рассеянии закон сохранения импульсов не выполняется. Энергия нейтрона не зависит от угла рассеяния. Из естественных элементов почти целиком некогерентно рассеивают кристаллы ванадия и водорода [34]. Среди металлических элементов почти полное когерентное рассеяние дает алюминий [35].

Если магнитный момент оболочки атома не равен нулю, то взаимодействие между магнитным моментом нейтрона и магнитным моментом атома приводит к дополнительному рассеянию, которое называют *магнитным рассеянием*. Изучение магнитного рассеяния нейтронов дает ценнейшие сведения о магнитной структуре вещества.

ГЛАВА IV

ПЛАЗМЕННЫЕ И СПИНОВЫЕ ВОЛНЫ

§ 16. Плазменные волны в твердых телах

В предыдущих главах рассматривались элементарные возбуждения в твердых телах, связанные с коллективными движениями нейтральных атомов, молекул или тяжелых ионов. Квантами этих элементарных возбуждений являются *фононы*. Рассмотрим теперь элементарные возбуждения, связанные с коллективным движением электронов относительно тяжелых ионов в твердых телах. Эти элементарные возбуждения обусловлены кулоновским взаимодействием между электронами и положительными ионами. Им соответствуют продольные волны, которые получили название *плазменных* волн. Кванты плазменных волн называют *плазмонами*.

Плазменные колебания не очень высоких частот возникают в металлах и полупроводниках, т. е. в твердых телах, имеющих слабосвязанные с ионами электроны. В основном состоянии электроны полностью компенсируют положительный заряд ионов и каждая элементарная ячейка кристалла нейтральна. Пусть ν_0 — среднее число электронов в единице объема кристалла, соответствующее такому нейтральному состоянию. Отклонение числа электронов ν от среднего значения ν_0 приводит к нарушению нейтральности и появлению электрических сил, восстанавливающих равновесие. Так возникают колебания плотности электронов относительно среднего значения ν_0.

В простейшей теории плазменных колебаний в твердых телах, развитой Бомом и Пайнсом [36—38] и в ряде последующих работ, положительные ионы твердого тела заменяются однородно распределенным положительным зарядом с плотностью, равной средней плотности заряда электронов. Такая модель твердого тела называется *моделью «желе»*. Валентные электроны и электроны проводимости рассматриваются как электронный газ, разрежения и сжатия которого относительно среднего значения приводят к продольным колебаниям. Плотность электронов в твердом теле порядка 10^{23} *см*$^{-3}$ в отличие от малой плотности электронов ($\sim 10^{12}$ *см*$^{-3}$) в обычной газовой плазме. При большой плотности

электронов кинетическая энергия их «нулевого движения» значительно превышает энергию теплового движения, поэтому последнее не принимается во внимание.

Рассмотрим длинноволновые плазменные колебания в изотропном кристалле. Для длинноволновых колебаний электроны можно рассматривать как непрерывную среду. Изменение плотности электронов относительно среднего значения ν_0 можно записать в виде

$$\nu(\boldsymbol{r}, t) - \nu_0 = \nu_0 \operatorname{div} \boldsymbol{R}(\boldsymbol{r}, t), \tag{16.1}$$

где $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{r}, t)$ — вектор малого смещения электронного газа из своего нормального положения. Если e — единичный положительный заряд, то изменение плотности электрического заряда

$$\delta\rho = \rho(\boldsymbol{r}, t) - \rho_0 = -e\nu_0 \operatorname{div} \boldsymbol{R}(\boldsymbol{r}, t). \tag{16.2}$$

Изменение плотности электронов нарушает нейтральность. Появляется электростатический потенциал $\varphi(\boldsymbol{r}, t)$, удовлетворяющий уравнению Пуассона

$$\nabla^2\varphi(\boldsymbol{r}, t) = -4\pi\delta\rho \equiv 4\pi e\nu_0 \operatorname{div} \boldsymbol{R}(\boldsymbol{r}, t). \tag{16.3}$$

Потенциальная энергия, возникающая при смещении электронов, будет слагаться из изменения упругой и электростатической энергий

$$U = \frac{1}{2}\int [\gamma (\operatorname{div} \boldsymbol{R})^2 + \delta\rho\varphi]\, d\tau, \tag{16.4}$$

где γ — модуль упругости электронного газа без учета зарядов. Мы рассматриваем только продольные смещения, т. е. полагаем $\operatorname{rot} \boldsymbol{R} = 0$. Если m — масса электрона, то кинетическая энергия смещений электронов

$$K = \frac{m\nu_0}{2}\int \dot{\boldsymbol{R}}^2(\boldsymbol{r}, t)\, d\tau. \tag{16.5}$$

Предположим, что кристалл имеет форму куба со стороной L и объемом $V = L^3$. Для удобства введем циклические граничные условия. Тогда волновые функции

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}), \tag{16.6}$$

где компоненты k_x имеют значения $\frac{2\pi l_x}{L}$ ($l_x = 0, \pm 1, \ldots$) и образуют полную ортонормированную систему функций. Разложим

смещения $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{r}, t)$ по этой системе ортонормированных функций *)

$$\boldsymbol{R}(\boldsymbol{r}, t)=\frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\boldsymbol{k}} A_{\boldsymbol{k}}(t)\,\boldsymbol{e}(\boldsymbol{k})\exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}); \tag{16.7}$$

здесь $\boldsymbol{e}(\boldsymbol{k})$ — единичный вектор продольной поляризации, удовлетворяющий условиям

$$\boldsymbol{e}^2(\boldsymbol{k})=1, \quad \boldsymbol{e}(\boldsymbol{k})=\boldsymbol{e}(-\boldsymbol{k}), \quad \boldsymbol{k}\parallel\boldsymbol{e}(\boldsymbol{k}).$$

Из условия вещественности смещений (16.7) вытекает равенство

$$A_{\boldsymbol{k}}=A^*_{-\boldsymbol{k}}.$$

Из (16.7) следует

$$\operatorname{div}\boldsymbol{R}=\frac{i}{\sqrt{V}}\sum_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{k}\boldsymbol{e}(\boldsymbol{k}))\,A_{\boldsymbol{k}}\exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}). \tag{16.8}$$

Разложим потенциал по ортонормированной системе функций (16.6)

$$\varphi(\boldsymbol{r}, t)=\frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\boldsymbol{k}}\varphi_{\boldsymbol{k}}(t)\exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}). \tag{16.9}$$

Из уравнения (16.3) при учете (16.8) получаем

$$\varphi_0=0, \quad \varphi_{\boldsymbol{k}}=-\frac{i4\pi e v_0}{\boldsymbol{k}^2}(\boldsymbol{k}\boldsymbol{e}(\boldsymbol{k}))\,A_{\boldsymbol{k}}, \qquad \boldsymbol{k}\neq 0. \tag{16.10}$$

При учете (16.7) — (16.10) потенциальная энергия (16.4) преобразуется к виду

$$U=\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{k}}\{\boldsymbol{k}^2\gamma+4\pi e^2 v_0^2\}\,A_{\boldsymbol{k}}A_{-\boldsymbol{k}}. \tag{16.11}$$

Кинетическая энергия (16.5) согласно (16.7) преобразуется к виду

$$K=\frac{mv_0}{2}\sum_{\boldsymbol{k}}\dot{A}_{\boldsymbol{k}}\dot{A}_{-\boldsymbol{k}}. \tag{16.12}$$

Из (16.11) и (16.12) следуют уравнения

$$mv_0\ddot{A}_{\boldsymbol{k}}+[\gamma\boldsymbol{k}^2+4\pi e^2 v_0^2]\,A_{\boldsymbol{k}}=0.$$

Полагая $\ddot{A}_{\boldsymbol{k}}=-\omega^2(\boldsymbol{k})\,A_{\boldsymbol{k}}$, получаем закон дисперсии плазменных колебаний в области малых значений $\boldsymbol{k}$:

$$\omega^2(\boldsymbol{k})=\omega_p^2+\frac{\gamma}{mv_0}\boldsymbol{k}^2, \tag{16.13}$$

где $\omega_p^2\equiv 4\pi e^2 v_0/m$ — квадрат *плазменной частоты*.

*) Для описания длинноволновых коллективных движений в (16.7) и в последующих суммах по $\boldsymbol{k}$ следует сохранять только слагаемые со значениями $\boldsymbol{k}$, меньшими некоторого критического $\boldsymbol{k}_c$, которое будет определено ниже.

При $e \to 0$ электростатические эффекты исчезают и $\omega(k) \approx \approx k\sqrt{\gamma/mv_0} = \omega_{ac}(k)$. Такая зависимость совпадает с законом дисперсии частоты для звуковых волн, распространяющихся в газе со скоростью $\sqrt{\gamma/mv_0}$. Значение $\sqrt{\gamma/mv_0} \sim 5 \cdot 10^5$ *см/сек*, $k_{max} \approx \approx 10^8$ *см*$^{-1}$. Поэтому $\omega_{ac} \approx 5 \cdot 10^{13}$ *сек*$^{-1}$. Для оценки величины плазменной частоты примем во внимание, что $v_0 \approx 10^{23}$ *см*$^{-3}$, $m = 9 \cdot 10^{-28}$ *г* и $e = 5 \cdot 10^{-10}$ СГСЭ. Тогда

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi e^2 v_0}{m}} \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ сек}^{-1} \quad \text{или} \quad \hbar\omega_p \approx 12 \text{ эв}.$$

Следовательно, $\omega_p \gg \omega_{ac}$ и дисперсия плазменных волн очень мала. Относительное изменение $\omega(k)$ в пределах первой зоны Бриллюэна менее 10^{-3}.

Обобщенный импульс, сопряженный коллективной координате A_k, находится по общему правилу

$$P_k = \frac{\partial(K-U)}{\partial \dot{A}_k} = mv_0 \dot{A}_{-k}.$$

Поэтому классическая функция Гамильтона плазменных колебаний, выраженная через обобщенные координаты и импульсы, определяется выражением

$$\mathcal{E}(P, A) = \frac{1}{mv_0} \sum_k P_k P_{-k} + mv_0 \sum_k \omega_k^2 A_k A_{-k}. \tag{16.14}$$

Переход к оператору Гамильтона H в представлении чисел заполнения плазмонов осуществляется в (16.14) преобразованием

$$\begin{aligned} A_k &\to \hat{A}_k = \sqrt{\frac{\hbar}{2mv_0\omega_k}}(a_k + a_{-k}^{+}), \\ P_k &\to \hat{P}_k = i\sqrt{\hbar\omega_k v_0 m/2}\,(a_k^{+} - a_{-k}), \end{aligned} \tag{16.15}$$

где a_k^{+} и a_k — бозевские операторы рождения и уничтожения плазмонов с волновым вектором k. Таким образом, получаем

$$H = \sum_k \hbar\omega_k (a_k^{+} a_k + {}^1/_2). \tag{16.16}$$

Стационарные состояния кристалла изображаются функциями от чисел плазмонов n_k. Вакуумное состояние характеризуется функцией $|0\rangle$. В этом состоянии нулевая энергия плазмонов $\langle 0|H|0\rangle = \frac{1}{2}\sum_k \hbar\omega_k$. Квадрат амплитуды нулевых колебаний определяется выражением

$$\langle 0|A_k A_{-k}|0\rangle = \frac{\hbar}{2mv_0\omega_k} \equiv x_{0k}^2. \tag{16.17}$$

Следовательно, операторы (16.15) можно записать в виде

$$\hat{A}_k = x_{0k}(a_k + a^+_{-k}), \quad \hat{P}_k = -iv_0 m\omega_k x_{0k}(a_k - a^+_{-k}).$$

Для выяснения предела применимости проведенного выше макроскопического описания плазменных колебаний исследуем, при каких условиях оправдывается представление об электронах кристалла как о непрерывной среде. Если принять, что электрон — точечная частица, то плотность и вектор потока электронов в точке r можно записать в виде

$$\rho(r) = \sum_l \delta(r - r_l), \quad j(r) = \sum_l v_l \delta(r - r_l), \qquad (16.18)$$

где r_l, v_l — радиус-вектор и скорость l-го электрона; суммирование производится по всем электронам кристалла, объем которого принят равным единице.

Будем учитывать только электростатическое взаимодействие. Потенциальная энергия взаимодействия l-го электрона со всеми другими электронами и положительным однородно распределенным зарядом ионов имеет вид

$$U(r_l) = \sum_j \left(\frac{e^2}{r_{lj}} - e^2 \int \frac{d\tau_j}{r_{lj}}\right), \quad r_{lj} = |r_l - r_j|, \qquad j \neq l. \quad (16.19)$$

Положим $e^2/r_{lj} = \sum_k c_k \exp(ikr_{lj})$, тогда при учете (16.6) и при условии $V = 1$ находим

$$c_k = e^2 \int \frac{\exp(-ikr_{lj})}{r_{lj}} d\tau_j = \frac{4\pi e^2}{k^2} \quad \text{при} \quad k \neq 0;$$

$$c_0 = e^2 \int \frac{d\tau_j}{r_{lj}}.$$

Таким образом, (16.19) преобразуется к виду

$$U(r_l) = \sum_{j,k}{}' \frac{4\pi e^2}{k^2} \exp[ik(r_l - r_j)]. \qquad (16.20)$$

Знак штрих у суммы указывает, что отсутствуют слагаемые $j = l$ и $k = 0$.

Кинетическая энергия электронов имеет обычный вид

$$K = \frac{m}{2} \sum_l v_l^2. \qquad (16.21)$$

Из выражений (16.20) и (16.21) следуют уравнения движения отдельных электронов

$$m\dot{v}_l = -i4\pi e^2 \sum_{j,k}{}' \frac{k}{k^2} \exp(ikr_{lj}). \qquad (16.22)$$

Чтобы получить уравнения, определяющие изменение плотности электронов, проведем предварительно фурье-преобразования (16.18)

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{k}} \rho_{\boldsymbol{k}} \exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}), \qquad \boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{k}} \boldsymbol{j}_{\boldsymbol{k}} \exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}).$$

Тогда, используя (16.6) и (16.18), находим

$$\begin{aligned} \rho_{\boldsymbol{k}} &= \sum_{l} \exp(-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_l), \qquad \rho_0 = \nu_0, \\ \boldsymbol{j}_{\boldsymbol{k}} &= \sum_{l} \boldsymbol{v}_l \exp(-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_l). \end{aligned} \tag{16.23}$$

Применяя к (16.23) уравнение непрерывности $\dot{\rho} + \operatorname{div} \boldsymbol{j} = 0$, получаем уравнения

$$\dot{\rho}_{\boldsymbol{k}} = -\sum_{l} i(\boldsymbol{k}\boldsymbol{v}_l) \exp(-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_l),$$

$$\ddot{\rho}_{\boldsymbol{k}} = -\sum_{l} \left[(\boldsymbol{k}\boldsymbol{v}_l)^2 + i(\boldsymbol{k}\dot{\boldsymbol{v}}_l)\right] \exp(-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_l).$$

Подставив в последнее равенство значение $\dot{\boldsymbol{v}}_l$ из (16.22), находим при учете (16.23)

$$\ddot{\rho}_{\boldsymbol{k}} = -\frac{4\pi e^2}{m} \sum_{\boldsymbol{q}}{}' \frac{\boldsymbol{k}\boldsymbol{q}}{q^2} \rho_{\boldsymbol{q}} \rho_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}} - \sum_{l} (\boldsymbol{k}\boldsymbol{v}_l)^2 \exp(-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_l). \tag{16.24}$$

Если в первом слагаемом правой части этого равенства выделить член $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{k}$, то оставшуюся сумму $\sum_{\boldsymbol{q} \neq \boldsymbol{k}}{}' \frac{\boldsymbol{k}\boldsymbol{q}}{q^2} \rho_{\boldsymbol{q}} \rho_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}}$ можно опустить, так как она содержит большое число малых знакопеременных слагаемых. Отбрасывая эту сумму, мы пренебрегаем связью между изменениями фурье-образов плотностей, относящихся к разным длинам волн ($\rho_{\boldsymbol{k}}$ и $\rho_{\boldsymbol{k}'}$). Такое приближение называют *приближением беспорядочных фаз*. Используя это приближение, преобразуем уравнение (16.24) к виду

$$\ddot{\rho}_{\boldsymbol{k}} + \omega_p^2 \rho_{\boldsymbol{k}} = -\sum_{l} (\boldsymbol{k}\boldsymbol{v}_l)^2 \exp(-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_l). \tag{16.25}$$

Правая часть (16.25) зависит от скоростей электронов и при абсолютном нуле. Это движение оказывает разупорядочивающее действие на коллективные плазменные колебания. Его влияние тем меньше, чем меньше $\boldsymbol{k}$. Для оценки значений $\boldsymbol{k}$, при которых можно пренебречь правой частью (16.25), можно заменить $\boldsymbol{v}_l$ максимальным значением скорости $v_0 = \frac{\hbar}{m}(3\pi^2\nu_0)^{1/3}$, где ν_0 — плотность электронов. Тогда

$$\sum_{l} (\boldsymbol{k}\boldsymbol{v}_l)^2 \exp(-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_l) < v_0^2 k^2 \rho_{\boldsymbol{k}}.$$

Следовательно, при выполнении неравенства

$$k^2 < k_c^2 \equiv \frac{\omega_p^2}{v_0^2} \approx 6\,\frac{v_0^{1/3}}{a_B}, \qquad a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} \approx 5{,}3 \cdot 10^{-9}\ см \qquad (16.26)$$

уравнение (16.25) переходит в уравнение коллективных плазменных колебаний $\ddot{\rho}_k + \omega_p^2 \rho_k = 0$.

При выполнении неравенства (16.26) фазовая скорость плазмонов ω_p/k превышает максимальную скорость электронов. Поэтому переход энергии плазмонов в энергию движения отдельных электронов невозможен. Затухание плазмонов в твердом теле обусловлено взаимодействием с колебаниями решетки, с примесями и другими неоднородностями решетки.

Значение k_c, определяемое (16.26), можно принять за верхнюю границу волновых векторов плазмонов *). Таким образом, волновые векторы плазмонов занимают центральную область зоны Бриллюэна объема $4\pi k_c^3/3$. Так как на долю одного вектора приходится объем $(2\pi)^3/V$, то в кристалле может быть $k_c^3 V/6\pi^2$ плазмонов.

Элементарные возбуждения с $k^2 > k_c^2$ не имеют коллективного характера. При этих возбуждениях электронный газ следует рассматривать как систему отдельных квазичастиц с потенциалом взаимодействия

$$U_{sc}(r_l) = \sum_{j(\neq l)} \sum_{k > k_c} \frac{4\pi e^2}{k^2} \exp(ikr_{lj}).$$

Итак, неучтенное в плазменных колебаниях взаимодействие электронов, находящихся на расстоянии r друг от друга, определяется выражением

$$U_{sc}(r) = \sum_{k > k_c} \frac{4\pi e^2}{k^2} \exp(ikr). \qquad (16.27)$$

Переходя в (16.27) от суммирования по k к интегрированию в k-пространстве, получим

$$U_{sc}(r) = \frac{e^2}{2\pi^2} \int_{k > k_c} \frac{\exp(ikr)}{k^2}\, d^3k =$$

$$= \frac{2e^2}{\pi} \int_{k_c}^{\infty} \frac{\sin(kr)}{kr}\, dk \approx \frac{e^2}{r} \exp(-k_c r). \qquad (16.27а)$$

*) Более детальное обсуждение вопроса о верхней границе волновых векторов, при которых могут наблюдаться плазменные волны, проведено в монографии Бонч-Бруевича и Тябликова [39].

Таким образом, взаимодействие между электронами проявляется только на малых расстояниях $r < k_c^{-1}$. Выражение $\frac{e}{r}\exp(-k_c r)$ называется *экранированным кулоновским потенциалом* заряда e. Значению

$$k_c^2 \equiv \frac{\omega_p^2}{v_0^2} = \frac{2\pi e^2 \nu_0}{E_F},$$

где $E_F = \frac{1}{2} m v_0^2$ — энергия Ферми, соответствует квадрат радиуса экранирования

$$\lambda_{TF}^2 = E_F / 2\pi e^2 \nu_0.$$

При вычислении λ_{TF}, мы исходили из предположения, что плотность электронов ν_0 в металле велика и они заполняют все состояния с энергией $E < E_F$ (вырождение). Величина λ_{TF} называется томас-фермиевским радиусом экранирования.

В полупроводниках плотность электронов ν_0 мала и вырождение не осуществляется. Распределение электронов по энергетическим состояниям определяется законом Больцмана. Взаимодействие между электронами экранируется и в этом случае так, что кулоновское взаимодействие $e^2/\varepsilon_0 r$ в полупроводнике с диэлектрической проницаемостью ε_0 заменяется экранированным взаимодействием

$$U(r) = \frac{e^2}{\varepsilon_0 r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right),$$

где λ_D — дебаевский радиус экранирования. Для его определения вычислим потенциал, создаваемый малым пробным зарядом $\delta\rho$ в полупроводнике.

Заряд $\delta\rho$ смещает электроны из положений равновесия, что приводит к появлению дополнительного индуцированного заряда ρ. Суммарный заряд $\rho + \delta\rho$ создает потенциал $\varphi(r)$, удовлетворяющий уравнению Пуассона

$$\nabla^2 \varphi(r) = -\frac{4\pi}{\varepsilon_0}(\rho + \delta\rho).$$

Плотность индуцированного заряда ρ в свою очередь определяется потенциалом $\varphi(r)$. В условиях термодинамического равновесия (при температуре T) индуцированный заряд определяется выражением

$$\rho(r) = e\nu_0\left[\exp\left(-\frac{e\varphi(r)}{kT}\right) - 1\right] \approx -\frac{e^2\nu_0\varphi(r)}{kT}, \quad e\varphi \ll kT.$$

Следовательно, уравнение Пуассона преобразуется к виду

$$(\nabla^2 - \lambda_D^2)\varphi(r) = \frac{4\pi}{\varepsilon_0}\delta\rho,$$

где

$$\lambda_D^2 = \varepsilon_0 kT/4\pi\nu_0 e^2$$

— квадрат дебаевского радиуса экранирования. Решая это уравнение, находим

$$\varphi(\boldsymbol{r}) = \int \frac{\exp\left(-\frac{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}{\lambda_D}\right)\delta(\boldsymbol{r}')}{\varepsilon_0|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\, d^3r'.$$

Итак, в полупроводнике при температуре T кулоновское взаимодействие заменяется экранированным взаимодействием

$$U_{sc}(\boldsymbol{r}) = \frac{e^2}{\varepsilon_0 r}\exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right). \qquad (16.27б)$$

Квадрат дебаевского радиуса экранирования λ_D пропорционален средней энергии тепловых колебаний ионов и обратно пропорционален плотности ν_0 носителей тока, которая увеличивается при возрастании температуры.

16.1. Возбуждение плазменных волн. Энергия плазмонов велика, поэтому они не возбуждаются при нагревании. Возбуждение плазмонов осуществляют быстрыми электронами (порядка нескольких киловольт), проходящими через тонкие (~ 100 Å) пленки. При прохождении быстрых электронов через пленки бериллия, магния, алюминия они теряют энергию $\hbar\omega_p$, $2\hbar\omega_p$, ... в соответствии с числом плазмонов, которые они возбудили. При этом наблюдаемая плазменная частота хорошо совпадает с вычисленной при учете валентных электронов (два в Be и Mg и три в Al). В некоторых металлах и неметаллах (C, Si, Ge, ...) электроны вобуждают по одному плазмону. В углероде, кремнии и германии плазменная частота также определяется валентными электронами (по четыре на атом). В металлах Cu, Ag, Au и многих других переходных металлах в плазменных колебаниях наряду с валентными принимают частичное участие и другие электроны. В табл. 8 приведены значения энергии плазмонов для некоторых твердых тел.

Таблица 8

Энергии плазмонов

Элемент	Be	B	C	Si	Ge	Al	Mg	Cu	Ag	ZnS	MgO
$\hbar\omega_p$, эв	19	19	22	17	16	15	10	20	23	17	25

Плазменные колебания проявляются также при взаимодействии электромагнитных волн с твердыми телами. Как известно, взаимодействие электромагнитных волн с твердым телом определяется

диэлектрической проницаемостью. Проведем элементарный расчет диэлектрической проницаемости для поперечной электромагнитной волны

$$E_x = E_x^{(0)} \exp\left[i\left(kz - \omega t\right)\right],$$

падающей перпендикулярно на плоскую пластинку металла. Если толщина пластинки мала по сравнению с длиной волны, то внутри пластинки $\exp(ikz) \approx 1$. В поперечных колебаниях электронов электростатические силы не участвуют, поэтому без учета слабых упругих сил электронного газа электроны можно считать свободными. В этом приближении вынужденные колебания определяются уравнением

$$m\ddot{x} = -eE_x, \tag{16.28}$$

его решение $x = eE_x/m\omega^2$. Следовательно, возникающая в кристалле под действием электромагнитного поля удельная электрическая поляризуемость, вызванная смещением электронов, пропорциональна полю

$$P_x = -ev_0 x = -\frac{e^2 v_0 E_x}{m\omega^2}. \tag{16.29}$$

С другой стороны,

$$P_x = \frac{\varepsilon_\perp(\omega) - 1}{4\pi} E_x. \tag{16.30}$$

Сравнивая (16.29) и (16.30), получаем

$$\varepsilon_\perp(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2. \tag{16.31}$$

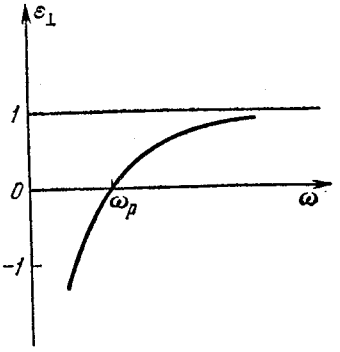


Рис. 20. Диэлектрическая проницаемость поперечных электромагнитных волн, обусловленная электронами проводимости, в зависимости от частоты.

График этой функции изображен на рис. 20. Из (16.30) следует, что плазменная частота является нулем диэлектрической проницаемости для поперечных электромагнитных волн. Учитывая связь диэлектрической проницаемости с показателем преломления n и коэффициентом поглощения $\varkappa$:

$$\varepsilon_\perp(\omega) = [n(\omega) + i\varkappa(\omega)]^2,$$

получаем

$$n(\omega) = 0, \quad \varkappa \neq 0 \quad \text{при} \quad \omega < \omega_p;$$
$$n(\omega) \neq 0, \quad \varkappa(\omega) = 0 \quad \text{при} \quad \omega > \omega_p.$$

Поскольку коэффициент отражения электромагнитной волны от пластинки определяется выражением $R = \frac{(n-1)^2 + \varkappa^2}{(n+1)^2 + \varkappa^2}$, то при $\omega \leqslant \omega_p$ должно наблюдаться полное отражение. Это обстоятельство объясняет высокую отражательную способность большинства

металлов в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Таким образом, при увеличении частоты полное отражение сменяется резким увеличением прозрачности пластинки, когда ω проходит через значение ω_p. Это резкое изменение прозрачности иногда используется при определении плазменной частоты. Из-за большого значения ω_p такие оптические исследования должны проводиться в вакуумном ультрафиолете.

Вследствие взаимодействия электронов с фононами, дефектами решетки и примесями свободное движение электронов возможно только в течение среднего промежутка времени τ между столкновениями. При учете этого обстоятельства уравнение (16.28) надо заменить уравнением

$$m\left(\ddot{x}+\frac{1}{\tau}\dot{x}\right)=eE_x.$$

В этом случае при условии $\omega_p\tau>1$ выражение (16.31) принимает вид

$$\varepsilon_\perp(\omega)=1-\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega+i/\tau)}. \qquad (16.32)$$

В чистых металлах при низких температурах значение τ порядка 10^{-9} *сек*. При этом условие $\omega_p\tau\gg 1$ слабого рассеяния легко выполняется.

Плазменные колебания возможны и в полупроводниках. Квадрат плазменной частоты в полупроводниках с одной изотропной зоной проводимости определяется выражением

$$\omega_p^2=\frac{4\pi e^2 n_0}{m^*\varepsilon_0},$$

где m^* — эффективная масса носителей тока; n_0 — их плотность. Вследствие малого значения n_0 энергия плазменных колебаний сравнительно мала — порядка 0,01 *эв*. Для изучения таких колебаний используется неупругое рассеяние инфракрасного излучения лазеров. В области частот ω, удовлетворяющих неравенству $\omega_p<\omega<E_g/\hbar$, полупроводники сравнительно прозрачны. Кванты такого излучения, проходя через кристалл и возбуждая плазмоны, теряют энергию $\hbar(\omega-\omega')=\hbar\omega_p$. Измеряя частоту ω', можно определить ω_p.

Путем введения примесей в полупроводник (легирование) можно значительно увеличить плотность n_0 носителей тока. Однако введение примесей, увеличивая значение ω_p, уменьшает время τ до значений $10^{-11}-10^{-12}$ *сек*. Вследствие этого условие малозатухающих колебаний ($\omega_0\tau\gg 1$) осуществляется только в полупроводниках с очень малой эффективной массой электронов. Например, в InSb электронная эффективная масса $m^*\approx 0{,}01\ m$.

Кроме низкочастотной моды плазменных колебаний, обусловленных электронами проводимости, в полупроводниках возможны

и высокочастотные моды плазменных колебаний, в которых принимают участие все валентные электроны атомов.

При вычислении диэлектрической проницаемости для продольных волн рассмотрим тонкую пластинку твердого тела, помещенную в плоский конденсатор, к которому приложено переменное электрическое поле $E_z = E_z^0 \exp(-i\omega t)$. Внутреннее поле в твердом теле будет $E_{\text{int}} = E_z - 4\pi P_z$, где P_z — удельный электрический дипольный момент, обусловленный смещением электронов. Движение электронов под влиянием этого поля определяется уравнением

$$m\ddot{z} = -eE_{\text{int}}^z,$$

следовательно,

$$z = \frac{e}{m\omega^2} E_{\text{int}}^z.$$

Поэтому

$$P_z = -ev_0 z = \frac{\omega_p^2 E_z}{4\pi(\omega_p^2 - \omega^2)}.$$

С другой стороны, $P_z = \frac{\varepsilon_{\parallel}(\omega) - 1}{4\pi} E_z$. Следовательно, скалярная продольная диэлектрическая проницаемость определяется выражением

$$\varepsilon_{\parallel}^{(\omega)} = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_p^2 - \omega^2}, \qquad (16.33)$$

его график изображен на рис. 21. Она описывает линейный отклик системы на переменное внешнее продольное электрическое поле. Из (16.33) следует, что плазменная частота является полюсом скалярной продольной диэлектрической проницаемости.

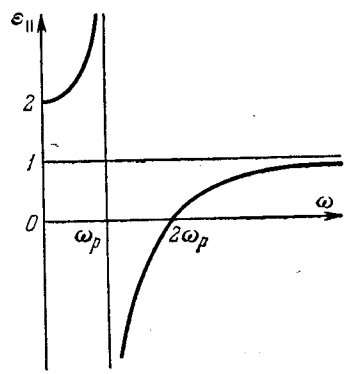


Рис. 21. Диэлектрическая проницаемость продольных электромагнитных волн, обусловленная электронами проводимости, в зависимости от частоты.

Согласно общей теории [5,40] любая диспергирующая среда является поглощающей. Поглощение энергии определяется мнимой частью диэлектрической проницаемости. Формула (16.33) определяет диэлектрическую проницаемость только при $\omega = \omega_p$. Для этих частот $\varepsilon_{\parallel}(\omega)$ вещественна. Чтобы определить мнимую часть диэлектрической проницаемости, воспользуемся соотношениями Крамерса — Кронинга

$$\operatorname{Re}\varepsilon(\omega) = \frac{2}{\pi} \mathscr{P} \int_0^{\infty} \frac{z \operatorname{Im}\varepsilon(z)}{z^2 - \omega^2} dz + 1, \qquad (16.34)$$

где буква $\mathcal{P}$ указывает, что интеграл вычисляется в смысле главного значения. Легко преобразовать (16.33) к виду

$$\operatorname{Re}\varepsilon_{\parallel}(\omega)=\mathcal{P}\int\frac{\omega_p^2\delta(z-\omega_p)}{z^2-\omega^2}\,dz+1. \tag{16.35}$$

Сравнивая (16.34) и (16.35), находим мнимую часть скалярной продольной диэлектрической проницаемости

$$\omega\operatorname{Im}\varepsilon_{\parallel}(\omega)=\frac{\pi}{2}\omega_p^2\delta(\omega-\omega_p). \tag{16.36}$$

Она указывает, что продольное переменное электрическое поле сильно поглощается в пластинке, если его частота совпадает с плазменной частотой. Интегрируя обе части (16.36) по частоте, получим важное правило сумм

$$\int_0^\infty\omega\operatorname{Im}\varepsilon_{\parallel}(\omega)\,d\omega=\frac{1}{2}\pi\omega_p^2. \tag{16.37}$$

Наиболее убедительные доказательства возможности образования плазмонов в твердых телах были получены в опытах по измерению потерь энергии быстрыми электронами (несколько *кэв*), прошедшими через тонкие пленки, либо отразившимися от них. Продольное (кулоновское) поле электрона является хорошим средством для возбуждения плазмонов. Было установлено, что быстрые электроны передают свою энергию в основном плазмонам, если переданный импульс меньше $\hbar k_c$. Теория потери энергии электронами в твердых телах развивалась в работе [41].

§ 17. Спиновые волны в ферромагнетиках. Магноны

У некоторых атомов, ионов и молекул O_2, NO уже в основном состоянии имеется отличный от нуля магнитный момент. В кристаллах, образованных из этих атомов, ионов, молекул, при определенных условиях (низкие температуры) эти магнитные моменты находятся в упорядоченном состоянии и образуют вещества, активно реагирующие на внешнее магнитное поле. Эти вещества делятся в основном на четыре группы.

А. Ферромагнетики — твердые тела, у которых при температуре ниже температуры Кюри магнитные моменты ионов расположены параллельно друг другу. Вследствие этого в твердом теле имеются области (*домены*) с большим спонтанным магнитным моментом. К таким твердым телам, например, относятся переходные металлы: железо, кобальт, никель и диспрозий, атомы которых имеют соответственно четыре, три и два внутренних незаполненных электронных состояния в оболочке $3d$. При температуре, превышающей точку Кюри, ферромагнетик ведет себя как пара-

магнитное вещество. Температуры Кюри Fe, Co, Ni, соответственно, равны 1043, 1393 и 631 °К. Переход в парамагнитное состояние является фазовым переходом второго рода.

Б. Антиферромагнетики — твердые тела, образованные окислами и солями переходных металлов, например FeO, CoO, CoF_2, $NiSO_4$, $RbMnF_3$ и др. Кристаллы антиферромагнетиков можно представить как совокупность двух или нескольких ферромагнитных подрешеток, вставленных одна в другую так, что их результирующий магнитный момент равен нулю при температурах ниже *температуры Нееля*. В табл. 9 приведены значения температуры Нееля для некоторых антиферромагнетиков.

Таблица 9

Температура Нееля для некоторых антиферромагнетиков

Кристалл	$CoSO_4$	$NiSO_4$	$RbMnF_3$	FeO	CoO	NiO
Температура Нееля, °К	12	37	82,5	188	290	520

В отсутствие внешнего магнитного поля суммарный магнитный момент ферромагнитных подрешеток равен нулю. Однако, начиная с некоторого критического магнитного поля, появляется результирующая намагниченность, которая линейно возрастает с ростом поля вплоть до некоторого критического поля, при котором наступает насыщение намагниченности. Выше температуры Нееля антиферромагнетик ведет себя как парамагнетик.

В. Ферримагнетики (ферриты) — твердые тела, образованные комплексными солями переходных металлов, например, $MnO \cdot Fe_2O_3$; $FeO \cdot Fe_2O_3$; $CoO \cdot Fe_2O_3$ и др. При температуре ниже температуры Кюри, которая для указанных выше соединений, соответственно, равна 593, 863 и 793 °К, ферриты состоят из нескольких магнитных подрешеток, магнитные моменты которых полностью не компенсируются. При возрастании внешнего поля от некоторого критического, магнитный момент возрастает линейно с ростом поля до другого критического значения, при котором наступает насыщение.

Г. Магнитоупорядоченные кристаллы со спиральными структурами. У ряда кристаллов (редкоземельные элементы, MnO_2, $MnAu_2$ и др.) расположение спинов в решетке характеризуется винтовой симметрией. Большое разнообразие в расположении спинов в таких структурах затрудняет их единое описание.

Магнитные моменты атомов имеют в основном спиновую природу. Магнитная упорядоченность ферро-, антиферро- и ферри-

магнетиков при низких температурах обусловлена корреляцией в пространственном расположении магнитных моментов. Последняя определяется так называемым *обменным взаимодействием*. Обменное взаимодействие отражает факт зависимости энергии системы от пространственной симметрии волновых функций системы и, следовательно, от величины ее полного спина. В качестве примера зависимости энергии взаимодействия от суммарного спина можно указать на взаимодействие атомов водорода. При параллельной ориентации спинов атомы отталкиваются друг от друга, а при антипараллельной — притягиваются.

По порядку величины обменная энергия равна e^2/a, где e — заряд электрона, a — постоянная решетки. Если $a \sim 5 \cdot 10^{-8}$ *см*, то $e^2/a \sim 10^{-12}$ *эрг*. Упорядоченное расположение спинов нарушается в ферромагнетике при температуре Кюри. Следовательно, обменная энергия по порядку величины равна средней тепловой энергии, приходящейся на один атом при температуре Кюри (температуре 1000 °К соответствует энергия $\sim 1{,}4 \cdot 10^{-13}$ *эрг*).

От ориентации спинов зависит также непосредственное взаимодействие магнитных моментов электронов. Взаимодействие спиновых магнитных моментов электронов называется *спин-спиновым взаимодействием*, а взаимодействие спинового магнитного момента с магнитным моментом орбитального движения электрона называется *спин-орбитальным*. Оба эти взаимодействия пропорциональны произведению магнитных моментов и обратно пропорциональны кубу расстояния между ними. В кристалле это взаимодействие по порядку величины равно $10^{-16} - 10^{-17}$ *эрг* для ближайших атомов. Таким образом, спин-спиновое и спин-орбитальное взаимодействия значительно слабее обменного.

Обменное взаимодействие играет основную роль в относительной ориентации спинов, но не определяет направления суммарного спина относительно кристаллографических осей кристалла. Это вырождение по направлениям частично снимается спин-орбитальным взаимодействием. Орбитальное движение электронов связано с кристаллографическими направлениями в кристалле и приводит к появлению эффективного магнитного поля — *поля анизотропии* ($\sim 10^3 - 10^4$ *э*). В результате в кристалле появляется одно или несколько *направлений легкого намагничения*, вдоль которых преимущественно ориентируется суммарный спин электронов. Энергия взаимодействия магнитного момента спина с полем анизотропии по порядку величины равна энергии спин-спинового взаимодействия, т. е. $10^{-16} - 10^{-17}$ *эрг*.

Основное состояние кристалла соответствует упорядоченному расположению спинов. Слабые нарушения этой упорядоченности распространяются в кристалле в виде волн, которые называются *спиновыми волнами*. Здесь мы рассмотрим только основы теории спиновых волн. Более полное изложение можно найти в моно-

графии Ахиезера, Барьяхтара и Пелетминского [42] и обзорных статьях [43, 44].

Для описания малых энергий возбуждения магнитоупорядоченных кристаллов оператор Гамильтона кристалла, содержащий в качестве потенциальной энергии только энергию кулоновского взаимодействия электронов и ядер, заменяется феноменологическим — *гайзенберговским гамильтонианом*, в котором явно учитываются только взаимодействия, ответственные за ориентацию спинов.

Пренебрегая спин-спиновым взаимодействием по сравнению с обменным, запишем гайзенберговский (спиновый) гамильтониан кристалла, находящегося в слабом внешнем однородном магнитном поле $\boldsymbol{B}=\{0, 0, B\}$, в виде

$$H=-\mu_0\sum_n B\hat{s}_n^z-\frac{1}{2}\sum_{n,\,m}{}' I(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})\,\hat{\boldsymbol{s}}_n\hat{\boldsymbol{s}}_m, \tag{17.1}$$

где $\mu_0=e\hbar/(2mc)$ — магнетон Бора; $I(\boldsymbol{n})=I(-\boldsymbol{n})$; $\hat{\boldsymbol{s}}_n$ — векторные спиновые операторы (в единицах $\hbar=1$), удовлетворяющие перестановочным соотношениям

$$[\hat{s}_n^x,\ \hat{s}_m^y]=i\delta_{n,\,m}\hat{s}_n^z,\ \ldots \tag{17.2}$$

$I(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})$ — интегралы обменного взаимодействия $\boldsymbol{n}$-го и $\boldsymbol{m}$-го атомов, имеющие размерность энергии. Слабое магнитное поле $\boldsymbol{B}$ вводят в гамильтониан (17.1), чтобы выделить направление (ось z) намагничения в кристалле. Это приходится делать потому, что в целях упрощения в оператор (17.1) не включены взаимодействия спинов с электрическим полем анизотропии кристалла. Хотя это взаимодействие мало по сравнению с обменным, оно естественным образом выделяет в кристалле направления намагничения.

Обменные интегралы $I(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})$ пропорциональны $\gamma\frac{e^2}{|\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m}|}$, где γ — интегралы перекрывания волновых функций атомов $\boldsymbol{n}$ и $\boldsymbol{m}$. Эти интегралы экспоненциально убывают с увеличением расстояния между атомами, поэтому в (17.1) можно учитывать взаимодействие только между ближайшими атомами.

Гамильтониан (17.1) коммутирует с операторами квадрата суммарного спина и его проекции на магнитное поле, направленное вдоль оси z,

$$\hat{S}^2=\Big(\sum_n\hat{\boldsymbol{s}}_n\Big)^2,\qquad \hat{S}_z=\sum_n\hat{s}_{zn}. \tag{17.3}$$

Квадрат оператора спина $\hat{\boldsymbol{s}}_n^2$ каждого атома имеет только одно собственное значение $s(s+1)$, где s — одно из значений [6] 1/2, 1, 3/2, ... Спиновые операторы действуют в пространстве спиновых

функций $|s, s_z\rangle$, где s_z принимает $2s+1$ значений $\pm s, \pm(s-1), \ldots$ Операторы $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$, $\hat{s}_z$ можно заменить операторами

$$\hat{s}^z, \quad \hat{s}^+ = \hat{s}_x + i\hat{s}_y, \quad \hat{s} = \hat{s}_x - i\hat{s}_y, \tag{17.4}$$

удовлетворяющими перестановочным соотношениям

$$[\hat{s}^+, \hat{s}] = 2\hat{s}^z, \quad [\hat{s}^z, \hat{s}^+] = \hat{s}^+, \quad [\hat{s}^z, \hat{s}] = \hat{s}. \tag{17.5}$$

Операторы $\hat{s}^+$ и $\hat{s}$ имеют следующие отличные от нуля матричные элементы:

$$\langle s, s_z+1 | \hat{s}^+ | s, s_z\rangle = \langle s, s_z | \hat{s} | s, s_z+1\rangle = \sqrt{(s-s_z)(s+s_z+1)}. \tag{17.6}$$

Таким образом, оператор $\hat{s}^+$ увеличивает, а оператор s уменьшает на единицу проекцию спина на ось z. Спиновые операторы, относящиеся к разным атомам, коммутируют между собой.

Используя тождество

$$\hat{\boldsymbol{s}}_n \hat{\boldsymbol{s}}_m = \hat{\boldsymbol{s}}_n^z \hat{\boldsymbol{s}}_m^z + \frac{1}{2}(\hat{s}_n^+ \hat{s}_m + \hat{s}_n \hat{s}_m^+), \tag{17.7}$$

можно преобразовать оператор (17.1) к виду

$$H = E_0 + H_1 + H_2, \tag{17.8}$$

где

$$E_0 = -\mu_0 BNs - \frac{1}{2} NsL(0), \tag{17.9}$$

$$H_1 = (\mu B + L(0)) \sum_n (s - \hat{s}_n^z) - \frac{1}{2} \sum_{n,m}{}' I(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})\, \hat{s}_n \hat{s}_m^+, \tag{17.10}$$

$$H_2 = -\frac{1}{2} \sum_{n,m}{}' I(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})(s - \hat{s}_n^z)(s - \hat{s}_m^z), \tag{17.11}$$

$$L(0) \equiv s \sum_n I(\boldsymbol{n}). \tag{17.12}$$

В ферромагнетике интегралы $I(\boldsymbol{n})$ положительны. Минимум энергии ($E_{\min} = E_0$) соответствует состоянию, при котором все спины направлены вдоль поля. Возбужденные состояния образуются при повороте одного или нескольких спинов против поля.

17.1. Представление спиновых операторов через операторы спиновых возбуждений. Квадрат оператора спина каждого атома имеет только одно собственное значение $s(s+1)$. Следовательно, три оператора $\hat{s}^z$, $\hat{s}^+$, $\hat{s}$ связаны равенством

$$\hat{\boldsymbol{s}}^2 = \hat{s}_z^2 + \frac{1}{2}(\hat{s}^+\hat{s} + \hat{s}\hat{s}^+) = s(s+1), \tag{17.13}$$

поэтому их удобно выразить через два новых независимых оператора. В качестве таких операторов удобно выбрать операторы

рождения μ_n^+ и уничтожения μ_n спинового возбуждения на молекуле n кристалла. При этом под спиновым возбуждением молекулы мы будем понимать уменьшение на единицу проекции спина вдоль поля (ось z).

Если спины ионов равны 1/2, то переход к операторам μ^+ и μ с учетом (17.13) можно осуществить с помощью равенств

$$\mu_n = \hat{s}_n^+, \quad \mu_n^+ = \hat{s}_n, \quad \hat{s}_n^z = \frac{1}{2} - \mu_n^+\mu_n. \tag{17.14}$$

Операторы μ_n, μ_n^+ удовлетворяют перестановочным соотношениям для ферми-операторов

$$\mu_n\mu_n^+ + \mu_n^+\mu_n = 1, \quad \mu_n^2 = (\mu_n^+)^2 = 0, \tag{17.15}$$

если они относятся к одному атому, и перестановочным соотношениям бозе-операторов

$$[\mu_n, \mu_m^+] = [\mu_n, \mu_m] = 0, \qquad n \neq m, \tag{17.16}$$

если относятся к разным атомам. Они действуют на функции $|N_n\rangle$, в которых аргументами являются целые числа N_n, принимающие только два значения 0 или 1 для каждого атома. Правила действия операторов μ_n, μ_n^+ на функции $|N_n\rangle$ определяются равенствами

$$\mu_n|N_n\rangle = N_n|1-N_n\rangle, \quad \mu_n^+|N_n\rangle = (1-N_n)|N_n+1\rangle. \tag{17.17}$$

Операторы со смешанными перестановочными соотношениями (17.15) и (17.16) называются *операторами Паули*. Они мало удобны при практических вычислениях. При вычислении первых возбужденных состояний кристалла, когда число перевернутых спинов мало, так что $\langle\mu_n^+\mu_n\rangle \ll 1$, можно перестановочные соотношения (17.15) заменить приближенными

$$\mu_n\mu_n^+ - \mu_n^+\mu_n = 1 - 2\mu_n^+\mu_n \approx 1, \quad [\mu_n, \mu_m] = 0, \tag{17.18}$$

т. е. можно считать, что операторы μ_n удовлетворяют обычным бозевским соотношениям коммутации при условии, что собственные значения операторов $\mu_n^+\mu_n$ равны либо 0 либо 1.

Очень удобно осуществлять переход от спиновых операторов к операторам рождения и уничтожения спиновых возбуждений с помощью *преобразований Хольштейна — Примакова*. Если атом имеет спин s, то

$$\begin{aligned} &\hat{s}_n = \mu_n^+\sqrt{2s - \mu_n^+\mu_n}, \quad \hat{s}_n^+ = \sqrt{2s - \mu_n^+\mu_n}\,\mu_n, \\ &\hat{s}_n^z = s - \mu_n^+\mu_n. \end{aligned} \tag{17.19}$$

Перестановочные соотношения (17.5) для операторов спинов удовлетворяются, если операторы μ_n удовлетворяют бозевским перестановочным соотношениям (17.18).

В связи с тем, что спин атомов фиксирован, новые операторы μ_n, μ_n^+ действуют в пространстве функций от целых чисел N_n, пробегающих только $2s+1$ значений: 0, 1, 2, ..., $2s$. Ограничения на «числа заполнения» отличают новые операторы от обычных бозевских операторов, которые действуют в пространстве функций с произвольными числами заполнения. Удовлетворение условием $N_n \leqslant 2s$ создает ряд трудностей, которые не имеют существенного значения только при низких температурах, когда возбужденные состояния близки к основному, т. е. содержат малое число перевернутых спинов, что выражается неравенством

$$\langle \mu_n^+ \mu_n \rangle \ll s. \tag{17.20}$$

Радикалы в выражениях (17.19) следует понимать как бесконечные ряды по степеням $\mu_n^+\mu_n/2s$, т. е.

$$\hat{s}_n = \sqrt{2s}\left(\mu_n^+ - \frac{1}{4s}\mu_n^+\mu_n^+\mu_n + \ldots\right). \tag{17.21}$$

При выполнении неравенства (17.20) можно сохранить в (17.21) только первое слагаемое, тогда уравнения (17.19) принимают вид

$$\hat{s}_n = \mu_n^+\sqrt{2s}, \quad \hat{s}_n^+ = \mu_n\sqrt{2s}, \quad \hat{s}_n^z = (s - \mu_n^+\mu_n). \tag{17.22}$$

Используя эти приближенные выражения, преобразуем гайзенберговский оператор (17.8) к виду

$$H = H_0 + H_{\text{int}},$$

где

$$H_0 = E_0 + [\mu B + L(0)]\sum_n \mu_n^+\mu_n - s\sum_{n,\,m}' I(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})\,\mu_n^+\mu_m, \tag{17.23}$$

$$H_{\text{int}} = -\frac{1}{2}\sum_{n,\,m}' I(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})\,\mu_n^+\mu_n\mu_m^+\mu_m. \tag{17.24}$$

17.2. Энергетический спектр изотропного ферромагнетика при малых возбуждениях. В приближении малого числа возбуждений ($\langle \mu_n^+\mu_n \rangle \ll 1$) оператор (17.24) можно рассматривать как возмущение. Тогда в нулевом приближении энергетический спектр спиновых возбуждений определяется оператором

$$\Delta H = H - E_0 = [\mu B + L(0)]\sum_n \mu_n^+\mu_n - s\sum_{n,\,m}' I(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})\,\mu_n^+\mu_m. \tag{17.25}$$

Диагонализация оператора (17.25) осуществляется каноническим преобразованием к операторам рождения μ_k^+ и уничтожения μ_k элементарных спиновых возбуждений — *магнонов*, характеризующихся определенным значением квазиимпульса $\hbar\boldsymbol{k}$. Если кристалл содержит N элементарных ячеек, то это преобразование имеет

вид

$$\mu_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \mu_k \exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{n}). \tag{17.26}$$

Подставив (17.26) в (17.25), получаем

$$\Delta H = \sum_k E(\boldsymbol{k})\, \mu_{\boldsymbol{k}}^{+} \mu_{\boldsymbol{k}}, \tag{17.27}$$

где

$$E(\boldsymbol{k}) = \mu B + \epsilon(\boldsymbol{k}), \tag{17.28}$$

$$\epsilon(\boldsymbol{k}) = L(0) - L(\boldsymbol{k}), \qquad L(\boldsymbol{k}) = s \sum_{\boldsymbol{n}\,(\neq 0)} I(\boldsymbol{n}) \exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{n}). \tag{17.29}$$

В связи с тем, что обменные интегралы $I(\boldsymbol{n})$ экспоненциально убывают $\left(I(\boldsymbol{n}) \sim \exp\left(-\frac{2|\boldsymbol{n}|}{a_B}\right),\ a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} \approx 5 \cdot 10^{-9}\ см\right)$ с увеличением расстояния $|\boldsymbol{n}|$, в сумме (17.29) можно учитывать только взаимодействие с атомами ближайшего окружения. Если ν — число ближайших соседей (6 для простой кубической решетки, 8 для объемноцентрированной и 12 для гранецентрированной) в кубическом кристалле с постоянной решетки a, то

$$L(k) = sI\nu \cos ka. \tag{17.30}$$

Следовательно, в области малых значений $ka \ll 1$ закон дисперсии энергии магнонов можно записать в виде

$$\epsilon(k) = L(0) - L(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \tag{17.31}$$

где $m^* = \hbar^2/(\nu s I a^2)$ — эффективная масса магнона. Для оценки величины эффективной массы можно положить $\nu = 6$, $s = 1/2$, $a = 10^{-8}\ см$, $I = \varkappa T_c$, $\varkappa$ — постоянная Больцмана, T_c — температура Кюри, тогда

$$m^* \approx 10^4 m_e / T_c,$$

где m_e — масса электрона.

Имеется некоторая аналогия между спиновыми волнами и колебаниями атомов в твердых телах. Магноны и фононы вносят вклад в теплоемкость твердого тела. В кристаллах чистых ферромагнитных металлов в каждой элементарной ячейке имеется по одному иону. Поэтому в этих кристаллах имеется только одна ветвь спиновых волн. При этом энергия магнонов стремится к нулю при приближении их волновых векторов к центру зоны Бриллюэна. Эту ветвь называют *акустической ветвью магнонов.*

В ферромагнитных сплавах (Fe — Cr, Fe — Ni, Fe — Ni — Al и др.) в элементарной ячейке содержится несколько магнитоактивных ионов. Они имеют и соответствующее число ветвей

спиновых волн. Одна из них акустическая. Частоты других стремятся к конечным пределам при увеличении длины волны. Эти ветви называются *оптическими ветвями магнонов.*

17.3. Взаимодействия магнонов с колебаниями решетки. В нулевом приближении энергетический спектр спиновых возбуждений в кристалле определяется оператором (17.25) только при условии жесткого закрепления ионов ферромагнетика в узлах решетки. Если учесть возможность их смещений из равновесных положений, то надо рассмотреть зависимость обменных интегралов $F(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})$ от смещений ξ_n, ξ_m ионов.

При малых смещениях ионов из положений равновесия следует заменить $F(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})$ в выражениях (17.25) рядом

$$F(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})+(\xi_n-\xi_m)\,\boldsymbol{D}_{nm}+\ldots,$$

где

$$\boldsymbol{D}_{nm}=\left(\frac{\partial I(n-m)}{\partial(\xi_n-\xi_m)}\right)_0.$$

Проведя такую замену и переходя к операторам смещений, получим оператор взаимодействия спиновых возбуждений и колебаний решетки

$$H_{\text{sp. vib}}=-s\sum_{n,\,m}{}'(\hat{\xi}_n-\hat{\xi}_m)\,\boldsymbol{D}_{nm}\mu_n^+\mu_m.$$

Переходя в этом выражении к операторам рождения и уничтожения магнонов и фононов с помощью преобразований (17.26) и выражения

$$\hat{\xi}_n=\sum_k\sqrt{\frac{\hbar}{2mN\Omega(k)}}\,\boldsymbol{e}(\boldsymbol{k})\,(b_k+b_{-k}^+)\exp(i\boldsymbol{kn}),$$

получим оператор взаимодействия с участием двух магнонов и одного фонона

$$H_{\text{sp. vib}}=-\sum_{k,\,q,\,g}[D(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q})-D(\boldsymbol{k})]\,(b_q+b_{-q}^+)\,\mu_k^+\mu_{k-q+g},$$

$$D(\boldsymbol{k})=s\sum_m\sqrt{\frac{\hbar}{2mN\Omega(k)}}\,(\boldsymbol{D}_{nm}\boldsymbol{e}(\boldsymbol{k}))\exp[i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{m}-\boldsymbol{n})].$$

Этот оператор описывает процессы испускания и поглощения фонона магноном. Процесс испускания фонона можно рассматривать как черенковское излучение звуковых волн магноном. Условие такого излучения сводится к требованию, чтобы скорость магнона превышала скорость звука $c_{\text{ас}}$. Рассматривая магнон как квазичастицу с эффективной массой (17.31), условие излучения фонона можно записать в виде $\hbar k > m^* c_{\text{ас}}$.

17.4. Взаимодействие между магнонами. Магноны соответствуют собственным значениям гамильтониана (17.23). Этот гамиль-

тониан получен из гамильтониана (17.1) в результате двух приближений: а) при учете в бесконечных рядах (17.21) только первого слагаемого; б) при пренебрежении оператором (17.24). При отказе от этих приближений магноны уже не будут независимыми возбуждениями. Между ними проявится взаимодействие. Это взаимодействие принято разделить на две части: а) динамическое взаимодействие, обусловленное оператором (17.24); б) кинематическое взаимодействие, обусловленное учетом последующих членов в разложении (17.21).

Рассмотрим вначале оператор динамического взаимодействия. Проведя в (17.24) преобразование (17.26) к операторам магнонов, находим

$$H_{\text{int}} = -\frac{1}{2Ns}\sum L(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\,\mu_{\boldsymbol{k}}^{+}\mu_{\boldsymbol{k}'}\mu_{\boldsymbol{q}}^{+}\mu_{\boldsymbol{q}'}, \tag{17.32}$$

где $L(\boldsymbol{k})$ определено выражением (17.29); суммирование в (17.32) производится по всем векторам $\boldsymbol{k}$, $\boldsymbol{k}'$, $\boldsymbol{q}$, $\boldsymbol{q}'$ при условии выполнения равенства

$$\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q}'=\boldsymbol{g}, \tag{17.33}$$

где $\boldsymbol{g}$ — произвольный вектор обратной решетки. Оператор четвертого порядка по магнонным операторам (17.32) описывает процессы рассеяния магнонов друг на друге.

Чтобы получить оператор кинематического взаимодействия магнонов, подставим в (17.10) значение (17.21), тогда, сохраняя только операторы четвертого порядка, получим наряду с (17.23) и (17.24) оператор

$$H_{\text{int}}^{(2)} = \frac{1}{4}\sum_{n,\,m} I(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})\,(\mu_{\boldsymbol{n}}^{+}\mu_{\boldsymbol{m}}^{+}\mu_{\boldsymbol{m}}\mu_{\boldsymbol{m}}+\mu_{\boldsymbol{n}}^{+}\mu_{\boldsymbol{n}}^{+}\mu_{\boldsymbol{n}}\mu_{\boldsymbol{m}}).$$

После преобразования (17.26) этот оператор принимает вид

$$H_{\text{int}}^{(2)} = \frac{1}{4NS}\sum L(\boldsymbol{k})\,(\mu_{\boldsymbol{k}}^{+}\mu_{\boldsymbol{k}_1}^{+}\mu_{\boldsymbol{q}}\mu_{\boldsymbol{q}_1}+\mu_{\boldsymbol{q}}\mu_{\boldsymbol{q}_1}\mu_{\boldsymbol{k}}^{+}\mu_{\boldsymbol{k}_1}^{+}), \tag{17.34}$$

где суммирование выполняется по всем значениям $\boldsymbol{k}$, $\boldsymbol{k}_1$, $\boldsymbol{q}$, $\boldsymbol{q}_1$, лежащим в первой зоне Бриллюэна и удовлетворяющим условиям

$$\boldsymbol{k}+\boldsymbol{k}_1=\boldsymbol{q}+\boldsymbol{q}_1+\boldsymbol{g}.$$

17.5. Теплоемкость газа магнонов. Взаимодействие магнонов между собой и с фононами колебаний решетки приводит к изменению их числа и к установлению термодинамического равновесия. Как было показано выше, при малых плотностях магнонов их можно рассматривать как бозе-частицы с законом дисперсии (17.31). Поскольку число магнонов не сохраняется, их химический потенциал равен нулю и среднее число магнонов с волновым вектором $\boldsymbol{k}$ и энергией $E(\boldsymbol{k})$ при температуре Θ определяется

так же, как и среднее число фононов, формулой

$$\langle N_k\rangle \equiv \langle \mu_k^+ \mu_k\rangle = \left(\exp\frac{E(k)}{\Theta} - 1\right)^{-1}, \qquad \Theta = \varkappa T. \tag{17.35}$$

При отсутствии внешнего магнитного поля $E(k) = \epsilon(k) = \hbar^2 k^2/2m^*$. Средняя энергия магнонов в кристалле с одним ионом в элементарной ячейке равна

$$\langle E\rangle = E_0 + \sum_k \epsilon(k)\langle N_k\rangle. \tag{17.36}$$

Если в кристалле N элементарных ячеек объема v, то, переходя от суммы по k к интегралу, получим

$$\langle E\rangle = E_0 + \frac{vN(2m^*\Theta)^{5/2}}{4\pi^2 m^* \hbar^3}\int_0^{x_0} \frac{x^4\,dx}{\exp(-x^2) - 1}, \tag{17.37}$$

где

$$x_0 = \frac{\hbar k_{\max}}{\sqrt{2m^*\Theta}}. \tag{17.37а}$$

При низких температурах, когда $x_0 \gg 1$, верхний предел интегрирования можно заменить бесконечностью, тогда, учитывая, что $\int_0^\infty \frac{x^4\,dx}{e^{-x^2}-1} = \frac{3\sqrt{\pi}}{8}\zeta\left(\frac{5}{2}\right)$, где $\zeta\left(\frac{5}{2}\right)$ — дзета-функция Римана, равная $\sim 1{,}341$, имеем

$$\langle E\rangle = E_0 + AV\Theta^{5/2}, \qquad x_0 \gg 1, \tag{17.38}$$

где

$$A = \frac{3}{4\sqrt{2}}\left(\frac{m^*}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2}.$$

Следовательно, удельная теплоемкость магнонного газа при низких температурах определяется законом

$$C_v = a_{\text{mag}}\Theta^{3/2}, \qquad a_{\text{mag}} = \frac{5}{2}A\varkappa.$$

Теплоемкость фононного газа при низких температурах пропорциональна кубу температуры (10.19). Это обстоятельство позволяет выделить теплоемкость магнонного газа из общей теплоемкости твердого тела. Действительно, если

$$C_v = a_{\text{ph}}\Theta^3 + a_{\text{mag}}\Theta^{3/2},$$

то график зависимости функции

$$\Theta^{-3/2}C_v = a_{\text{ph}}\Theta^{3/2} + a_{\text{mag}}$$

от $\Theta^{3/2}$ будет прямой линией. Наклон этой линии определяет величину a_{ph}, а точка пересечения с осью ординат определяет

величину a_{mag}, зная которую можно вычислить эффективную массу магнона. Наличие магнонов в кристалле уменьшает магнитный момент $M_0 = \mu_0 sN$ его основного состояния. Средний магнитный момент вдоль оси z кристалла определяется выражением

$$\langle M_z \rangle = \mu_0 \sum_{n=1}^{N} \langle s_n^z \rangle, \tag{17.39}$$

где μ_0 — магнетон Бора. Подставив значения (17.35) и переходя от суммирования к интегрированию по $\boldsymbol{k}$, получим

$$\langle M_z \rangle = M_0 (1 - \xi),$$

где

$$M_0 = Ns\mu_0,$$

$$\xi = \frac{v (2m^*\Theta)^{3/2}}{2\pi^2 s\hbar^3} \int_0^{x_0} \frac{x^2\, dx}{e^{x^2} - 1} = \frac{v}{2\pi^2 s} \left(\frac{2m^*\Theta}{\hbar^2}\right)^{3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right),$$

$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2{,}612.$$

Следовательно, при низких температурах магнитный момент кристалла уменьшается при возрастании температуры пропорционально $\Theta^{3/2}$ — *закон трех вторых Блоха*.

§ 18. Спиновые волны в антиферромагнетике

Теория спиновых волн в антиферромагнетиках развивалась в работах Боголюбова и Тябликова [45]. Здесь мы рассмотрим только основные представления, используемые в теории; более полное изложение можно найти в монографии [46].

Одним из примеров двухподрешеточного антиферромагнетика является кубический кристалл $RbMnF_3$ с температурой Нееля, равной 82,5 °К. Поле анизотропии в этом кристалле направлено вдоль оси третьего порядка и весьма мало (~ 4 э) по сравнению с «полем» обменного взаимодействия ($\sim 8{,}9 \cdot 10^5$ э).

В качестве теоретической модели антиферромагнетика рассмотрим кристалл, составленный из двух подрешеток A и B, вставленных друг в друга так, что у каждого иона подрешетки A все ближайшие соседи являются ионами подрешетки B и наоборот. Магнитные моменты $\mu_0 s$ и спины s ионов A и B одинаковы. В основном состоянии без внешнего магнитного поля каждая из подрешеток намагничена до насыщения, а суммарные магнитные моменты подрешеток направлены в противоположные стороны. Следовательно, в основном состоянии

$$\hat{s}_{nz}^A |0\rangle = s|0\rangle, \quad \hat{s}_{nz}^B |0\rangle = -s|0\rangle. \tag{18.1}$$

Оператор Гамильтона антиферромагнетика можно записать в виде

$$H=-\frac{1}{4}\sum_{\alpha,\ \beta}\sum_{n,\ m}{}' I_{\alpha\beta}(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})\,\hat{\boldsymbol{s}}_n^{(\alpha)}\hat{\boldsymbol{s}}_m^{(\beta)}-\mu_0\sum_{n,\ \alpha}B\hat{s}_{nz}^{(\alpha)}, \qquad (18.2)$$

где α и β пробегают два значения A и B; $\boldsymbol{n}$ и $\boldsymbol{m}$ — векторы решетки; B — магнитное поле в кристалле, определяющее направление намагниченности подрешеток

$$\hat{\boldsymbol{s}}_n^{(\alpha)}\hat{\boldsymbol{s}}_m^{(\beta)}=\hat{s}_{nz}^{(\alpha)}\hat{s}_{mz}^{(\beta)}+\frac{1}{2}\left(\hat{s}_n^{(\alpha)}\hat{s}_m^{+(\beta)}+\hat{s}_m^{(\beta)}\hat{s}_n^{+(\alpha)}\right).$$

Обменные интегралы $I_{\alpha\beta}(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})$ удовлетворяют неравенствам

$$I_{AA}=I_{BB}>0, \qquad I_{AB}<0. \qquad (18.3)$$

При малых возбуждениях в рамках приближения (17.22) переход к представлению чисел заполнения в операторе (18.2) осуществляется равенствами

$$\begin{aligned}\hat{s}_n^A&=\sqrt{2s}\,A_n^+, & \hat{s}_n^B&=\sqrt{2s}\,B_n,\\ \hat{s}_{nz}^A&=s-A_n^+A_n, & \hat{s}_{nz}^B&=-s+B_n^+B_n.\end{aligned} \qquad (18.4)$$

С помощью (18.4) гамильтониан (18.2) преобразуется к виду

$$H=E_0+H_1+H_2, \qquad (18.5)$$

где

$$E_0=sN\left[L_{AA}(0)-\frac{1}{2}L_{AB}(0)\right], \qquad (18.6)$$

$$L_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k})=s\sum_{n\ (\neq 0)}I_{\alpha\beta}(\boldsymbol{n})\exp(i\boldsymbol{kn}), \qquad \alpha,\ \beta=A,\ B, \qquad (18.7)$$

$$H_1=\sum_n\left(G_+A_n^+A_n+G_-B_n^+B_n\right)-$$

$$-\sum_{n,\ m}{}'\left[sI_{AA}(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})\left(A_n^+A_m+B_n^+B_m\right)-\frac{1}{2}sI_{AB}(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})\left(A_n^+B_m^++A_nB_m\right)\right], \qquad (18.8)$$

$$G_\pm=L_{AA}(0)\pm\mu_0B-L_{AB}(0). \qquad (18.9)$$

Оператор H_2 содержит более высокие степени бозонных операторов.

Перейдем в гамильтониане (18.8) к бозонным операторам коллективных возбуждений A_k, B_k с помощью канонических преобразований

$$A_n=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k A_ke^{ikn}, \qquad B_n=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k B_ke^{ikn}, \qquad (18.10)$$

где $\boldsymbol{k}$ — волновые векторы в первой зоне Бриллюэна; операторы A_k и B_k удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[A_k,\ A_{k'}^+] = [B_k,\ B_{k'}^+] = \delta_{k,\,k'}. \tag{18.11}$$

В результате преобразования (18.10) получаем

$$H = \sum_k H_k,$$

где

$$H_k = \alpha(\boldsymbol{k})\, A_k^+ A_k + \beta(\boldsymbol{k})\, B_{-k}^+ B_{-k} + \gamma(\boldsymbol{k})\,(A_k^+ B_{-k}^+ + A_k B_{-k}), \tag{18.12}$$

$$\begin{aligned} \alpha(\boldsymbol{k}) &= \alpha(-\boldsymbol{k}) = L_{AA}(0) - L_{AA}(\boldsymbol{k}) + \mu_0 B + \gamma(0), \\ \beta(\boldsymbol{k}) &= \beta(-\boldsymbol{k}) = L_{AA}(0) - L_{AA}(\boldsymbol{k}) - \mu_0 B + \gamma(0), \\ \gamma(\boldsymbol{k}) &= \gamma(-\boldsymbol{k}) = -\frac{1}{2} L_{AB}(\boldsymbol{k}). \end{aligned} \tag{18.13}$$

Диагонализация гамильтониана (18.12) осуществляется каноническим преобразованием к новым операторам рождения и уничтожения элементарных возбуждений

$$\mu_1(\boldsymbol{k}) = A_k \operatorname{ch}\varphi + B_{-k}^+ \operatorname{sh}\varphi, \quad \mu_2(\boldsymbol{k}) = A_k^+ \operatorname{sh}\varphi + B_{-k} \operatorname{ch}\varphi. \tag{18.14}$$

Преобразование (18.14) является унитарным при любом значении φ, следовательно, новые операторы удовлетворяют бозевским перестановочным соотношениям

$$[\mu_l(\boldsymbol{k}),\ \mu_{l'}^+(\boldsymbol{k}')] = \delta_{kk'}\delta_{ll'}, \qquad [\mu_l(\boldsymbol{k}),\ \mu_{l'}(\boldsymbol{k}')] = 0. \tag{18.15}$$

Значение φ определяется из условия, чтобы гамильтониан (18.12) принял диагональную форму

$$H_k = \sum_{l=1}^{2} \epsilon_l(\boldsymbol{k})\, \mu_l^+(\boldsymbol{k})\, \mu_l(\boldsymbol{k}) + \epsilon_0(\boldsymbol{k}). \tag{18.16}$$

Тогда из (18.16) следует

$$[\mu_1(\boldsymbol{k}),\ H_k] = \epsilon_1(\boldsymbol{k})\, \mu_1(\boldsymbol{k}) = \epsilon_1(\boldsymbol{k})\,(A_k \operatorname{ch}\varphi + B_{-k}^+ \operatorname{sh}\varphi). \tag{18.17}$$

С другой стороны, используя (18.14) и (18.12), получаем

$$[\mu_1(\boldsymbol{k}),\ H_k] = A_k(\alpha \operatorname{ch}\varphi - \gamma \operatorname{sh}\varphi) + B_{-k}^+(\gamma \operatorname{ch}\varphi - \beta \operatorname{sh}\varphi).$$

Сравнивая это выражение с (18.17), находим систему двух уравнений

$$\begin{aligned} (\epsilon_1(\boldsymbol{k}) - \alpha(\boldsymbol{k}))\operatorname{ch}\varphi + \gamma(\boldsymbol{k})\operatorname{sh}\varphi &= 0, \\ \gamma \operatorname{ch}\varphi - (\epsilon_1(\boldsymbol{k}) + \beta(\boldsymbol{k}))\operatorname{sh}\varphi &= 0. \end{aligned} \tag{18.18}$$

Из условия разрешимости системы уравнений (18.18) получаем значение энергии элементарных возбуждений

$$\epsilon_1(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{2}\left[\alpha(\boldsymbol{k}) - \beta(\boldsymbol{k}) \pm \sqrt{(\beta(\boldsymbol{k}) + \alpha(\boldsymbol{k}))^2 - 4\gamma^2(\boldsymbol{k})}\,\right]. \tag{18.19}$$

Из (18.13) следует

$$\alpha(k)-\beta(k)=2\mu_0 B. \qquad (18.19a)$$

Поскольку $\mu_0 B$ в антиферромагнетике значительно меньше обменных интегралов, то в (18.19) следует сохранить только положительный знак перед корнем.

Проведя аналогичное вычисление $[\mu_2(k), H_k]$, можно убедиться, что

$$\epsilon_2(k)=\frac{1}{2}\left[\beta(k)-\alpha(k)+\sqrt{(\beta(k)+\alpha(k))^2-4\gamma^2(k)}\right]. \qquad (18.20)$$

При отсутствии магнитного поля $\boldsymbol{B}$ оба решения (18.19) и (18.20) совпадают

$$\epsilon_1(k)=\epsilon_2(k)=\sqrt{\alpha^2(k)-\gamma^2(k)}.$$

В области малых значений волновых векторов ($ka\ll 1$) в изотропном кристалле согласно (18.13) и (18.7) можно использовать приближенные выражения

$$\gamma(k)=\gamma(0)-l_{12}k^2, \qquad \frac{1}{2}[\alpha(k)+\beta(k)]=\gamma(0)+l_{11}k^2, \qquad (18.21)$$

где

$$l_{11}=\frac{s}{2}\sum_n n^2 I_{AA}(n)>0, \qquad l_{12}=-\frac{s}{4}\sum_n n^2 I_{\alpha\beta}(n)>0. \qquad (18.22)$$

Подставив (18.21) в (18.19), получим энергию длинноволновых антиферромагнитных магнонов

$$\epsilon_{1,2}(k)=\pm\mu_0 B+k\sqrt{\gamma(0)\,[l_{11}+l_{12}]}, \qquad ka\ll 1. \qquad (18.23)$$

Следовательно, энергия длинноволновых магнонов в антиферромагнетиках линейно зависит от волнового вектора. Такая же зависимость характерна и для акустических фононов. Поэтому магноны антиферромагнетика вносят в теплоемкость кристалла при низких температурах вклад, также пропорциональный третьей степени температуры.

Перейдем к вычислению угла φ, входящего в канонические преобразования (18.14). Для этого умножим первое уравнение (18.18) на $\operatorname{sh}\varphi$, а второе — на $\operatorname{ch}\varphi$, имеем

$$\frac{2\gamma(k)}{\alpha(k)+\beta(k)}=\frac{2\operatorname{ch}\varphi\operatorname{sh}\varphi}{\operatorname{sh}^2\varphi+\operatorname{ch}^2\varphi}=\operatorname{th}2\varphi>0. \qquad (18.24)$$

Из (18.24) также следует равенство

$$\frac{\sqrt{(\alpha(k)+\beta(k))^2-4\gamma^2(k)}}{\alpha(k)+\beta(k)}=\frac{1}{\operatorname{ch}^2\varphi+\operatorname{sh}^2\varphi},$$

которое при учете (18.19) можно записать в виде

$$\frac{\alpha(k)+\beta(k)}{2\epsilon(k)-[\alpha(k)-\beta(k)]}=\operatorname{ch}^2\varphi+\operatorname{sh}^2\varphi. \tag{18.25}$$

В частности, при $B=0$, $\alpha(k)=\beta(k)$ и равенства (18.24) и (18.25) принимают простой вид

$$\frac{\alpha(k)}{\epsilon(k)}=\operatorname{ch}^2\varphi+\operatorname{sh}^2\varphi, \qquad 2\operatorname{ch}\varphi-\operatorname{sh}\varphi=\frac{\gamma(k)}{\epsilon(k)}. \tag{18.25а}$$

Для вычисления энергии ϵ_0 вакуумного состояния в (18.16) надо подставить в это выражение значения (18.14) и полученный результат приравнять (18.12). Таким образом, получаем для случая $B=0$ $\epsilon_0=-2\epsilon(k)\operatorname{sh}^2\varphi$. Подставляя это значение в (18.16), имеем окончательное выражение для оператора энергии возбужденных состояний с определенным значением k

$$H_k=\epsilon(k)\sum_{l=1}^{2}(\mu_l^+\mu_l-\operatorname{sh}^2\varphi).$$

Обратное к (18.14) каноническое преобразование имеет вид

$$\begin{aligned} A_k&=\mu_1(k)\operatorname{ch}\varphi-\mu_2^+(k)\operatorname{sh}\varphi,\\ B_{-k}^+&=\mu_2^+(k)\operatorname{ch}\varphi-\mu_1(k)\operatorname{sh}\varphi. \end{aligned} \tag{18.26}$$

Оно позволяет вычислять средние значения физических величин, относящиеся к разным подрешеткам. В качестве примера вычислим зависимость среднего значения магнитного момента подрешетки A от температуры. При учете (18.4) можно написать

$$M_A(\Theta)=\mu_0\sum_{n=1}^{N}\langle s_{nz}^A\rangle=M_0\left(1-\frac{1}{Ns}\sum_{n=1}^{N}\langle A_n^+A_n\rangle\right). \tag{18.27}$$

Подставив значения (18.10) и (18.26), находим

$$\sum_n\langle A_n^+A_n\rangle=\sum_k\langle A_k^+A_k\rangle=\sum_k\left[\left(\frac{1}{2}+\langle\mu_1^+(k)\,\mu_1(k)\rangle\right)(\operatorname{ch}^2\varphi+\operatorname{sh}^2\varphi)-\frac{1}{2}\right].$$

При получении этого выражения мы учли равенство $\langle\mu_1^+\mu_1\rangle=\langle\mu_2^+\mu_2\rangle$. При $B=0$ можно использовать равенство (18.25а), тогда

$$\sum_k\langle A_k^+A_k\rangle=\sum_k\left[\left(\frac{1}{2}+\langle\mu_1^+(k)\,\mu_1(k)\rangle\right)\frac{\alpha(k)}{\epsilon(k)}-\frac{1}{2}\right]. \tag{18.28}$$

Здесь $\langle\mu_1^+(k)\,\mu_1(k)\rangle$ — среднее число магнонов, имеющих волновой вектор k. При температуре Θ оно равно

$$\langle\mu_1^+(k)\,\mu_1(k)\rangle=\left[\exp\frac{\epsilon(k)}{\Theta}-1\right]^{-1}=N_k. \tag{18.29}$$

Разделив (18.28) на число элементарных ячеек в кристалле, мы определим вероятность того, что в элементарной ячейке спин одной из подрешеток «перевернут». Например, в подрешетке для спина, направленного вверх, имеем

$$w_\Theta(\downarrow) \equiv \frac{1}{N}\sum_k \langle A_k^+ A_k\rangle = \frac{1}{N}\sum_k \left[\left(\frac{1}{2}+N_k\right)\frac{\alpha(k)}{\epsilon(k)} - \frac{1}{2}\right].$$

Интересно отметить, что $w_\Theta(\downarrow) \neq 0$ даже при абсолютном нуле, когда среднее число магнонов N_k равно нулю:

$$w_0(\downarrow) = \frac{1}{2N}\sum_k \left(\frac{\alpha(k)}{\epsilon(k)} - 1\right).$$

При $B=0$ и $ka \ll 1$ согласно (18.23) и (18.21)

$$\frac{\alpha(k)}{\epsilon(k)} \approx \sqrt{\frac{\gamma_0}{l_{11}+l_{12}}}\,\frac{1}{k}, \tag{18.30}$$

поэтому

$$w_0(\downarrow) \approx \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\gamma(0)}{l_{11}+l_{12}}}\,\frac{1}{N}\sum_k \frac{1}{|k|}. \tag{18.30а}$$

Переходя от суммы по $\boldsymbol{k}$ к интегралу, имеем

$$\frac{1}{N}\sum_k \frac{1}{|k|} = \begin{cases} \dfrac{a^3}{2\pi^2}\displaystyle\int_0^{k_{\max}} k\,dk & \text{— для трехмерной решетки,} \\ \dfrac{a^2}{2\pi}\displaystyle\int_0^{k_{\max}} dk & \text{— для двумерной решетки,} \\ \dfrac{a}{2\pi}\displaystyle\int_0^{k_{\max}} \dfrac{dk}{k} & \text{— для одномерной решетки.} \end{cases}$$

Таким образом, для одномерного кристалла не имеется упорядоченного состояния намагниченности подрешеток, так как $w_0(\downarrow)$ логарифмически расходится. При повышении температуры неупорядоченность возрастает. Антиферромагнитное состояние при низких температурах может наблюдаться только в трехмерных и двумерных кристаллах.

Согласно (18.27), (18.28) уменьшение намагниченности подрешеток при возрастании температуры определяется выражением

$$\Delta M = -\frac{M_0}{sN}\sum_k \langle \mu_1^+(k)\,\mu_1(k)\rangle \frac{\alpha(k)}{\epsilon(k)}.$$

Подставив значения (18.29) и (18.30), находим

$$\Delta M \approx -\frac{vM_0\Theta^2}{2\pi^2 c_\mu^2}\int\limits_0^{\frac{c_\mu k_{\max}}{\Theta}}\frac{x\,dx}{e^x-1}, \qquad (18.31)$$

где v — объем элементарной ячейки, $c_\mu = \frac{\epsilon(k)}{k} = \sqrt{\gamma(0)(l_{11}+l_{12})}$. $k_{\max} \approx (2\pi^2/v)^{1/3}$, $c_\mu k_{\max}$ по порядку величины равно температуре Нееля Θ_N, выраженной в энергетических единицах. При низких температурах, когда $\Theta_N \gg \Theta$, верхний предел интеграла в (18.31) можно продолжить до бесконечности. Тогда, учитывая равенство

$$\int\limits_0^\infty \frac{x\,dx}{e^x-1} = \zeta(2) \approx 1{,}645,$$

получаем

$$\Delta M \approx -\frac{vM_0\zeta(2)}{2\pi^2 c_\mu^2}\Theta^2. \qquad (18.32)$$

18.1*. Спиновые волны в неферромагнитных металлах. Вследствие наличия спина и магнитного момента электроны проводимости металлов, помещенных в постоянное магнитное поле, образуют ферми-систему, в которой возможны коллективные возбуждения, соответствующие переворотам спинов.

В основном состоянии при низкой температуре суммарный спин электронов равен нулю, так как электроны с противоположными ориентациями спинов занимают нижайшие энергетические уровни. В постоянном магнитном поле H_0 уровни, соответствующие разной ориентации спинов, смещены по энергии (зеемановское расщепление) на величину μH_0, где $\mu = ge/2mc$ — магнитный дипольный момент электрона проводимости, g — гиромагнитное отношение, близкое к двум. Например, в кристалле калия значение $g = 1{,}9997$.

Изменение ориентации спина электрона, находящегося в магнитном поле H_0, соответствует изменению энергии μH_0. В щелочных металлах такое изменение энергии возможно только для электронов, находящихся на поверхности Ферми. Изменение ориентации спина электронов, находящихся внутри сферы Ферми, требует значительно большей энергии для перевода электрона на свободный уровень вне сферы Ферми.

Благодаря электрон-электронному взаимодействию возникающее в кристалле возбуждение, соответствующее повороту спина электрона, находящегося на поверхности Ферми, носит коллективный характер — когерентная суперпозиция поворотов спинов отдельных электронов. Оно характеризуется волновым вектором $\boldsymbol{k}$. Каждое возбуждение с частотой $\omega_s(\boldsymbol{k})$, соответствующей опреде-

ленному значению волнового вектора, получило название *парамагнитной спиновой волны.*

Теория таких спиновых волн впервые развивалась Силиным в 1958 г. [47, 48], а затем Плацманом и Вольфом [49]. Экспериментально спиновые волны впервые обнаружены Шульцем и Данифером [50] в кристаллах Na и K, находящихся в магнитном поле 3250 *э* при температуре 1,4 °K.

Характер спиновых волн существенно зависит от направления волнового вектора по отношению к магнитному полю. В изотропном кристалле в длинноволновом приближении ($k^2 v_F^2 < B_0 \Omega_0^2$) дисперсия спиновых волн с волновым вектором, параллельным направлению постоянного магнитного поля H_0, определяется выражением [48]

$$\omega_s(\boldsymbol{k}) = \Omega_0 (1 + B_0)\left(1 + \frac{k^2 v_F^2}{3 B_0 \Omega_0^2} + \ldots\right), \qquad (18.33)$$

где $\hbar\Omega_0 = geH_0/[2mc(1+B_0)]$ — энергия, необходимая для поворота спина электрона при наличии постоянного поля H_0 и обменного поля, создаваемого другими электронами. B_0 — параметр, определяющий влияние обменного поля. Для кристалла калия $B_0 \approx -0{,}28$, для натрия $B_0 \approx -0{,}21$. v_F — скорость электронов на поверхности Ферми.

Спиновые волны можно наблюдать только при выполнении неравенства $\omega_s \tau \gg 1$, где τ — время между столкновениями при орбитальном движении электронов. При малых значениях $\omega_s\tau$ движение электронов в основном диффузионное. При больших значениях $\omega_s\tau$ появляются спиновые волны. Большие значения $\omega_s\tau$ возможны только в очень чистых кристаллах при очень низких температурах. В чистом натрии при 30 °K значение $\omega_s\tau = 3$.

Обычно парамагнитные спиновые волны исследуют путем изучения поглощения слабого высокочастотного циркулярно поляризованного электромагнитного поля, распространяющегося перпендикулярно (ось z) пластинке металла толщины L. Внешнее постоянное магнитное поле H_0 направляется также перпендикулярно пластинке. Циркулярно поляризованное магнитное поле

$$H_f(\omega, \boldsymbol{k}) = H_x(\omega, \boldsymbol{k}) + iH_y(\omega, \boldsymbol{k})$$

электромагнитной волны частоты ω и волнового вектора $\boldsymbol{k}$ вызывает в кристалле циркулярную намагниченность

$$M_+(\omega, k) \equiv M_x + iM_y = \chi_+(\omega, k) H_f(\omega, \boldsymbol{k}),$$

пропорциональную полю H_f. Функция

$$\chi_+(\omega, \boldsymbol{k}) = \frac{A}{\omega - \omega_s(k) + i(1/T + 1/\tau)} \qquad (18.34)$$

характеризует отклик кристалла на переменное поле. При $k=0$ функция $\chi_+(\omega, 0)$ имеет основной резонанс при $\omega=\omega_s(0)$ с шириной $(1/T+1/\tau)$, где T — время релаксации спинов.

В пластинке конечной толщины L волновой вектор принимает дискретные значения $k_n=n\pi/L$, зависящие от толщины L образца. Возбуждения с волновыми векторами k_n соответствуют разным частотам $\omega_s(k_n)$, вблизи которых восприимчивость $\chi_+(\omega, k_n)$ имеет максимальное значение с шириной $(1/T+1/\tau)$.

В экспериментах Шульца и Данифера [50] в случае кристаллов натрия толщиной $L=0{,}0236$ *см* в поле $H_0=3250$ *э* при температуре 1,4 °K были найдены значения $\tau=3{,}95\cdot10^{-10}$ *сек* и $T\approx\approx2{,}0\cdot10^{-7}$ *сек*. Значение τ уменьшается при повышении температуры, что приводит к уменьшению интенсивности и расширению резонанса. В Na при температуре 11 °K резонансы с $n\neq0$ практически не наблюдались.

ГЛАВА V

ОДНОЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В КРИСТАЛЛЕ

§ 19. Электрон в периодическом поле

В кристалле с закрепленными ионами в узлах решетки взаимодействие электронов между собой и с положительно заряженными ионами можно представить в виде суммы некоторого среднего поля $W(\boldsymbol{r})$, зависящего только от координат этого электрона и обладающего свойством периодичности

$$W(\boldsymbol{r}) = W(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{n}) \tag{19.1}$$

и некоторого остаточного взаимодействия W_r, которое зависит от координат всех электронов. В ряде случаев остаточное взаимодействие мало, и в нулевом приближении можно рассматривать движение отдельного электрона только в поле $W(\boldsymbol{r})$. Стационарные состояния электрона массы m в таком поле называются *одноэлектронными*. Они определяются уравнением Шредингера

$$\left[\frac{1}{2m}\hat{\boldsymbol{p}}^2 + W(\boldsymbol{r}) - E_\alpha(\boldsymbol{k})\right]\psi_{k\alpha}(\boldsymbol{r}) = 0, \qquad \hat{\boldsymbol{p}} = -i\hbar\nabla. \tag{19.2}$$

В действительности одноэлектронные состояния, определяемые уравнением (19.2), являются только квазистационарными. Остаточное взаимодействие W_r, взаимодействие с другими степенями свободы кристалла (движение ионов) и дефектами кристаллической структуры приведут к процессам релаксации. В очень чистых кристаллах при очень низких температурах время жизни, обусловленное процессами релаксации, сравнительно велико, поэтому в первом приближении их можно не принимать во внимание.

Собственные функции уравнения (19.2) являются одновременно собственными функциями оператора трансляции, поэтому одним из квантовых чисел, определяющих состояния, является волновой вектор $\boldsymbol{k}$, все остальные квантовые числа обозначены буквой α.

Уравнение (19.2) является частным случаем уравнения (5.2), определяющего общие стационарные состояния кристалла. Энергия $E_\alpha(\boldsymbol{k})$ удовлетворяет условию периодичности

$$E_\alpha(\boldsymbol{k}) = E_\alpha(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{g}).$$

В кристалле с N элементарными ячейками при фиксированном α энергия $E_\alpha(\boldsymbol{k})$ принимает N квазинепрерывных значений, образующих энергетическую зону одноэлектронных состояний. Если кристалл не находится во внешнем магнитном поле, то вследствие инвариантности уравнения (19.2) относительно обращения времени (см. § 5) без учета спинового состояния должно выполняться равенство

$$E_\alpha(\boldsymbol{k}) = E_\alpha(-\boldsymbol{k}).$$

Классификация одноэлектронных состояний с помощью энергетических зон α, каждая из которых имеет N подуровней, различающихся значениями приведенных волновых векторов $\boldsymbol{k}$ из первой зоны Бриллюэна, не единственно возможная. В некоторых случаях более удобно определять состояния указанием значений волновых векторов $\boldsymbol{k}$ во всем $\boldsymbol{k}$-пространстве — *расширенном $\boldsymbol{k}$-пространстве*. При этом переходу из одной энергетической зоны $E_\alpha(\boldsymbol{k})$ в другую $E_\beta(\boldsymbol{k})$ в первой зоне Бриллюэна в расширенном $\boldsymbol{k}$-пространстве соответствует переход из одной в другую зоны Бриллюэна. На простом примере этот переход обсужден в § 20. Энергия $E(\boldsymbol{k})$, заданная в таком расширенном $\boldsymbol{k}$-пространстве на границах зон Бриллюэна, претерпевает разрывы.

Использование расширенного $\boldsymbol{k}$-пространства для описания одноэлектронных состояний удобно при описании состояний электронов в некоторых металлах (α-марганец, γ-латунь и др.), в элементарной ячейке которых находится много атомов (следовательно, много электронов). В этих случаях при описании состояний на языке зонной схемы поверхность Ферми оказывается в пределах третьей или четвертой зон.

Решение уравнения (19.2) можно представить в виде «модулированных плоских волн»

$$\psi_{k\alpha}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} u_{k\alpha}(\boldsymbol{r}) \exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}), \tag{19.3}$$

где $u_{k\alpha}(\boldsymbol{r}) = u_{k\alpha}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{n})$ — периодические функции, V — объем кристалла. Такие функции называются *функциями Блоха*. Подставив (19.3) в (19.2), мы убедимся, что «амплитуды» функций Блоха должны удовлетворять уравнению Шредингера

$$\left[\frac{(\hat{\boldsymbol{p}} + k\hbar)^2}{2m} + W(\boldsymbol{r}) - E_\alpha(\boldsymbol{k})\right] u_{k\alpha}(\boldsymbol{r}) = 0. \tag{19.4}$$

Наличие спина электрона проявляется при нерелятивистском движении в поле $W(\boldsymbol{r})$ в виде дополнительного — спин-орбитального взаимодействия [5], оператор которого

$$W_{\text{sp.o}}(\boldsymbol{r}, s_z) = \frac{\hbar}{4m^2c^2} [\boldsymbol{\sigma} \operatorname{grad} W(\boldsymbol{r})] \hat{\boldsymbol{p}}$$

содержит оператор спина $\boldsymbol{s}=\frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\sigma}$, где

$$\sigma_x=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix},\quad \sigma_y=\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix},\quad \sigma_z=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}$$

— матрицы Паули, действующие на спиновые переменные s_z. Таким образом, при учете спина электрона уравнение (19.2) заменяется уравнением

$$\left[\frac{1}{2m}\hat{\boldsymbol{p}}^2+W(\boldsymbol{r})+W_{\text{sp.o}}(\boldsymbol{r},\ s_z)-E_{\alpha,\ s_z}(\boldsymbol{k})\right]\psi_{k,\ \alpha,\ s_z}(\boldsymbol{r},\ s_z)=0. \quad (19.5)$$

Вследствие инвариантности относительно обращения времени должно выполняться равенство $E_{\alpha\uparrow}(\boldsymbol{k})=E_{\alpha\downarrow}(-\boldsymbol{k})$. Функция Блоха уравнения (19.5) зависит и от спиновой переменной s_z, так что

$$\psi_{k,\ \alpha,\ s_z}(\boldsymbol{r},\ s_z)=\frac{1}{\sqrt{v}}u_{k,\ \alpha,\ s_z}(\boldsymbol{r},\ s_z)\exp(i\boldsymbol{kr}).$$

Здесь квантовое число s_z учитывает два возможных спиновых состояния электрона. При наличии спина уравнение (19.4) заменяется уравнением Паули

$$\left\{\frac{(\hat{\boldsymbol{p}}+\hbar\boldsymbol{k})^2}{2m}+W(\boldsymbol{r})+\frac{\hbar}{4m^2c^2}[\boldsymbol{\sigma}\operatorname{grad}W(\boldsymbol{r})](\hat{\boldsymbol{p}}+\hbar\boldsymbol{k})-E_{\alpha s_z}(\boldsymbol{k})\right\}u_{k,\ \alpha,\ s_z}=0. \quad (19.6)$$

Вследствие периодичности $W(\boldsymbol{r})$ и $u_{k\alpha}$ уравнения (19.4) и (19.6) можно рассматривать только в одной элементарной ячейке, вводя условия периодичности на ее поверхности. В первом приближении влияние спин-орбитального взаимодействия можно не учитывать. Ниже мы рассмотрим только это приближение.

Функцию $u_{k\alpha}(\boldsymbol{r})$, как и любую периодическую функцию с периодом решетки $\boldsymbol{n}$, можно разложить по полной ортонормированной системе функций, заданной в объеме элементарной ячейки v:

$$\varphi_{\boldsymbol{g}}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{v}}\exp(i\boldsymbol{gr}),\quad \frac{1}{v}\int\exp[i(\boldsymbol{g}-\boldsymbol{g}')\boldsymbol{r}]\,d^3r=\delta_{\boldsymbol{gg}'}, \quad (19.7)$$

где $\boldsymbol{g}$ — вектор обратной решетки. Тогда

$$u_{k\alpha}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{v}}\sum_{\boldsymbol{g}}A_{k\alpha}(\boldsymbol{g})\exp(i\boldsymbol{gr}). \quad (19.8)$$

Подставив (19.8) в (19.4), получим систему алгебраических уравнений относительно амплитуд $A_{k\alpha}(\boldsymbol{g})$:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{g})^2-E_\alpha(\boldsymbol{k})\right]A_{k\alpha}(\boldsymbol{g})=-\sum_{\boldsymbol{g}'}\langle\boldsymbol{g}|\,W\,|\boldsymbol{g}'\rangle\,A_{k\alpha}(\boldsymbol{g}'), \quad (19.9)$$

где

$$\langle \boldsymbol{g} | W | \boldsymbol{g}' \rangle = \frac{1}{v} \int \exp\left[i(\boldsymbol{g}' - \boldsymbol{g})\boldsymbol{r}\right] W(\boldsymbol{r})\, d^3r. \qquad (19.10)$$

Если потенциал $W(\boldsymbol{r})$ достаточно плавный, то в правой части (19.9) будут существенны несколько слагаемых, для которых вектор $\boldsymbol{g}'$ мало отличается от $\boldsymbol{g}$. Решив систему уравнений (19.9), можно определить средние значения энергии, скорости и других величин, относящихся к электрону. Например, энергия в состоянии $|\boldsymbol{k}\alpha\rangle$ имеет значение

$$E_\alpha(\boldsymbol{k}) \equiv \langle \psi_{k\alpha} | H | \psi_{k\alpha} \rangle =$$

$$= \sum_{\boldsymbol{g}} \frac{\hbar^2}{2m} (\boldsymbol{k}+\boldsymbol{g})^2 |A_{k\alpha}(\boldsymbol{g})|^2 + \sum_{\boldsymbol{g},\,\boldsymbol{g}'} A^*_{k\alpha}(\boldsymbol{g}) \langle \boldsymbol{g} | W | \boldsymbol{g}' \rangle A_{k\alpha}(\boldsymbol{g}'), \qquad (19.11)$$

средняя скорость

$$V_{k\alpha} \equiv \langle \psi_{k\alpha} \left| \frac{\hat{\boldsymbol{p}}}{m} \right| \psi_{k\alpha} \rangle = \frac{\hbar}{m} \sum_{\boldsymbol{g}} (\boldsymbol{k}+\boldsymbol{g}) |A_{k\alpha}(\boldsymbol{g})|^2. \qquad (19.12)$$

Без учета слабой зависимости амплитуд $A_{k\alpha}$ от $\boldsymbol{k}$, при сравнении (19.11) и (19.12), находим

$$V_{k\alpha} = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E_\alpha(\boldsymbol{k}). \qquad (19.13)$$

Предположим, что энергия (19.11) при фиксированном α имеет экстремальное значение при $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}_0$. Если $\boldsymbol{k}_0 \neq 0$, то такие же экстремальные значения энергия будет иметь и в других точках зоны Бриллюэна с волновыми векторами $\boldsymbol{k}_{0i}$, образующими с $\boldsymbol{k}_0$ звезду $\boldsymbol{k}$-представления (см. § 5). Вводя вектор $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0$, можно при малых $\boldsymbol{q}$ заменить (19.11) приближенным выражением

$$E_\alpha(\boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{q}) = E_\alpha(\boldsymbol{k}_0) + \sum_{\mu,\,\nu} \frac{\hbar^2}{2m^*_{\nu\mu}} q_\mu q_\nu, \qquad (19.14)$$

где

$$\frac{m}{m^*_{\nu\mu}} \equiv \frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E_\alpha(\boldsymbol{k})}{\partial q_\nu \partial q_\mu} \right)_0 \approx \delta_{\nu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{g}} \left[\left(g_\nu \frac{\partial}{\partial q_\mu} + g_\mu \frac{\partial}{\partial q_\nu} \right) |A_{k\alpha}(\boldsymbol{g})|^2 \right]_0. \qquad (19.15)$$

Величина $1/m^*_{\nu\mu}$ в (19.14) называется *тензором обратной эффективной массы* электрона в соответствующей энергетической полосе. Второе слагаемое в (19.15) учитывает эффективное изменение массы свободного электрона вследствие действия периодического потенциала.

Тензор обратной эффективной массы симметричен и в каждой экстремальной точке зоны может быть приведен к главным осям. Если координатные оси x, y, z направить вдоль главных осей

этого тензора, то (19.14) преобразуется к виду

$$E_\alpha(\boldsymbol{k}) - E_\alpha(\boldsymbol{k}_0) = \sum_\nu \frac{\hbar^2 q_\nu^2}{2m_\nu}, \qquad m_\nu \equiv m_{\nu\nu}, \ \nu = x, y, z. \tag{19.16}$$

Значения равной энергии $E_\alpha(\boldsymbol{q}) - E_\alpha(\boldsymbol{k}_0) = E = \text{const}$ образуют в пространстве волновых векторов изоэнергетические поверхности второго порядка $q_x^2/a_x^2 + q_y^2/a_y^2 + q_z^2/a_z^2 = 1$ с полуосями

$$a_\nu^2 = 2m_\nu^* E/\hbar^2. \tag{19.17}$$

Эта поверхность соответствует трехосному эллипсоиду, если $m_x^* \neq m_y^* \neq m_z^* > 0$. При условии $m_x^* = m_y^* < m_z^*$ изоэнергетическая

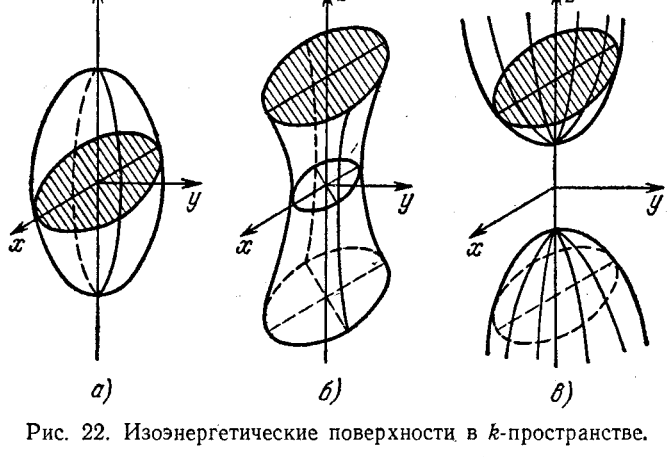


Рис. 22. Изоэнергетические поверхности в k-пространстве.

а) $m_x^* = m_y^* < m_z^* > 0$; *б)* $m_x^* > 0$, $m_y^* > 0$, $m_z^* < 0$; *в)* $m_x^* < 0$, $m_y^* < 0$, $m_z^* > 0$.

поверхность является вытянутым эллипсоидом вращения, а при $m_x^* = m_y^* > m_z^*$ — сплюснутым эллипсоидом вращения. Поверхность равной энергии образует однополостный гиперболоид, если одна из масс m_ν^* отрицательна (например, $m_x^* > 0$, $m_y^* > 0$, $m_z^* < 0$), и двуполостный гиперболоид, если две массы m_ν^* отрицательны (например, $m_x^* < 0$, $m_y^* < 0$, $m_z^* > 0$). Рис. 22 иллюстрирует указанные выше возможности при $\boldsymbol{k}_0 = 0$.

Итак, гамильтониан уравнения (19.2)

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + W(\boldsymbol{r}) \tag{19.18}$$

имеет при малых $\boldsymbol{k}$ ($\boldsymbol{k}_0 = 0$) собственные значения (19.14) и собственные функции (19.3). Те же собственные значения, но только для собственных функций в виде плоских волн $\varphi_k = \frac{1}{\sqrt{v}} \exp(i\boldsymbol{kr})$,

имеет эффективный гамильтониан

$$H_{\text{eff}} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{\nu=1}^{3}\frac{1}{m_\nu^*}\frac{\partial^2}{\partial x_\nu^2} + E(0), \tag{19.19}$$

где $E(0)$ — значение энергии при $\boldsymbol{k}=0$; $1/m_\nu^*$ — тензор обратной эффективной массы, записанный в главных осях. Другими словами, при исследовании возбужденных длинноволновых электронных состояний влияние периодического потенциала решетки можно учесть, заменив в полном гамильтониане массу электрона тензором эффективной массы.

Если в кристалле наряду с электрическим полем $W(\boldsymbol{r})$ на электрон действует плавноменяющееся внешнее поле $U(\boldsymbol{r})$, то и в этом случае, при исследовании длинноволновых возбужденных состояний, влияние периодического поля $W(\boldsymbol{r})$ можно учесть путем перехода к эффективной массе электрона, т. е. можно провести замену

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + W(\boldsymbol{r}) + U(r) \to H_{\text{eff}} \equiv -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{\nu}\frac{1}{m_\nu^*}\frac{\partial^2}{\partial x_\nu^2} + U(\boldsymbol{r}) + E(0). \tag{19.20}$$

Такое преобразование носит название метода *эффективной массы*. Его строгое обоснование дал Пекар (см., например, [51], § 4).

При вычислении изменения средних значений с течением времени удобно пользоваться гайзенберговским представлением уравнений движения

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{L}\rangle = \langle[L,\ H_{\text{eff}}]\rangle.$$

Используя это уравнение в методе эффективной массы с гамильтонианом (19.20), получим выражение для средней скорости электрона

$$\frac{d}{dt}\langle x_\nu\rangle = \langle[x_\nu,\ H_{\text{eff}}]\rangle = \frac{1}{m_\nu^*}\left\langle -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_\nu}\right\rangle. \tag{19.21}$$

В состояниях с определенным импульсом $\left\langle -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_\nu}\right\rangle = \hat{p}_\nu$.

Изменение среднего импульса определяется уравнением

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{p}_\nu\rangle = -\left\langle\frac{\partial U}{\partial x_\nu}\right\rangle. \tag{19.22}$$

В частности, в состояниях с определенным значением импульса $\langle\hat{p}_\nu\rangle = p_\nu$, и уравнение (19.22) преобразуется к простому виду

$$\frac{d}{dt}p_\nu = -\left\langle\frac{\partial U}{\partial x_\nu}\right\rangle. \tag{19.23}$$

Если $U(r) = -e\varphi$, где φ — скалярный потенциал электрического поля напряженности E, то уравнение (19.23) преобразуется к виду

$$\frac{d}{dt} p_\nu = e\left\langle \frac{\partial \varphi}{\partial x_\nu} \right\rangle = -eE_\nu. \tag{19.24}$$

Следует иметь в виду, что равенства (19.21) — (19.24) получены только в том случае, когда состояние электрона описывается эффективным гамильтонианом (19.19) с постоянными значениями эффективных масс m^*_ν, т. е. для областей $\boldsymbol{k}$-пространства, где $E_{\alpha s_z}(\boldsymbol{k})$ достигает экстремальных значений. В области абсолютных экстремумов главные значения тензора обратной эффективной массы имеют одинаковый знак — положительный в минимуме и отрицательный в максимуме.

В действительности движение электрона в кристалле описывается волновым пакетом, т. е. суперпозицией плоских волн с небольшим разбросом волновых векторов около некоторого фиксированного значения $\boldsymbol{k}_0$. Средняя скорость электрона в этом состоянии совпадает с групповой скоростью пакета *) (см. [5], § 3), т. е.

$$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}_0) = \frac{1}{\hbar} [\mathrm{grad}_{\boldsymbol{k}} E_\alpha(\boldsymbol{k})]_{\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}_0} \equiv \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial E_\alpha(\boldsymbol{k})}{\partial \boldsymbol{k}} \right)_{\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}_0}. \tag{19.24а}$$

Поскольку групповая скорость электрона определяется через градиент энергии в $\boldsymbol{k}$-пространстве, то она всегда направлена по нормали к изоэнергетической поверхности. Если изоэнергетическая поверхность эллипсоидальна, то направление скорости $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}_0)$ совпадает с направлением квазиимпульса $\hbar\boldsymbol{k}_0$ только для трех главных направлений (см. формулу (19.21)). В остальных случаях $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}_0)$ и $\hbar\boldsymbol{k}_0$ не коллинеарны. В общем случае $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}_0)$ является сложной периодической функцией $\boldsymbol{k}_0$.

19.1. Локализованные состояния электрона в кристалле. В идеальном кристалле, соответствующем гамильтониану $H_0(\boldsymbol{r}) = H_0(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{n})$ уравнения (19.2), стационарные состояния соответствуют функциям Блоха

$$\psi_{\alpha\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r})\, u_{\alpha\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}),$$

где $V = Nv$ — объем кристалла, содержащего N элементарных ячеек. Функции $\psi_{\alpha\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$, соответствующие энергии $\epsilon_\alpha(\boldsymbol{k})$ и квази-

*) Если $\boldsymbol{k} = \sum_{i=1}^{3} \boldsymbol{e}_i k_i$, где $\boldsymbol{e}_i \boldsymbol{e}_j = \delta_{ij}$, то здесь и в последующем изложении дифференцирование по векторному аргументу надо понимать в следующем смысле

$$\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{k}} \equiv \mathrm{grad}_{\boldsymbol{k}} \equiv \sum_{i=1}^{3} \boldsymbol{e}_i \frac{\partial}{\partial k_i}.$$

импульсу $\hbar \boldsymbol{k}$, пробегающему N дискретных значений, полностью делокализованы, так как

$$|\psi_{\alpha k}(\boldsymbol{r})|^2 = |\psi_{\alpha k}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{n})|^2,$$

где $\boldsymbol{n}$ — любой вектор решетки. Функции Блоха нормированы условием

$$\int \psi^*_{\alpha' k'}(\boldsymbol{r})\,\psi_{\alpha k}(\boldsymbol{r})\,d^3r = \delta_{kk'}\delta_{\alpha\alpha'},\quad \frac{1}{v}\int_v u^*_{\alpha k}(\boldsymbol{r})\,u_{\alpha' k}(\boldsymbol{r})\,d^3r = \delta_{\alpha\alpha}.$$

Предположим теперь, что в некоторой точке решетки $\boldsymbol{r}_0$ имеется локальное нарушение периодичности (атом другого типа, вакансия и т. д.), которое характеризуется локальной потенциальной энергией $w(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0)$. Уравнение Шредингера, определяющее стационарные состояния кристалла с локальным нарушением периодичности, примет вид

$$[H_0 + w(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0) - E]\,\Psi(\boldsymbol{r}) = 0. \tag{19.25}$$

Разложим искомое решение по функциям Блоха $\psi_{\alpha k}$ изолированной энергетической полосы $\epsilon_\alpha(\boldsymbol{k})$:

$$\Psi_\alpha(\boldsymbol{r}) = \sum_k a_k \psi_{\alpha k}(\boldsymbol{r}). \tag{19.26}$$

Тогда получим систему N алгебраических уравнений, определяющих энергии кристалла с дефектом, соответствующие $\epsilon_\alpha(\boldsymbol{k})$ в идеальном кристалле,

$$[E - \epsilon_\alpha(\boldsymbol{k})]\,a_{k_1} - \sum_k w^{(\alpha)}_{k_1 k} a_k = 0, \tag{19.27}$$

где

$$w^{(\alpha)}_{k_1 k} = \int \psi^*_{\alpha k_1}(\boldsymbol{r})\,w(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0)\,\psi_{\alpha k}(\boldsymbol{r})\,d^3r.$$

Если потенциальная энергия $w(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0)$ отлична от нуля только в малом объеме v_0, то, используя теорему о среднем, можно написать

$$w^{(\alpha)}_{k_1 k} \approx \psi^*_{\alpha k_1}(\boldsymbol{r}'_0)\,\psi_{\alpha k}(\boldsymbol{r}'_0)\,w_0 v_0, \tag{19.28}$$

где

$$w_0 v_0 = \int w(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0)\,d^3r;$$

$\boldsymbol{r}'_0$ — некоторая точка в объеме v_0. Далее будем отсчитывать расстояния от значения r'_0, т. е. положим $r'_0 = 0$.

Подставив (19.28) в (19.27) и учитывая (19.26), находим

$$a_k = w_0 v_0 \psi^*_{\alpha k}(0)\,\Psi_\alpha(0)\,[E - \epsilon_\alpha(\boldsymbol{k})]^{-1}. \tag{19.29}$$

Используя это значение и (19.28) в уравнении (19.27), получим уравнение

$$\frac{1}{w_0 v_0} = \frac{b}{V} \frac{1}{\sum\limits_{k} [E - \epsilon_\alpha (k)]}, \tag{19.30}$$

где

$$\frac{b}{V} \approx |\psi_{\alpha k}(0)|^2 = \frac{|u_{\alpha k}(0)|^2}{V}.$$

Уравнение (19.30) определяет новые энергетические уровни.

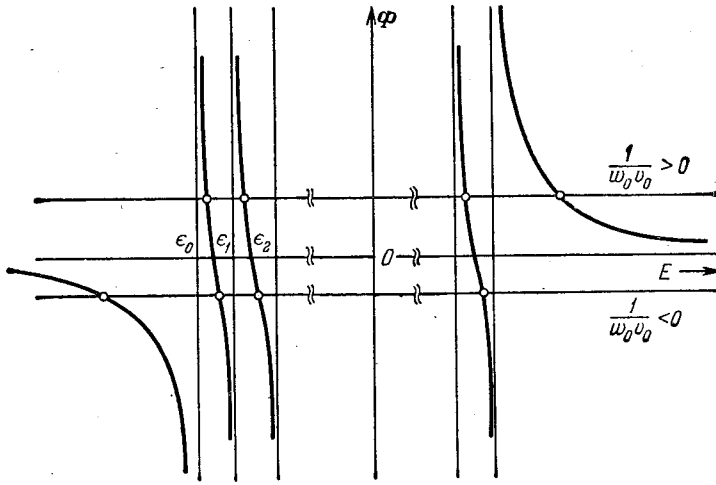


Рис. 23. Графическое решение уравнения $\Phi(E) = \frac{1}{w_0 v_0}$.

Поскольку k пробегает N значений, то (19.30) является алгебраическим уравнением N-й степени. Следовательно, оно имеет N корней.

Пусть ϵ_0, ϵ_1, ϵ_2, ..., ϵ_{N-1} — последовательно возрастающие дискретные энергии идеальной зонной структуры. Тогда функция

$$\Phi(E) \equiv \frac{b}{V} \sum_{k} [E - \epsilon_\alpha (k)]^{-1} \tag{19.31}$$

имеет вид, указанный на рис. 23 жирными линиями. Корни уравнения (19.30) определяются точками пересечения этих кривых с горизонтальными линиями $(w_0 v_0)^{-1}$. При $(w_0 v_0) < 0$ все уровни E_l, кроме нижайшего E_0, практически не изменяются,

так как они расположены между близкими невозмущенными уровнями

$$\epsilon_\alpha(k_l) < E_{l+1} < \epsilon_\alpha(k_{l+1}).$$

Уровень E_0 отщепляется от зоны. При $w_0 v_0 > 0$ отщепляется от зоны верхний уровень.

Для получения аналитических характеристик отщепленного уровня рассмотрим для простоты одномерный кристалл с N узлами и расстоянием a между ними. Тогда волновой вектор k пробегает N абсолютных значений: $k_l = \frac{2\pi l}{Na}$, $l = 0, \pm 1, \ldots, N/2$. Предположим далее, что

$$\epsilon_\alpha(k_l) = \epsilon_0 + M(1 - \cos k_l a), \qquad M > 0, \tag{19.32}$$

где ϵ_0 — дно зоны проводимости, M — ширина зоны проводимости. При этих значениях функция (19.31) преобразуется к виду

$$\Phi(E) = \frac{b}{MV} \sum_k [A(E) + \cos ka]^{-1}, \tag{19.33}$$

где

$$A(E) \equiv (E - \epsilon_0 - M)/M.$$

Переходя в (19.33) от суммирования по k к интегрированию $\left(\sum_k \Rightarrow \frac{N}{2\pi} \int_0^{2\pi} \ldots dx\right)$, находим

$$\Phi(E) = \frac{b}{2\pi M v} \int_0^{2\pi} \frac{dx}{A(E) + \cos x} = \frac{b}{Mv} \frac{A(E)}{|A(E)|} \sqrt{A^2(E) - 1}, \tag{19.34}$$

если $|A(E)| > 1$. Подставив (19.34) в уравнение (19.30), получаем

$$E_0 = \epsilon_0 + M\left[1 + \frac{w_0}{|w_0|} \sqrt{1 + \left(\frac{b w_0 v_0}{Mv}\right)^2}\right]. \tag{19.35}$$

Таким образом, при $w_0 < 0$ отщепляется нижний уровень и тем сильнее, чем больше ширина M зоны проводимости и отношение bw_0/M; при $w_0 > 0$ отщепляется верхний уровень.

Перейдем теперь к вычислению волновой функции отщепленного уровня. Подставим (19.29) в (19.26). Тогда, при учете вида функции Блоха и полагая $u_{\alpha k}(r) \approx u_\alpha(0)$, имеем

$$\psi_\alpha(z) = \psi_\alpha(-z) = \frac{B}{N} \sum_k \frac{\exp(ikz)}{A(E_0) + \cos ka}.$$

Заменяя сумму по k интегралом, для значения $z>0$ получаем

$$\zeta(z)\equiv\frac{1}{N}\sum_{k}\frac{\exp(ikz)}{A(E_0)+\cos ka}=\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{\exp\left(i\frac{z}{a}x\right)dx}{A(E_0)+\cos x}=$$

$$=[A^2(E_0)-1]^{-1}\left(\sqrt{A^2(E_0)-1}-|A(E_0)|\right)^{z/a}. \qquad (19.36)$$

Поскольку $|A(E_0)|>1$, то функция $3\zeta(z)$ будет иметь вид, указанный на рис. 24, для значения $|A(E_0)|=2$. Таким образом,

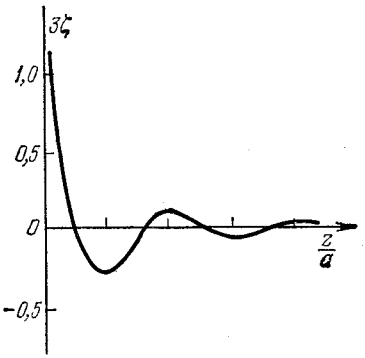


Рис. 24. График функции $3\zeta(z)$.

в состоянии с энергией E_0 электрон локализован в области нарушения периодичности решетки. Такие состояния называют *локализованными*.

§ 20. Приближенные методы вычисления одноэлектронных состояний

Теоретическое вычисление закона дисперсии $E_\alpha(\boldsymbol{k})$ и волновых функций $u_{k\alpha}$ одноэлектронных состояний в твердых телах связано с большими математическими трудностями даже в том случае, когда известна функциональная зависимость среднего поля $W(\boldsymbol{r})$ от радиуса-вектора $\boldsymbol{r}$. Преодолеть эти трудности удается только в простейших случаях при использовании приближенных методов. Мы рассмотрим два наиболее часто применяемых метода: метод приближения почти свободных и сильно связанных электронов и метод вычисления тензора обратной эффективной массы электрона вблизи экстремумов функции $E_\alpha(\boldsymbol{k})$.

20.1. Вычисление эффективной массы электрона. В области экстремума функции $E_\alpha(\boldsymbol{k})$, определяющей зависимость энергии электрона от волнового вектора $\boldsymbol{k}$, тензор обратной эффективной массы электрона в некоторых случаях можно вычислить методом теории возмущений. Предположим для простоты, что экстремум

функции $E_\alpha(\boldsymbol{k})$ находится при значении $\boldsymbol{k}_0 = 0$. Преобразуем уравнение Шредингера (19.4) к виду

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + W(r) - \epsilon_\alpha(\boldsymbol{k})\right] u_{k\alpha} = -\frac{\hbar \boldsymbol{k}}{m}\hat{\boldsymbol{p}} u_{k\alpha}, \tag{20.1}$$

где

$$\epsilon_\alpha(\boldsymbol{k}) = E_\alpha(\boldsymbol{k}) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \tag{20.2}$$

При малых значениях $\boldsymbol{k}$ правую часть (20.1) можно рассматривать как малое возмущение. Предположим, что мы знаем решение (20.1) без правой части внутри одной элементарной ячейки

$$\left[\frac{1}{2m}\hat{\boldsymbol{p}}^2 + W(\boldsymbol{r}) - \epsilon_\alpha^{(0)}\right] u_\alpha^{(0)} = 0. \tag{20.3}$$

Если уровень $\epsilon_\alpha^{(0)}$ не вырожден, то волновые функции уравнения (20.1) в первом приближении теории возмущений можно записать в виде

$$u_{k\alpha} = u_\alpha^{(0)} - \frac{\hbar}{m}\sum_{\mu,\,\alpha'} \frac{k_\mu u_{\alpha'}^{(0)} \langle u_{\alpha'}^{(0)} | \hat{p}_\mu | u_\alpha^{(0)}\rangle}{\epsilon_{\alpha'}^{(0)} - \epsilon_\alpha^{(0)}}. \tag{20.4}$$

Сумма выполняется по значениям $\mu = x, y, z$ и по всем состояниям α' $(\neq \alpha)$ уравнения (20.3). Для всех кристаллов с центром симметрии диагональные матричные элементы $\langle u_\alpha^{(0)} | \hat{p}_\mu | u_\alpha^{(0)}\rangle$ равны нулю. Сохраняя слагаемые, квадратичные относительно $\boldsymbol{k}$, получим для полосы энергий состояния α

$$E_\alpha(\boldsymbol{k}) = \epsilon_\alpha^{(0)} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m^2}\sum_{\nu,\,\mu,\,\alpha'} \frac{\langle u_\alpha^{(0)} | \hat{p}_\nu | u_{\alpha'}^{(0)}\rangle \langle u_{\alpha'}^{(0)} | \hat{p}_\mu | u_\alpha^{(0)}\rangle k_\nu k_\mu}{\epsilon_\alpha^{(0)} - \epsilon_{\alpha'}^{(0)}}. \tag{20.5}$$

Сравнивая (20.5) с (19.14), находим выражение для тензора обратной эффективной массы

$$\frac{m}{m^*_{\nu\mu}} = \delta_{\nu\mu} + \frac{2}{m}\sum_{\alpha'} \frac{\langle u_\alpha^{(0)} | \hat{p}_\nu | u_{\alpha'}^{(0)}\rangle \langle u_{\alpha'}^{(0)} | \hat{p}_\mu | u_\alpha^{(0)}\rangle}{\epsilon_\alpha^{(0)} - \epsilon_{\alpha'}^{(0)}}.$$

Из этого выражения следует, что состояния с энергией $\epsilon_{\alpha'}^{(0)} < \epsilon_\alpha^{(0)}$ вносят положительный вклад в сумму, а состояния с энергией $\epsilon_{\alpha'}^{(0)} > \epsilon_\alpha^{(0)}$ — отрицательный. Поэтому тензор обратной эффективной массы может быть как положительным, так и отрицательным. Чем меньше разность $|\epsilon_\alpha^{(0)} - \epsilon_{\alpha'}^{(0)}|$, тем большее влияние оказывает состояние α' и на эффективную массу электрона в состоянии α.

Если уровень $\epsilon_\alpha^{(0)}$ вырожден, то при вычислении волновых функций $u_{k\alpha}$ и E_α следует применять теорию возмущений для случая вырожденных состояний.

В качестве примера вычисления тензора обратной эффективной массы электрона рассмотрим одноосный кристалл. Направим

ось z вдоль оси симметрии (третьего или более высокого порядка). Примем энергию основного состояния, описываемого симметричной волновой функцией $|s\rangle$, за начало отсчета энергии. Пусть $\epsilon^{(0)}$ — энергия двукратно вырожденного состояния с волновыми функциями $|x\rangle$, $|y\rangle$, преобразующимися при операциях симметрии кристалла как координаты x и y; $\epsilon_1^{(0)}$ — энергия состояния с волновой функцией $|z\rangle$, а другие возбужденные состояния значительно выше. Тогда энергия электрона в полосе, соответствующей состоянию $|s\rangle$ согласно (20.5), равна

$$E_0(\boldsymbol{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{m^2\epsilon^{(0)}} |A|^2 (k_x^2 + k_y^2) - \frac{\hbar^2}{m^2\epsilon_1^{(0)}} |B|^2 k_z^2,$$

где $A = \langle s|\hat{p}_x|x\rangle = \langle s|\hat{p}_y|y\rangle$, $B = \langle s|\hat{p}_z|z\rangle$. Следовательно, тензор обратной эффективной массы в этой полосе определяется равенствами

$$\frac{m}{m_x^*} = \frac{m}{m_y^*} = 1 - \frac{|A|^2}{\epsilon}, \quad \frac{m}{m_z^*} = 1 - \frac{|B|^2}{\epsilon_1}.$$

20.2. Приближение почти свободных электронов. Предположим, что в уравнении Шредингера, определяющем одноэлектронные состояния, периодический потенциал W имеет малую амплитуду, тогда его можно учесть методами теории возмущений. В нулевом приближении оператор $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$. Его собственные значения $\epsilon(\boldsymbol{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ при произвольных значениях $\boldsymbol{k}$ многократно вырождены, так как значению $\epsilon(\boldsymbol{k})$ соответствуют все функции $\varphi_k = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}}$, у которых $|\boldsymbol{k}| = k$. Матричные элементы оператора возмущения $W(\boldsymbol{r})$ связывают только состояния, различающиеся на вектор обратной решетки. Действительно, *)

$$W_{kk'} = \frac{1}{V}\int_V \exp[i(\boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k})\boldsymbol{r}]\, W(\boldsymbol{r})\, d^3r = \begin{cases} W_g, & \boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{g}, \\ 0, & \boldsymbol{k}' \neq \boldsymbol{k} + \boldsymbol{g}, \end{cases}$$

где $\boldsymbol{g}$ — вектор обратной решетки. Условие $\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{g}$ при $|\boldsymbol{k}'| = |\boldsymbol{k}|$ эквивалентно условию

$$\boldsymbol{k}\boldsymbol{g} = \frac{1}{2}\boldsymbol{g}^2,$$

---

*) Доказательство. Если $W(\boldsymbol{r}) = W(\boldsymbol{n} + \boldsymbol{r})$, то

$$\int_V \exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}) W(\boldsymbol{r})\, d^3r = \sum_{\boldsymbol{n}} \int_v \exp[i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{n} + \boldsymbol{\rho})]\, W(\boldsymbol{n} + \boldsymbol{\rho})\, d^3\rho =$$

$$= \sum_{\boldsymbol{n}} \exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{n}) \int_v \exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{\rho})\, W(\boldsymbol{\rho})\, d^3\rho = \begin{cases} N\int_v \exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{\rho})\, W(\boldsymbol{\rho})\, d^3\rho, & \boldsymbol{k} = \boldsymbol{g}, \\ 0, & \boldsymbol{k} \neq \boldsymbol{g}. \end{cases}$$

которое выполняется для всех векторов $\boldsymbol{k}$, лежащих на краях зон Бриллюэна.

В одномерном случае вырождение становится двукратным и отличными от нуля будут только матричные элементы

$$W_{k,-k} = W^*_{-k,k} \equiv W_g = \frac{1}{a}\int\limits_{-a/2}^{a/2} W(x)\exp\left(i\frac{2\pi n x}{a}\right)dx$$

при $k = \frac{1}{2}g = \frac{n\pi}{a}$, $n = \pm 1, \pm 2, \ldots$ Поэтому для каждого из этих значений k решение уравнения

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + W(x) - E\right]\psi(x) = 0$$

можно искать в виде

$$\psi = a\varphi_k + b\varphi_{-k}, \qquad \varphi_k \equiv \frac{1}{\sqrt{a}}\exp(ikx).$$

Тогда получим систему двух уравнений

$$[E - \epsilon(k)]a + W_g b = 0, \quad \epsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$
$$W_g^* a + [E - \epsilon(k)]b = 0,$$

из которых следует два решения

$$\begin{aligned} &E_1 = \epsilon(k) - \sqrt{|W_g|^2} \text{ для функции } \psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin kx, \\ &E_2 = \epsilon(k) + \sqrt{|W_g|^2} \text{ для функции } \psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\cos kx. \end{aligned} \qquad (20.6)$$

Таким образом, на границах зон Бриллюэна наблюдаются разрывы в энергетическом спектре, величина которых равна $2\sqrt{|W_g|^2}$. Энергии (20.6) определены для всех значений волновых векторов $\boldsymbol{k}$ (расширенная зонная схема на рис. 25, *а*). Используя свойство периодичности энергии и свойство эквивалентности волновых векторов, отличающихся на векторы $\boldsymbol{g}$ обратной решетки, можно преобразовать энергию $E(\boldsymbol{k})$ в многозначную функцию $E_\alpha(\boldsymbol{k})$ (рис. 25, *б*) приведенных волновых векторов $\boldsymbol{k}$. В этом случае энергетические состояния распадаются на квазинепрерывные полосы энергии. Граничным состояниям в этих полосах соответствуют стоячие волны. При удалении от границы зоны Бриллюэна роль возмущения становится незначительной.

В трехмерном случае для каждого выделенного направления $\boldsymbol{k}$ в спектре энергии будут также разрывы в энергетическом спектре для значений $\boldsymbol{k}$, лежащих на границе зоны Бриллюэна.

В большинстве металлов, состоящих из атомов с заполненными внутренними оболочками и не полностью заполненными

оболочками ns и np, в проводимости участвуют s- и p-состояния. В этом случае поверхность Ферми качественно мало отличается от поверхности Ферми, рассчитанной в модели почти свободных электронов.

Более строгие расчеты зонной структуры таких металлов и полуметаллов в приближении почти свободных электронов основаны на *методе псевдопотенциала*, разработанном Хейне и др. (см. [58]). В этом методе взаимодействие электрона проводимости с остовом атома описывается эффективным псевдопотенциалом.

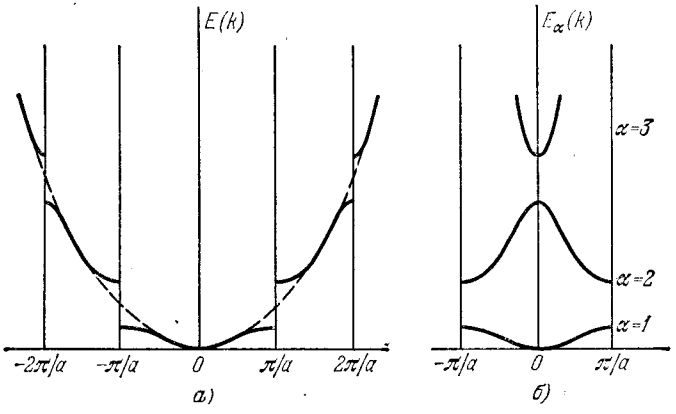


Рис. 25. Зависимость одноэлектронных энергий от волнового вектора.

а) Расширенная зонная схема, *б*) энергия как функция приведенных волновых векторов.

Псевдопотенциал подбирается так, чтобы его собственные функции и энергии были близки к функциям и энергиям валентного электрона атома.

20.3. Приближение сильно связанных электронов. В благородных и переходных металлах, в металлах редкоземельных элементов и актинидов атомы содержат не полностью заполненные d- и f-оболочки, электроны которых частично участвуют в проводимости. В этих случаях модель почти свободных электронов совершенно непригодна. Для исследования зонной структуры таких металлов разработаны различные приближения. Здесь мы рассмотрим простейший метод, основанный на *приближении сильно связанных электронов*.

Предположим, что потенциальная энергия взаимодействия электрона с ионом, находящимся в узле $\boldsymbol{n}$, описывается функцией $W(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{n})$, и мы знаем решение уравнения Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + W(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{n}) - \epsilon_\alpha\right]\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{n}) = 0, \qquad (20.7)$$

где $\boldsymbol{n}$ — векторы решетки.

Предположение о сильной связи соответствует случаю, когда в первом приближении можно пренебречь перекрыванием волновых функций уравнения (20.7), относящихся к разным узлам решетки. Сильная связь электрона может осуществляться для основного и первых возбужденных состояний (20.7) и математически выражается условием

$$\int \varphi_\alpha^* (\boldsymbol{r}-\boldsymbol{n})\, \varphi_\beta (\boldsymbol{r}-\boldsymbol{n}')\, d^3r \approx 0 \quad \text{при} \quad \boldsymbol{n} \neq \boldsymbol{n}'. \tag{20.8}$$

В силу условия трансляционной инвариантности функции $\varphi_\alpha(\boldsymbol{r})$ обладают периодом решетки

$$\varphi_\alpha (\boldsymbol{r}) = \varphi_\alpha (\boldsymbol{r}+\boldsymbol{n}). \tag{20.9}$$

В кристалле, содержащем по одному иону в элементарной ячейке, электрон имеет потенциальную энергию

$$W(\boldsymbol{r}) = W(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{m}) = \sum_{\boldsymbol{n}} w(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{n}), \tag{20.10}$$

поэтому гамильтониан электрона в кристалле

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + W(\boldsymbol{r}). \tag{20.11}$$

Если ϵ_α — невырожденный уровень энергии уравнения (20.7), то волновой функции $\varphi_\alpha(\boldsymbol{r})$ в кристалле будет соответствовать в первом приближении N волновых блоховских функций

$$\psi_{k\alpha}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{n}} e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{n}} \varphi_\alpha (\boldsymbol{r}-\boldsymbol{n}), \tag{20.12}$$

различающихся N значениями волновых векторов, лежащих в первой зоне Бриллюэна (N — число элементарных ячеек в кристалле). Волновой функции (20.12) соответствует энергия

$$E_\alpha(\boldsymbol{k}) = \langle \psi_{k\alpha} | H | \psi_{k\alpha} \rangle = \epsilon_\alpha - \sum_{\boldsymbol{n}} e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{n}} \tilde{w}_{\boldsymbol{n}}, \tag{20.13}$$

где

$$\tilde{w}_{\boldsymbol{n}} = -\int \varphi^* (\boldsymbol{r}+\boldsymbol{n}) [W(\boldsymbol{r}) - w(\boldsymbol{r})] \varphi(\boldsymbol{r})\, d^3r, \qquad W(\boldsymbol{r}) - w(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{m}\neq 0} w(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{m}). \tag{20.14}$$

Таким образом, каждый невырожденный «атомный» уровень ϵ_α в кристалле превращается в квазинепрерывную полосу энергий. Матричные элементы (20.14) быстро убывают при возрастании $|\boldsymbol{n}|$. Поэтому в сумме (20.13) можно учитывать только ближайшее окружение иона, расположенного при $\boldsymbol{n}=0$. Явный вид функции $E_\alpha(\boldsymbol{k})$ зависит от поведения волновых функций вне атомных остовов и от расстояний между ближайшими атомами. Ширины

разрешенных полос энергии малы для состояний α, соответствующих сильно локализованным волновым функциям.

При вычислении (20.13) в простой кубической решетке с постоянной решетки $a=|\boldsymbol{a}_i|$ $(i=x, y, z)$ можно учесть только шесть ближайших соседей, тогда

$$E_\alpha(\boldsymbol{k})=\epsilon_\alpha-w_0-2w_a[\cos(\boldsymbol{k}a_x)+\cos(\boldsymbol{k}a_y)+\cos(\boldsymbol{k}a_z)], \quad (20.15)$$

где

$$w_0=-\int\varphi^*(\boldsymbol{r})[W(\boldsymbol{r})-w(\boldsymbol{r})]\varphi(\boldsymbol{r})\,d^3r,$$
$$w_a=-\int\varphi^*(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{a})[W(\boldsymbol{r})-w(\boldsymbol{r})]\varphi(\boldsymbol{r})\,d^3r. \quad (20.16)$$

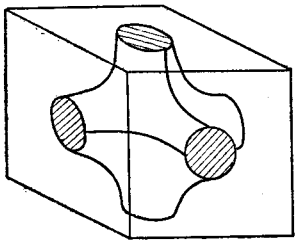
Потенциальная энергия $W(\boldsymbol{r})-w(\boldsymbol{r})$ отрицательна, следовательно, w_0 положительно. Знак w_a может быть как положительным, так и отрицательным. В s-состояниях атомов $w_a>0$. Ширина квазинепрерывной полосы энергий (20.15) равна $12|w_a|$. Для длинноволновых состояний, когда $ka\ll 1$, выражение (20.15) можно заменить приближенным выражением

$$E_\alpha(\boldsymbol{k})=\epsilon_\alpha-w_0-6w_a+w_a a^2\boldsymbol{k}^2, \quad (20.17)$$

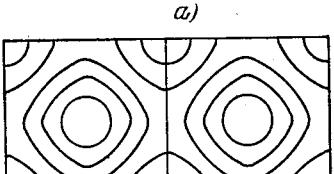
из которого следует, что эффективная масса электрона в области центра зоны определяется выражением

$$m^*=\frac{\hbar^2}{2a^2w_a}. \quad (20.18)$$

Знак эффективной массы электрона в центре зоны Бриллюэна определяется знаком w_a.



а)



б)

Рис. 26. Изоэнергетические поверхности в простой кубической решетке.

а) Изоэнергетическая поверхность в $\boldsymbol{k}$-пространстве, *б)* сечения поверхностей равной энергии плоскостью $k_z=0$.

В центре зоны Бриллюэна изоэнергетические поверхности электрона имеют сферическую форму. Однако при увеличении $|\boldsymbol{k}|$ эти сферы деформируются согласно (20.15). Одна из изоэнергетических поверхностей изображена на рис. 26, *а*. Сечения поверхностей равной энергии в $\boldsymbol{k}$-пространстве плоскостью $k_z=0$ показаны на рис. 26, *б*. На границах зоны Бриллюэна, которые определяются значениями k_i, равными $\pm\pi/a$, производные

$$\frac{\partial E_\alpha(\boldsymbol{k})}{\partial k_i}=2aw_a\sin(\boldsymbol{k}_i\boldsymbol{a}_i)=0.$$

Следовательно, поверхность равной энергии пересекает границы зон под прямым углом.

Вблизи восьми вершин зоны Бриллюэна, т. е. для значений

$$\boldsymbol{k}=\frac{\pi}{a^2}(\pm\boldsymbol{a}_x\pm\boldsymbol{a}_y\pm\boldsymbol{a}_z)-\boldsymbol{q},\qquad qa\ll 1,$$

(знаки плюс и минус берутся в произвольном порядке), энергия электрона определяется выражением

$$E_\alpha(\boldsymbol{q})=\epsilon_\alpha-w_0+2w_a[\cos(\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_x)+\cos(\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_y)+\cos(\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_z)]\approx$$
$$\approx\epsilon_\alpha-w_0+6w_a-w_a\boldsymbol{a}^2\boldsymbol{q}^2. \quad (20.19)$$

Таким образом, поверхность равной энергии вблизи вершин зоны Бриллюэна также сферическая. При этом эффективная масса электрона равна $-m^*$ (m^* — эффективная масса электрона вблизи $\boldsymbol{k}=0$).

Если уровень энергии ϵ_α уравнения (20.7) l-кратно вырожден, т. е. если ему соответствуют функции $\varphi_{\alpha f}$ ($f=1, 2, \ldots, l$), то решение уравнения Шредингера с оператором (20.11) можно искать в первом приближении в виде

$$\Phi=\sum_{f=1}^{l}A_f\varphi_{k\alpha f}(\boldsymbol{r}), \quad (20.20)$$

где

$$\psi_{k\alpha f}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_n e^{ikn}\varphi_{\alpha f}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{n}). \quad (20.21)$$

Тогда неизвестные коэффициенты A_f в (20.20) определяются системой l-уравнений

$$\sum_{f'=1}^{l}[\langle k\alpha f|H|k\alpha f'\rangle-\delta_{ff'}E_\alpha(\boldsymbol{k})]A_{f'}=0.$$

Из условия разрешимости этой системы уравнений при фиксированных α и $\boldsymbol{k}$ можно найти l решений $E_{\alpha\nu}(\boldsymbol{k})$ ($\nu=1, 2, \ldots, l$). Следовательно, одному l-кратно вырожденному атомному уровню в кристалле соответствует l квазинепрерывных полос энергии, некоторые из которых могут частично или полностью перекрываться.

§ 21. Вторичное квантование систем электронов

Как было показано в § 19, одноэлектронные состояния в кристалле характеризуются волновыми функциями $\psi_{k\alpha s_z}(\boldsymbol{r}, s_z)$ и энергией $E_{\alpha s_z}(\boldsymbol{k})$, являющимися решениями уравнения (19.5), где $\boldsymbol{k}$ — приведенный волновой вектор, s_z — спиновое состояние и α — остальные квантовые числа, характеризующие одноэлектронное состояние кристалла. Ниже для упрощения записи совокупность квантовых чисел $\boldsymbol{k}$, α, s_z будем обозначать одной буквой λ. Таким

образом, одноэлектронным энергиям E_λ будет сопоставляться волновая функция ψ_λ.

Среднее поле $W(\boldsymbol{r})$, входящее в уравнение (19.5), учитывает основное взаимодействие данного электрона со всеми другими электронами и ядрами кристалла. Поэтому E_λ и ψ_λ характеризуют, строго говоря, не состояние электрона, а состояние *квазичастицы*, которую мы по традиции также будем называть электроном, поскольку она обладает спином 1/2 и является фермионом. Однако следует помнить, что квазичастица-электрон отражает свойства всего кристалла и не совпадает со свободным электроном. Если мы пренебрежем влиянием остаточного взаимодействия W_r (§ 19), то квазичастицы-электроны не взаимодействуют между собой, другими словами, состояния ψ_λ независимы.

Функции ψ_λ образуют полную ортонормированную условиями

$$\sum_{s_z} \int \psi^*_\lambda (\boldsymbol{r},\ s_z)\, \psi_{\lambda'} (\boldsymbol{r},\ s_z)\, d^3r = \delta_{\lambda\lambda'} \tag{21.1}$$

систему функций. В одночастичном приближении гамильтониан N электронов всего кристалла определяется выражением

$$H = \sum_{i=1}^{N} H (\boldsymbol{r}_i,\ s_{zi}), \tag{21.2}$$

где $H(\boldsymbol{r}_i,\ s_{zi})$ — гамильтониан уравнения (19.5) для i-го электрона.

Состояние движения всех N электронов кристалла должно описываться волновой функцией, зависящей от $4N$ координат (три пространственные и одна спиновая для каждой квазичастицы). Эта функция должна быть антисимметричной относительно перестановок любой пары квазичастиц-фермионов. Такую функцию можно построить, произведя антисимметризацию произведений N функций ψ_λ, характеризующих состояние движения каждой квазичастицы. Однако в силу тождественности электронов такое описание является излишне подробным.

В силу принципа Паули в каждом одноэлектронном состоянии ψ_λ (с учетом спинового состояния) может находиться только один электрон, либо ничего. Поэтому состояние всех N электронов будет полностью определено, если мы укажем, какие из возможных одноэлектронных состояний заняты электронами. Такое описание носит название: *представление чисел заполнения для фермионов* ([5], § 86).

В представлении чисел заполнения операторы всех физических величин выражаются через операторы рождения α^+_λ и уничтожения α_λ частиц в состояниях ψ_λ. Нормированное состояние без частиц будем обозначать $|0\rangle$. Оно определяется условием

$$\alpha_\lambda |0\rangle = 0 \quad \text{для всех } \lambda. \tag{21.3}$$

Состояние системы N электронов, занимающих по одному одноэлектронные состояния $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_N$, описывается функцией

$$\alpha^+_{\lambda_1}\alpha^+_{\lambda_2}\ldots\alpha^+_{\lambda_N}|0\rangle. \tag{21.4}$$

Чтобы эта функция была антисимметричной относительно перестановки любой пары электронов и оператор числа электронов в состоянии ψ_λ имел вид

$$\hat{N}_\lambda = \alpha^+_\lambda\alpha_\lambda, \tag{21.5}$$

необходимо и достаточно, чтобы операторы α_λ, α^+_λ удовлетворяли перестановочным соотношениям

$$\{\alpha_\lambda,\ \alpha^+_{\lambda'}\} = \delta_{\lambda\lambda'}, \qquad \{\alpha_\lambda,\ \alpha_{\lambda'}\} = 0, \tag{21.6}$$

где введено сокращенное обозначение

$$\{a,\ b\} \equiv ab + ba.$$

В основном состоянии (абсолютная температура равна нулю) электроны занимают N одноэлектронных состояний ψ_λ, обладающих энергиями $E_\lambda \leqslant E_F$, все состояния с энергией $E_\lambda > E_F$ незаполнены. Граничная энергия E_F называется *энергией Ферми*. Перенумеруем состояния с энергиями $E_\lambda \leqslant E_F$ в порядке возрастания энергии индексами λ_i. Тогда основному состоянию будет соответствовать энергия

$$E_0 = \sum_{i=1}^{N} E_{\lambda_i} \tag{21.7}$$

и функция

$$|\varphi_0\rangle = \alpha^+_{\lambda_1}\alpha^+_{\lambda_2}\ldots\alpha^+_{\lambda_N}|0\rangle. \tag{21.8}$$

Возбужденные состояния системы соответствуют переходу электрона из заполненного состояния λ_i в свободное состояние λ_j. Для такого перехода надо системе сообщить энергию

$$E(\lambda_j) - E(\lambda_i) > 0. \tag{21.9}$$

После перехода система окажется в состоянии

$$\alpha^+_{\lambda_j}\alpha_{\lambda_i}|\varphi_0\rangle. \tag{21.10}$$

В системе с N электронами операторы числа частиц (21.5) должны удовлетворять условию

$$N = \sum_\lambda \alpha^+_\lambda\alpha_\lambda. \tag{21.11}$$

Для перехода от координатного представления к представлению чисел заполнения в системе электронов вводятся операторные функции

$$\hat{\Psi}(\xi) = \sum_\lambda \alpha_\lambda\psi_\lambda(\xi), \qquad \xi = r,\ s_z, \tag{21.12}$$

где $\psi_\lambda(\xi)$ — ортонормированная система одноэлектронных функций (21.1), α_λ — ферми-операторы, удовлетворяющие перестановочным соотношениям (21.6). Тогда операторы, изображаемые в координатном представлении суммой операторов, относящихся к каждому электрону, т. е.

$$\Phi_1(\xi) \equiv \sum_{i=1}^{N} F(\xi_i),$$

преобразуются к представлению чисел заполнения с помощью выражения

$$\hat{\Phi}_1 = \int \hat{\Psi}^+(\xi) F(\xi) \hat{\Psi}(\xi)\, d\xi = \sum_{\lambda} \alpha_\lambda^+ F_{\lambda\lambda'}^{(1)} \alpha_{\lambda'}, \tag{21.13}$$

где

$$F_{\lambda\lambda'}^{(1)} = \int \psi_\lambda^*(\xi) F(\xi) \psi_{\lambda'}(\xi)\, d\xi, \tag{21.14}$$

здесь и в дальнейшем знак $\int \ldots d\xi$ изображает интегрирование по пространственным координатам электрона и суммирование по спиновым переменным. В частном случае гамильтониан одноэлектронного приближения (21.2) принимает вид

$$H = \sum_{\lambda} E_\lambda \alpha_\lambda^+ \alpha_\lambda. \tag{21.15}$$

Операторы, изображаемые в координатном представлении суммой операторов, относящихся к двум электронам, т. е.

$$F_2 = \sum_{i,\,j} F(\xi_i,\ \xi_j), \tag{21.16}$$

преобразуются к представлению чисел заполнения по правилу

$$\hat{F}_2 = \int \Psi^+(\xi) \Psi^+(\xi') F^{(2)}(\xi,\ \xi') \Psi(\xi') \Psi(\xi)\, d\xi\, d\xi' = \\ = \sum \alpha_\lambda^+ \alpha_{\lambda_1}^+ F_{\lambda\lambda_1\lambda_1'\lambda'}^{(2)} \alpha_{\lambda_1'} \alpha_{\lambda'}, \tag{21.17}$$

где

$$F_{\lambda\lambda_1\lambda_1'\lambda'}^{(2)} = \int \psi_\lambda^*(\xi) \psi_{\lambda_1}^*(\xi') F(\xi,\ \xi') \psi_{\lambda_1'}(\xi') \psi_{\lambda'}(\xi). \tag{21.18}$$

Операторы типа (21.16) изображают, в частности, парные взаимодействия между электронами. Следовательно, рассмотренное выше преобразование к представлению чисел заполнения можно применить и к электронам в кристалле. Пусть в координатном представлении оператор энергии системы электронов имеет вид

$$H = \sum_{i=1}^{N} H(\xi_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,\,j} W_r(\xi_i,\ \xi_j), \tag{21.19}$$

E_λ и $\psi_\lambda(\xi)$ — собственные значения и собственные функции оператора $H(\xi)$. Тогда в представлении чисел заполнения оператор (21.19) преобразуется к виду

$$H=\sum_\lambda E_\lambda \alpha_\lambda^+ \alpha_\lambda + \frac{1}{2}\sum \alpha_\lambda^+ \alpha_{\lambda_1}^+ W_{\lambda\lambda_1\lambda_1'\lambda'} \alpha_{\lambda_1'}\alpha_{\lambda'}, \qquad (21.20)$$

где

$$W_{\lambda\lambda_1\lambda_1'\lambda'}=\int \psi_\lambda^*(\xi)\,\psi_{\lambda_1}^*(\xi_1)\,W_r(\xi,\xi_1)\,\psi_{\lambda_1'}(\xi_1)\,\psi_{\lambda'}(\xi)\,d\xi_1\,d\xi. \qquad (21.21)$$

Если оператор остаточного взаимодействия W_r в координатном представлении зависит только от пространственных координат электронов, то матричный элемент (21.21) отличен от нуля лишь в тех случаях, когда одинаковы спины состояний λ и λ', λ_1 и λ_1' или λ и λ_1', λ_1 и λ'.

21.1. Дырочное представление. Состояние слабовозбужденных систем, состоящих из N квазичастиц-электронов, мало отличается от основного состояния Φ_0. При возбуждении изменение основного состояния сводится к освобождению некоторых уровней с энергией $E_\lambda \leqslant E_F$ и заполнению соответствующего числа уровней с энергией $E_\lambda > E_F$. Состояния остальных квазичастиц остаются при этом неизменными, поэтому описание многоэлектронных систем с помощью функций (21.4), в которых указываются состояния всех N электронов системы, очень громоздко. Удобно возбужденные состояния системы невзаимодействующих квазичастиц-электронов характеризовать указанием только состояний, занятых электронами с энергией $E_{\lambda'} > E_F$, и освободившихся состояний с энергией $E_\lambda \leqslant E_F$. Такие освободившиеся состояния λ называются *«дырками»*. Переход электрона из занятого λ состояния в свободное λ' состояние можно рассматривать как рождение пары квазичастиц: электрона в состоянии λ' и квазичастицы-дырки в состоянии λ. При этом основное состояние Φ_0 рассматривается как вакуумное состояние (без квазичастиц), обладающее нулевой энергией $\mathscr{E}_0 = \sum_{\lambda\,(<F)} E_\lambda$ (суммирование по состояниям с $E_\lambda \leqslant E_F$), от которой отсчитывается энергия возбуждения. Возбужденные состояния могут соответствовать рождению и нескольких пар дырок и частиц. Переход системы в основное состояние соответствует ««аннигиляции» пары: дырка — частица.

Это своеобразное описание возбужденных состояний системы ферми-частиц называется *дырочным представлением*. При таком описании мы говорим об электроне только тогда, когда он займет место, пустовавшее в основном состоянии, оставив свободным ранее занятое состояние, т. е. образовав дырку. Дырка по отношению к такому электрону является античастицей. Аннигиляция дырки и электрона соответствует возвращению электрона в прежнее состояние.

Чтобы описать процессы рождения и аннигиляции пар квазичастиц — электрона и дырки, введем, наряду с ферми-операторами α_λ^+, α_λ для состояний с $E_\lambda > E_F$, новые операторы β_λ^+, β_λ (для $E_\lambda \leqslant E_k$) рождения и уничтожения дырок в состоянии λ.

Индекс λ характеризует состояние $\boldsymbol{k}$, α, s_z. Уничтожение электрона в этом состоянии эквивалентно рождению дырки в состоянии $-\boldsymbol{k}$, α, $-s_z$. Это состояние будем кратко обозначать $-\lambda$. Следовательно, операторы рождения и уничтожения дырок связаны с операторами частиц соотношениями

$$\beta_\lambda^+ = \alpha_{-\lambda}, \quad \beta_\lambda = \alpha_{-\lambda}^+, \quad \text{если} \quad E_\lambda \leqslant E_F. \tag{21.22}$$

Вакуумное состояние в дырочном представлении определяется условиями

$$\alpha_\lambda \Phi_0 = 0, \quad \text{если} \quad E_\lambda > E_F \quad \text{и} \quad \beta_\lambda \Phi_0 = 0, \quad \text{если} \quad E_\lambda \leqslant E_F,$$

которые указывают, что нет электронов с энергией $E_\lambda > E_F$ и нет дырок с энергией $E_\lambda \leqslant E_F$.

Возбуждение связано с появлением частиц в состояниях над уровнем Ферми и дырок в состоянии под уровнем Ферми. При этом

$$\sum_{\lambda\,(>F)} \alpha_\lambda^+ \alpha_\lambda = \sum_{\lambda\,(\leqslant F)} \beta_\lambda^+ \beta_\lambda,$$

т. е. число электронов всегда равно числу дырок.

Если энергию частиц отсчитывать вверх от уровня Ферми

$$\epsilon_\lambda^{(e)} = E_\lambda - E_F \geqslant 0 \quad \text{(энергия электрона)}, \tag{21.23}$$

а энергию дырок вниз от уровня Ферми

$$\epsilon_\lambda^{(h)} = E_F - E_\lambda \geqslant 0 \quad \text{(энергия дырки)}, \tag{21.24}$$

то энергия возбуждения электронных состояний кристалла будет определяться гамильтонианом

$$\Delta H = H - \mathscr{E}_0 = \sum_{\lambda\,(>F)} \epsilon_\lambda^{(e)} \alpha_\lambda^+ \alpha_\lambda + \sum_{\lambda\,(\leqslant F)} \epsilon_\lambda^{(h)} \beta_\lambda^+ \beta_\lambda. \tag{21.25}$$

§ 22. Классификация твердых тел на основе энергетического спектра их одноэлектронных состояний

Функция $E_{\alpha,\, s_z}(\boldsymbol{k})$, характеризующая энергию одноэлектронных состояний, при фиксированных α и s_z является квазинепрерывной функцией волнового вектора, принимающего N значений в первой зоне Бриллюэна. Совокупность значений $E_{\alpha s_z}(\boldsymbol{k})$ для разных $\boldsymbol{k}$ образует полосу или зону разрешенных энергий. Эти полосы разделяются запрещенными областями энергии или частично перекрываются. Однако даже при перекрывании полос

их индивидуальность сохраняется, если они относятся к разным неприводимым представлениям фактор-группы кристалла.

При температуре абсолютного нуля электроны кристалла занимают в соответствии с принципом Паули нижайшие одноэлектронные энергетические уровни. Как было указано в § 21, энергия, ниже которой все электронные состояния заполнены электронами при абсолютном нуле, а выше которой все состояния пусты, называется *энергией Ферми*. Изоэнергетическая поверхность, соответствующая энергии Ферми, называется *поверхностью Ферми*.

Оптические, электрические и многие другие свойства кристалла определяются структурой энергетических полос и положением уровня Ферми. Пусть энергия Ферми E_F лежит внутри полосы дозволенных энергий или на верхней границе полосы, которая перекрывается с полосой, содержащей уровни с большими энергиями. В этом случае в непосредственной близости от E_F будут располагаться свободные состояния. В частности, под влиянием электрического поля в кристалле электроны будут переходить в состояния, соответствующие перемещающимся в кристалле волновым пакетам, переносящим отрицательный электрический заряд. Твердые тела с такой структурой энергетического спектра называются *металлами* (рис. 27).

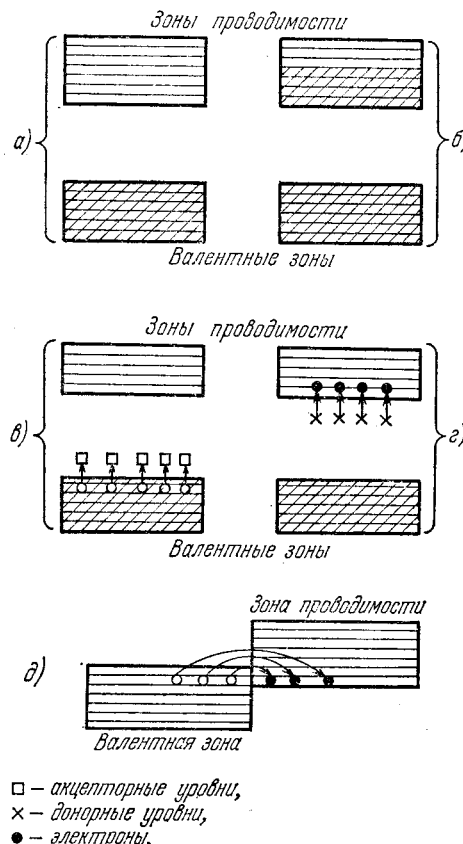


Рис. 27. Схемы энергетических уровней твердых тел.

а) Диэлектрик, *б*) металл с одним валентным электроном на атом, *в*) полупроводник *p*-типа, *г*) полупроводник *n*-типа, *д*) полуметалл.

В проводимости металла могут участвовать только электроны, имеющие энергию, близкую к энергии E_F. Для изменения состояния «глубинных» электронов и электронов внутренних заполненных

полос требуется значительная энергия, так как ближайшие к ним энергетические состояния заняты. В проводимости участвуют только электроны частично заполненных полос. Эти полосы называются *зонами проводимости*. Ближайшая к зоне проводимости зона заполненных состояний называется *валентной зоной*.

К металлам относятся все твердые тела, содержащие нечетное число электронов в элементарной ячейке. Действительно, энергетические уровни электронов вырождены относительно двух проекций спина, поэтому нечетные электроны могут заполнить только половину состояний в верхней зоне. К таким твердым телам относятся все щелочные металлы, медь, серебро, золото, алюминий. Например, в кристалле лития на одну элементарную ячейку приходится три электрона. Они заполняют полторы зоны: два электрона с противоположными спинами заполняют первую (1*s*) зону, а третий — половину второй зоны (2*s*). К металлам могут относиться и твердые тела, состоящие из атомов с четным числом электронов, если энергия Ферми попадает в область перекрывающихся энергетических полос. К таким твердым телам относятся: щелочно-земельные металлы, олово, свинец, мышьяк, сурьма, висмут и др.

Если энергия Ферми совпадает с верхней границей одной из полос энергетических состояний, а следующая пустая разрешенная полоса отделена от нее энергетическим интервалом, то при абсолютном нуле такое тело является диэлектриком. В этом случае без поглощения энергии, равной или большей интервалу запрещенных энергий, электроны не могут изменить состояния своего движения. Запрещенная область энергий, разделяющая полосы занятые и свободные, в каждом кристалле имеет свою характерную величину. Например, в алмазе она составляет 6$\sim$7 *эв*, в сернистом кадмии 2,5 *эв*, в кремнии 1,11 *эв*, в германии 0,72 *эв*, в сером олове 0,1 *эв*. Все эти тела в чистом виде при абсолютном нуле являются изоляторами. Алмаз остается хорошим изолятором и при комнатной температуре, так как тепловой энергии недостаточно для переброски электронов из занятой в свободную полосы.

У германия и кремния заполненная и свободная полосы расположены сравнительно близко друг от друга. В этом случае уже при комнатной температуре заметное число электронов перебрасывается из заполненной полосы в свободную. При этом в свободной полосе появляются электроны, а в заполненной полюсе образуются свободные места — дырки. В этом случае электроны обоих полос участвуют в проводимости.

При наличии малого числа свободных мест в полосе обычно говорят не о движении многих электронов, а о движении свободных мест — дырок. Таким образом, проводимость сверхчистого германия и кремния обусловлена движением электронов в почти свободной полосе (*электронная проводимость*) и движением дырок

в почти заполненной полосе (*дырочная проводимость*). Проводимости германия и кремния возрастают при увеличении температуры, так как при возрастании температуры все большее число электронов заполняет пустую полосу и освобождает заполненную.

Твердые тела, проводимость которых равна нулю при абсолютном нуле и заметно возрастает при увеличении температуры, называют *полупроводниками*. В чистых полупроводниках проводимость обусловлена тепловым перебросом электронов из заполненной полосы в свободную и осуществляется как электронами, так и дырками.

Большое практическое значение имеют также примесные полупроводники. Малые количества примесных атомов в основном кристалле поставляют электроны в зону проводимости, либо захватывают электроны из заполненной полосы, образуя в ней дырки. Например, если в кристалл кремния введено небольшое число атомов мышьяка, то они уже при комнатной температуре могут терять по одному электрону, которые переходят в состояние, соответствующее свободной полосе энергетических состояний кремния. Чем выше концентрация атомов мышьяка и чем выше температура, тем большее число электронов попадает в зону проводимости. Атомы, которые могут отдавать свои электроны в зону проводимости кристалла, называются *донорными примесями*. Полупроводники с такими примесями называются *электронными полупроводниками* или *полупроводниками n-типа* (электронная проводимость) (см. рис. 27).

Если в кристалл кремния ввести атомы бора, то они могут захватывать электроны из заполненной полосы. Такие переходы также требуют энергии. Атомы, захватывающие электроны из заполненной полосы кристалла, называются *акцепторными примесями*. Полупроводники с такими примесями называются *дырочными полупроводниками* или *полупроводниками p-типа*. У них проводимость осуществляется дырками (см. рис. 27).

Донорные или акцепторные примеси в твердых телах не обязательно состоят из чужеродных атомов. Они могут соответствовать и другим неоднородностям решетки, например, избытку или недостатку атомов, образующих решетку. Вакантные узлы или атомы в междуузлиях играют роль примеси. Естественно, что в примесных полупроводниках равенство между числом дырок в валентной зоне и числом электронов в зоне проводимости нарушается.

Представляют интерес также кристаллы, имеющие свойства, промежуточные между свойствами металлов и полупроводников. Такие кристаллы называются *полуметаллами*. В полуметаллах зона проводимости и валентная зона частично перекрываются (см. рис. 27). Поэтому даже при температуре абсолютного нуля часть электронов из валентной зоны (образуя дырки) переходит в зону проводимости. В результате полуметаллы имеют дырки

в валентной зоне и такое же число электронов в зоне проводимости. В отличие от металлов проводимость полуметаллов возрастает при повышении температуры вследствие возрастания числа электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне. В металлах число электронов в зоне проводимости не зависит от температуры. С повышением температуры увеличиваются потери энергии электронами из-за более интенсивного взаимодействия с фононами.

Хотя полуметалл имеет одинаковое число электронов и дырок, их роль в проводимости может быть не одинаковой из-за разной подвижности.

Полуметаллы, в частности, образуются атомами висмута и сурьмы. Они имеют по 5 электронов во внешней оболочке и образуют кристаллы с кубической решеткой, слегка вытянутой вдоль одной диагонали куба. Направление растяжения образует ось симметрии третьего порядка и приводит к большой анизотропии. Чистый кристалл висмута — полуметалл. Он имеет в 10^6 раз меньше электронов, нежели медь, но его сопротивление в некоторых направлениях только в 100 раз меньше из-за очень высокой подвижности электронов и дырок. В висмуте и сплавах, богатых висмутом, подвижность электронов в определенных кристаллографических направлениях значительно больше подвижности дырок, поэтому эти сплавы относят к n-типу. В сурьме и сплавах, богатых сурьмой, подвижность дырок выше, поэтому эти сплавы относят к p-типу.

Висмут и сурьма образуют твердые растворы в любых пропорциях. В сплаве висмут — сурьма полуметаллические свойства наблюдаются только в том случае, когда количество сурьмы меньше 5% или больше 40%. В других случаях сплав ведет себя как полупроводник, так как при температуре ниже 220° С появляется энергетическая щель между зоной проводимости и валентной зоной.

В некоторых полупроводниках (CdS, ZnS, CdSe, ZnO и др.) в отличие от обычной зонной структуры, при которой экстремумы энергии достигаются в изолированных точках зоны Бриллюэна, возможен иной тип зонной структуры, предсказанный Рашбой и Шекой [52], при котором экстремум достигается на окружности, а изоэнергетические поверхности при малых энергиях тороидальны. Такие изоэнергетические поверхности были обнаружены в ряде экспериментальных работ [53, 54]. Закон дисперсии в окрестности центра зоны характеризуется двумя ветвями

$$\epsilon_{\mp} = \frac{\hbar^2}{2m_\perp}(k_x \mp k_y)^2 + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_z}.$$

При малых энергиях ϵ_- соответствует тору с поперечным сечением в виде эллипса.

§ 23. Изоэнергетические поверхности

Носителями электрического заряда в металлах и полупроводниках являются квазичастицы: электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне. По своим свойствам эти квазичастицы существенно отличаются от свободных частиц. Динамические свойства квазичастиц определяются зависимостью их энергии от волновых векторов (квазиимпульсов). Эта зависимость носит название *закона дисперсии*.

Для всех свободных частиц закон дисперсии стандартен $E(\boldsymbol{k}) = \hbar^2 k^2/2m$, где m — масса частицы. В отличие от этого энергия квазичастицы $E_{\alpha s_z}(\boldsymbol{k})$ в кристалле является сложной периодической функцией волнового вектора. В пространстве волновых векторов зависимость $E_{\alpha s_z}(\boldsymbol{k})$ можно выразить геометрическими образами — *изоэнергетическими поверхностями*, соединяющими точки $\boldsymbol{k}$-пространства, которым соответствует одинаковая энергия.

Для свободной частицы изоэнергетические поверхности имеют всегда сферическую форму. Изоэнергетические поверхности электронов зоны проводимости и дырок в валентных зонах имеют весьма сложную форму. Теоретическое вычисление изоэнергетических поверхностей возможно только при использовании грубых приближений. Как было показано в § 20, даже в простой кубической решетке изоэнергетические поверхности являются сферами только вблизи центра зоны Бриллюэна и вблизи ее восьми вершин.

Большой вклад в исследование изоэнергетических поверхностей электронов в металлах внесли Лифшиц, Каганов и др. [55]. Теоретическому исследованию энергетического спектра электронов в металлах посвящена монография Харрисона [56].

Структура изоэнергетических поверхностей в валентной зоне зависит от энергий и элементов симметрии кристалла. Вблизи экстремальных значений $E_{\alpha s_z}(\boldsymbol{k})$ внутри зоны Бриллюэна, т. е. значений $\boldsymbol{k}_0$, где $E_{\alpha s_z}(\boldsymbol{k}_0)$ достигает минимального или максимального значения, изоэнергетические поверхности в $\boldsymbol{k}$-пространстве замкнуты. В непосредственной близости от точек $\boldsymbol{k}_0$ это эллипсоиды. При этом главные значения эффективных масс положительны, если в этой точке энергия минимальна, и отрицательны, если — максимальна. Любая замкнутая изоэнергетическая поверхность вблизи точек минимума окружает область в $\boldsymbol{k}$-пространстве, где энергия меньше, чем ее значение на поверхности. Следовательно, групповая скорость электрона $\boldsymbol{v}_q = \frac{1}{\hbar}\operatorname{grad}_{\boldsymbol{k}} E(\boldsymbol{k})$ направлена по внешней нормали к изоэнергетической поверхности. Вблизи точек максимума любая замкнутая поверхность окружает область, где энергия больше, чем на ее поверхности, поэтому скорость $\boldsymbol{v}_q$ направлена по внутренней нормали к поверхности.

При удалении от минимума и максимума изоэнергетические поверхности, оставаясь еще замкнутыми, деформируются. Вследствие периодичности функции $E_{\alpha, s_z}(\boldsymbol{k})$ замкнутые изоэнергетические поверхности периодически (с периодами обратной решетки)

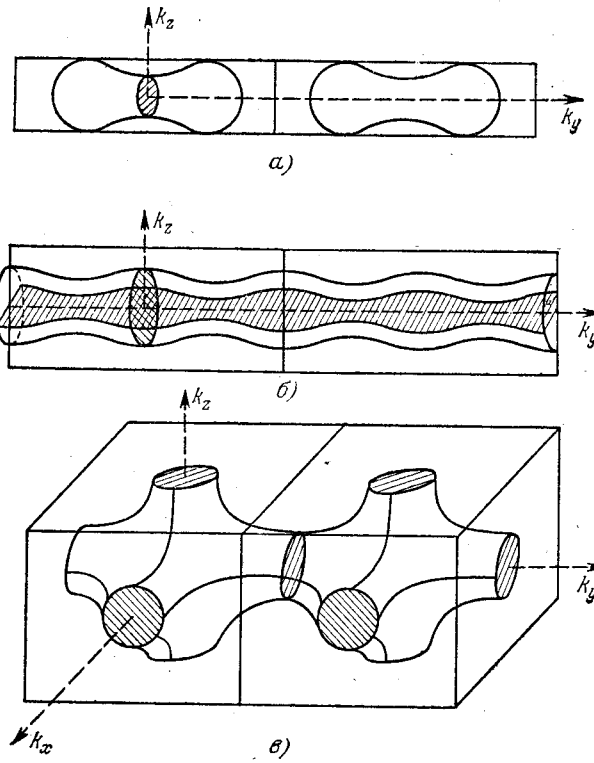


Рис. 28. Простейшие примеры изоэнергетических поверхностей.

а) Замкнутая, *б*) открытая в направлении k_y, *в*) открытая в направлениях k_x, k_y, k_z.

повторяются по всему $\boldsymbol{k}$-пространству. Между замкнутыми поверхностями, окружающими максимальные и минимальные значения $E_{\alpha, s_z}(\boldsymbol{k})$, располагаются более сложные поверхности — самопересекающиеся и открытые, проходящие непрерывно через все $\boldsymbol{k}$-пространство. Открытые поверхности могут быть самыми разнообразными — односвязными и многосвязными. Простейшие примеры замкнутых и открытых изоэнергетических поверхностей указаны на рис. 28. Открытые поверхности могут иметь весьма сложную структуру, тогда они называются *монстрами*.

§ 24. Плотность электронных состояний в шкале энергий

При исследовании малых возбужденных состояний кристалла наибольший интерес представляет область $\boldsymbol{k}$-пространства вблизи поверхности Ферми. Заполнение состояний внутри области, ограниченной поверхностью Ферми, зависит от плотности квантовых состояний $\rho(E)$, приходящихся на единицу энергии.

Электронные состояния однородно распределены в $\boldsymbol{k}$-пространстве и неоднородно в шкале энергий. Если кратность вырождения уровня с определенным $\boldsymbol{k}$ равна g *), то в кристалле объема V одно состояние приходится на объем $\boldsymbol{k}$-пространства, равный $8\pi^3/gV$ (см. § 4). Следовательно, число состояний dN, заключенных в пределах ϵ, $\epsilon + d\epsilon$, определяется выражением

$$dN = \frac{gV}{8\pi^3} \int_{\epsilon}^{\epsilon+d\epsilon} d^3k.$$

Учитывая, что $d^3k = \dfrac{d\epsilon\, dS}{|\operatorname{grad}_{\boldsymbol{k}} \epsilon(\boldsymbol{k})|}$, где dS — элемент изоэнергетической поверхности, получаем окончательное выражение для плотности состояний в энергетической шкале

$$\rho(\epsilon) \equiv \frac{dN}{d\epsilon} = \frac{gV}{8\pi^3} \oint \frac{dS}{|\operatorname{grad}_{\boldsymbol{k}} \epsilon(\boldsymbol{k})|}. \qquad (24.1)$$

Интегрирование выполняется по изоэнергетической поверхности в пределах одной зоны Бриллюэна вне зависимости от того, является изоэнергетическая поверхность замкнутой или открытой.

В частности, в приближении изотропной эффективной массы $\epsilon(\boldsymbol{k}) = \hbar^2\boldsymbol{k}^2/2m^*$. Следовательно, $|\operatorname{grad}_{\boldsymbol{k}} \epsilon(\boldsymbol{k})| = \hbar^2 |\boldsymbol{k}|/m^*$, $\oint dS = 4\pi k^2$, поэтому

$$\rho(\epsilon) = \frac{gmV\,|k|}{2\pi^2\hbar} = \frac{gV}{4\pi^2\hbar^3}(2m^*)^{3/2}\sqrt{\epsilon}. \qquad (24.2)$$

В случае эллипсоидальной изоэнергетической поверхности в (23.2) надо заменить $(m^*)^{3/2}$ на $\sqrt{m_x^* m_y^* m_z^*}$.

В приближении сильно связанных электронов (см. § 20.3) при отсчете энергии электронов от дна зоны в простой кубической решетке закон дисперсии определяется выражением

$$\epsilon(\boldsymbol{k}) = \frac{L}{6}(3 - \cos \boldsymbol{k}a_x - \cos \boldsymbol{k}a_y - \cos \boldsymbol{k}a_z), \qquad (24.3)$$

---

*) В щелочных металлах Li, Na, K, ... в образовании зоны проводимости участвует по одному s-электрону в каждой элементарной ячейке, поэтому $g = 2$. Для p- и d-зон значение g, соответственно, равно 6 и 10.

где L — ширина зоны. Вблизи центра зоны энергия электронов

$$\epsilon(\boldsymbol{k}) = \frac{\hbar^2 \boldsymbol{k}^2}{2m^*}, \quad m^* = \frac{6\hbar^2}{a^2 L}, \qquad ak \ll 1, \tag{24.4}$$

и их плотность состояний выражается формулой (24.2). Вблизи вершин куба первой зоны Бриллюэна из (24.3) получаем приближенное выражение для энергии электронов

$$\epsilon(\boldsymbol{q}) = \frac{\hbar^2 \boldsymbol{q}^2}{2m_h^*} + L, \qquad m_h^* = -m^*, \quad \boldsymbol{qa} = \boldsymbol{ka} \pm \pi \ll 1, \tag{24.5}$$

из которого следует, что вблизи потолка зоны плотность состояний электронов определяется функцией

$$\rho(\epsilon) = \frac{gV}{4\pi^2}\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{L - \epsilon}. \tag{24.6}$$

Зависимость плотности состояния $\rho(\epsilon)$ от энергии в приближении сильной связи изображена на рис. 29. В приближении почти

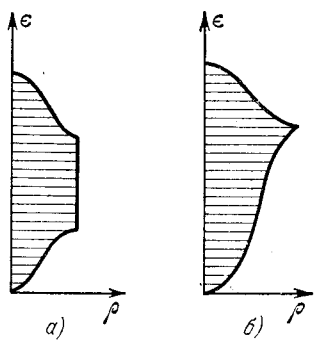


Рис. 29. Плотность одноэлектронных состояний.

а) Приближение сильной связи, *б*) приближение почти свободных электронов.

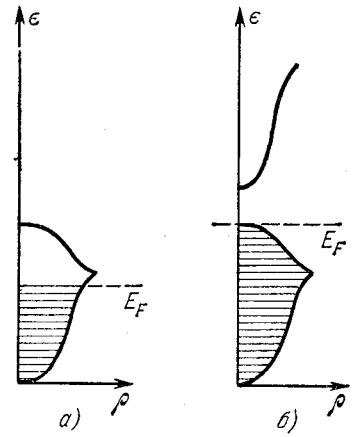


Рис. 30. Энергетическая структура верхних зон одновалентного металла (*а*) и диэлектрика (*б*) в приближении почти свободных электронов.

свободных электронов плотность состояний параболична (24.2) до энергий, соответствующих волновым векторам, касающимся центров граней зоны Бриллюэна, а затем падает до нуля при приближении к вершине зоны.

Если энергетические зоны перекрываются, то полная плотность состояний получится суммированием вкладов перекрывающихся областей.

На рис. 30 изображена структура верхних зон одновалентного металла и диэлектрика в приближении почти свободных

электронов. В одновалентных металлах занята половина состояний в зоне проводимости и поверхность Ферми имеет сферическую форму. В основном состоянии диэлектрика зона проводимости пуста, а валентная зона полностью заполнена. Возбужденные состояния образуются при переходе электрона из валентной зоны в зону проводимости.

В дырочном представлении (см. § 21.1) основное состояние диэлектрика является «вакуумом» (без частиц) и все физические величины отсчитываются от этого основного состояния. Электрон имеет отрицательный электрический заряд и отрицательную эффективную массу у потолка валентной зоны (24.5). Дырке надо сопоставить положительный электрический заряд и положительную эффективную массу $m_h^* = -m_q^* = m^* = 6\hbar^2/a^2L$. Энергию дырки ϵ_h отсчитывают от потолка зоны

$$\epsilon_h(\boldsymbol{q}) = L - \epsilon(\boldsymbol{q}) = \hbar^2 q^2/2m_h^*. \tag{24.7}$$

«Всплывание» дырки к потолку валентной зоны соответствует уменьшению $\boldsymbol{q}$ и энергии. «Погружение» дырки соответствует увеличению ее энергии.

§ 25. Статистика электронов в твердых телах

Нижайшей энергии системы N электронов зоны проводимости соответствует состояние Φ_0, в котором заполнены все состояния с энергией, меньшей или равной энергии Ферми ϵ_F, отсчитываемой от дна зоны, и свободны все состояния с большей энергией. Такое состояние системы электронов называют *полностью вырожденным*. Если система N электронов находится в тепловом равновесии при температуре Θ (в энергетических единицах), то распределение электронов в зоне проводимости по энергетическим состояниям характеризуется *функцией распределения Ферми*

$$f(\epsilon(\boldsymbol{k})) = \left(1 + \exp\frac{\epsilon(\boldsymbol{k}) - \mu}{\Theta}\right)^{-1}, \tag{25.1}$$

которая определяет среднее число электронов в одном состоянии $\boldsymbol{k}$ с энергией $\epsilon(\boldsymbol{k})$, отсчитываемой от дна зоны. В выражении (25.1) входит величина μ, имеющая размерность энергии. Она называется *химическим потенциалом*, отсчитывается также от дна зоны и определяется из условия нормировки распределения (25.1) на полное число электронов

$$N_e = \sum_{\boldsymbol{k}} \left(1 + \exp\frac{\epsilon(\boldsymbol{k}) - \mu}{\Theta}\right)^{-1}. \tag{25.2}$$

В пределе $\Theta \to 0$ (полное вырождение) функция (25.1) равняется единице для всех $\epsilon(\boldsymbol{k}) < \mu$ и равна нулю при $\epsilon(\boldsymbol{k}) > \mu$. Отсюда следует, что химический потенциал электронного газа

при абсолютном нуле температур совпадает с энергией Ферми. При температуре, отличной от нуля, выражение (25.2) определяет химический потенциал как неявную функцию числа электронов N_e и температуры Θ. Для явного вычисления химического потенциала надо в (25.2) от суммы перейти к интегралу

$$N_e = \int_0^\infty f(\epsilon)\,\rho(\epsilon)\,d\epsilon, \tag{25.3}$$

где $\rho(\epsilon)$ — плотность состояний в энергетической шкале (§ 24). В приближении изотропной эффективной массы выражение $\rho(\epsilon)$ определяется (24.2), поэтому

$$N_e = \frac{gV}{\pi^2\sqrt{2}}\left(\frac{m^*\Theta}{\hbar^2}\right)^{3/2} F\left(\frac{\mu}{\Theta}\right), \tag{25.4}$$

где

$$F(x) \equiv \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}\,dx}{\exp\left(x-\frac{\mu}{\Theta}\right)+1}. \tag{25.5}$$

При полном вырождении ($\Theta \to 0$)

$$F(\mu/\Theta) = \int_0^{\mu/\Theta} \sqrt{x}\,dx = \frac{2}{3}\left(\frac{\epsilon_F}{\Theta}\right)^{3/2},$$

следовательно,

$$N_e = \frac{g\sqrt{2}\,V}{3\pi^2}\left(\frac{m^*\epsilon_F}{\hbar^2}\right)^{3/2}, \quad \text{или} \quad \mu = \epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{6\pi^2 N_e}{gV}\right)^{2/3}. \tag{25.6}$$

Энергия Ферми тем больше, чем больше плотность электронов и меньше их эффективная масса. В металлах энергия Ферми электронов проводимости $\sim 3-5$ *эв*. Эта энергия настолько больше средней тепловой энергии при комнатных ($\Theta \approx 0{,}03$ *эв*) и более низких температурах, что функция распределения (25.1) практически не зависит от температуры $\Theta \ll \epsilon_F$. Такие состояния системы электронов называются *вырожденными*. Температуру $\Theta_0 = \epsilon_F$ называют *температурой вырождения*.

В полупроводниках истинная энергия Ферми как максимальная энергия, которую занимают электроны при абсолютном нуле, совпадает с энергией потолка валентной зоны. Зона проводимости при абсолютном нуле не содержит электронов. При комнатной температуре плотность электронов в зоне проводимости обычно равна $10^{11}-10^{15}$ *см*$^{-3}$. Если бы это число электронов не менялось при понижении температуры, то ему соответствовала бы энергия Ферми, отсчитываемая от дна зоны проводимости, $10^{-10}-10^{-7}$ *эв* и температура вырождения $10^{-6}-10^{-4}$ °K. Следовательно, при

комнатной температуре электроны в зоне проводимости полупроводника далеки от вырождения.

В полуметаллах и сильно легированных полупроводниках плотность электронов меняется в зависимости от содержания примеси от 10^{18} до 10^{21} *см*$^{-3}$. При $N_e/V \approx 10^{19}$ *см*$^{-3}$ энергия Ферми $\sim 0{,}03$ *эв* — сравнима со средней тепловой энергией при комнатной температуре. В этом случае состояние системы электронов занимает промежуточное положение между вырождением и отсутствием вырождения. При $\Theta < 10\epsilon_F$ из (25.4) получаем приближенное выражение

$$N_e \approx \frac{gV}{6\pi^2}\left(\frac{2m^*\mu}{\hbar^2}\right)^{3/2}\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{\Theta}{\mu}\right)^2+\ldots\right],$$

из которого при учете (25.6) следует связь между химическим потенциалом и энергией Ферми

$$\mu = \epsilon_F\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\Theta}{\epsilon_F}\right)^2\right]. \qquad (25.7)$$

25.1. Химический потенциал в полуметаллах и полупроводниках и его зависимость от температуры. В металлах электронный газ вырожден уже при комнатных температурах. При наличии вырождения, т. е. при $\Theta \ll \epsilon_F$, химический потенциал согласно (25.6) практически совпадает с энергией Ферми и, следовательно, не зависит от Θ. В полуметаллах и полупроводниках при комнатной температуре вырождение нарушается и зависимость химического потенциала от температуры становится существенной. При отсутствии вырождения многие состояния с энергией, превышающей энергию Ферми, частично заполнены. Другими словами, при отсутствии вырождения для состояний с $\epsilon \gg \mu$ выполняется неравенство

$$f(\epsilon) = \left(\exp\frac{\epsilon-\mu}{\Theta}+1\right)^{-1} \ll 1, \qquad (25.8)$$

или

$$\exp\frac{\epsilon-\mu}{\Theta} \gg 1.$$

Следовательно, при отсутствии вырождения функция распределения (25.8) переходит в функцию распределения Максвелла — Больцмана

$$f(\epsilon) = \exp\frac{\mu-\epsilon}{\Theta}. \qquad (25.9)$$

Подставив значение (25.9) в (25.3), получаем

$$N_e = A_e e^{\mu/\Theta}, \quad A_e \equiv gV\left(\frac{m^*\Theta}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}. \qquad (25.10)$$

Из (25.10) следует, что при отсутствии вырождения химический потенциал электронов, отсчитываемый от дна зоны проводимости, определяется выражением

$$\mu = \Theta \ln\left[\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\left(\frac{\epsilon_F}{\Theta}\right)^{3/2}\right] < 0. \qquad (25.11)$$

Отрицательное значение химического потенциала электронов при отсутствии вырождения можно понять из простых качественных соображений. Согласно (25.1) при $\Theta \neq 0$ химический потенциал равен значению ϵ, при котором $f(\epsilon) = 1/2$. При отсутствии вырождения $\Theta \gg \epsilon_F$ значение $f(\epsilon) \ll 1$ для всех положительных ϵ. Если формально продолжить кривую $f(\epsilon)$ в область отрицательных значений ϵ (рис. 31), то равенство $f(\epsilon) = 1/2$

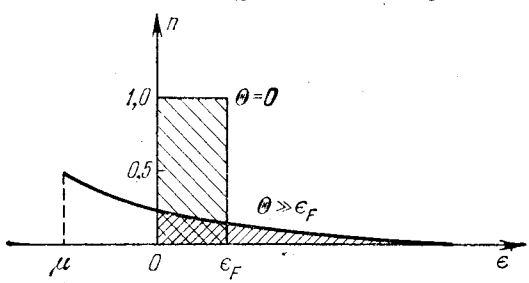


Рис. 31. Распределение электронов по энергетическим состояниям.

будет соответствовать отрицательному ϵ и, следовательно, отрицательному μ.

Если ϵ_g — разность энергии между дном зоны проводимости и потолком валентной зоны, то энергия дырок ϵ_h, отсчитываемая от дна зоны проводимости, будет отрицательна:

$$\epsilon_h(\boldsymbol{k}) = -\epsilon_g - \epsilon_k, \quad \epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*}, \qquad (25.12)$$

где $m_h^* > 0$ — эффективная масса дырки. Функция распределения дырок по энергетическим состояниям валентной зоны, различаемым значениями $\boldsymbol{k}$, определяется выражением

$$f_h(\epsilon_h(\boldsymbol{k})) = 1 - f(\epsilon_h(\boldsymbol{k})) = \left(1 + \exp\frac{\mu - \epsilon_h(\boldsymbol{k})}{\Theta}\right)^{-1}. \qquad (25.13)$$

При отсутствии вырождения

$$f_h(\epsilon_h(\boldsymbol{k})) = \exp\left(-\frac{\mu + \Delta + \epsilon_k}{\Theta}\right) \ll 1. \qquad (25.14)$$

Плотность состояний дырок в валентной зоне так же, как плотность состояний (24.2) электронов в зоне проводимости,

определяется выражением

$$\rho_h(\epsilon_k) = \frac{g_h V}{4\pi^2}\left(\frac{2m_h^*}{\hbar^3}\right)^{3/2}\sqrt{\epsilon_k}\,. \tag{25.15}$$

Следовательно, полное число дырок в валентной зоне

$$N_h = \int_0^\infty \rho_h(\epsilon_h) f(\epsilon_h(\boldsymbol{k}))\, d\epsilon_k = A_h \exp\left(-\frac{\epsilon_g+\mu}{\Theta}\right),$$
$$A_h = g_h V\left(\frac{m^*\Theta}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}. \tag{25.16}$$

В полупроводниках с собственной проводимостью (т. е. без примесей) условие электронейтральности приводит к требованию, чтобы число электронов в зоне проводимости равнялось числу дырок в валентной зоне. Приравнивая (25.10) и (25.16), находим химический потенциал электронов и дырок в таком полупроводнике:

$$\mu = -\frac{1}{2}\epsilon_g + \frac{1}{2}\Theta \ln\left[\frac{g_h}{g}\left(\frac{m_h^*}{m^*}\right)^{3/2}\right]. \tag{25.17}$$

Второе слагаемое в (25.17) значительно меньше первого (при не очень высоких температурах), поэтому можно положить

$$\mu \approx -\frac{1}{2}\epsilon_g. \tag{25.18}$$

Итак, химический потенциал электронов проводимости и дырок в валентной зоне чистого полупроводника лежит вблизи центра области запрещенных энергий между этими зонами.

В некоторых книгах по теории твердого тела (например, в [57, 58]) уровень химического потенциала называют уровнем Ферми. Это название является весьма неудачным. Обычно (см. § 22) уровнем Ферми называют реальное одноэлектронное состояние, которым заканчивается заполнение энергетических состояний при абсолютном нуле. В чистом полупроводнике уровень Ферми совпадает с потолком валентной зоны. Химический потенциал не соответствует реальному уровню — это только параметр функций распределения Ферми (25.1) и (25.14). В системе электронов металла он совпадает с уровнем Ферми только при абсолютном нуле. А при высоких температурах он имеет отрицательное значение (25.11), т. е. расположен в области запрещенных значений энергии для этих электронов. В чистых полупроводниках химический потенциал при малых температурах проходит вблизи центра запрещенных энергий между валентной зоной и зоной проводимости.

Неудачное название «уровень Ферми» вместо химического потенциала иногда приводит к неправильной физической интер-

претации. Например, в книге [57] (гл. 12, § 4, стр. 323) сказано об уровне Ферми, который там отождествлен с уровнем химического потенциала: «Это эталонный уровень, с которого происходит возбуждение электронов и дырок». В действительности на уровне химического потенциала нет ни электронов, ни дырок. Квантовые переходы в полупроводниках происходят между реальными одноэлектронными состояниями, которые образуют валентную зону и зону проводимости.

Подставив (25.7) в (25.10) и (25.16), находим число электронов и дырок в соответствующих зонах

$$N_e = N_h = V\sqrt{g_e g_h}\left(\frac{m_h^* m_e^*}{4\pi^2\hbar^4}\right)^{3/2}\Theta^{3/2}\exp\left(-\frac{\epsilon_g}{2\Theta}\right). \qquad (25.19)$$

Определим положение химического потенциала в полупроводнике, содержащем в полосе запрещенных состояний дискретные уровни примесных атомов. Предположим, что примесные атомы образуют в кристалле донорные уровни энергии ϵ_d, расположенные под зоной проводимости на небольшом расстоянии $\epsilon_d < \epsilon_g$. В таком полупроводнике электроны в зоне проводимости появляются по двум причинам: за счет перебросов с донорных уровней и за счет перебросов из валентной зоны.

Из условия электронейтральности кристалла число электронов N_e в зоне проводимости должно равняться числу дырок N_d в валентной зоне плюс число n_d однократно ионизованных примесных атомов, т. е.

$$N_e = N_h + n_d. \qquad (25.20)$$

Если $N_d^{(0)}$ — число электронов на примесных атомах при абсолютном нуле, тогда при температуре Θ согласно (25.1) на них останется электронов

$$N_d = N_d^{(0)} f(-\epsilon_d) = \frac{N_d^{(0)}}{1+\exp\left(-\frac{\epsilon_d+\mu}{\Theta}\right)}.$$

Следовательно, число перешедших в зону проводимости электронов равно

$$n_d = N_d - N_d^{(0)} = N_d^{(0)}\left[1+\exp\frac{\mu+\epsilon_d}{\Theta}\right]^{-1}. \qquad (25.21)$$

Подставив (25.10), (25.16) и (25.21) в (25.20), получим трансцендентное уравнение, определяющее химический потенциал

$$A_e\exp\frac{\mu}{\Theta} = A_h\exp\left(-\frac{\mu+\epsilon_g}{\Theta}\right) + N_d^{(0)}\left[1+\exp\frac{\mu+\epsilon_d}{\Theta}\right]^{-1}. \qquad (25.22)$$

Если температура кристалла недостаточна для переброса электронов из валентной зоны в зону проводимости, т. е. если

выполняется неравенство

$$\exp\left(-\frac{\epsilon_g}{\Theta}\right)\ll 1,$$

то равенство (25.22) заменяется более простым уравнением

$$A_e \exp\frac{\mu}{\Theta} = N_d^{(0)}\left(\exp\frac{\epsilon_d+\mu}{\Theta}+1\right)^{-1},$$

квадратичным относительно $\exp(\mu/\Theta)$. Решая его, находим

$$\mu = -\epsilon_d + \Theta \ln\frac{1}{2}\left(\sqrt{1+\frac{4N_d^{(0)}}{gV}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_e^*\Theta}\right)^{3/2} e^{\epsilon_d/\Theta}} - 1\right). \quad (25.23)$$

В области низких температур, когда второе слагаемое под корнем значительно больше единицы, имеем

$$\mu = -\frac{1}{2}\epsilon_d + \Theta \ln\sqrt{\frac{N_d^{(0)}}{gV}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_e^*\Theta}\right)^{3/2}\exp\frac{\epsilon_d}{\Theta}}. \quad (25.24)$$

Следовательно, при $\Theta=0$ уровень химического потенциала проходит посередине между дном зоны проводимости и донорными уровнями. При возрастании температуры уровень химического потенциала вначале немного поднимается, а затем с ростом Θ значение корня становится меньше единицы и уровень химического потенциала опускается. Когда температура Θ возрастает настолько, что выполняется неравенство

$$\frac{N_d^{(0)}}{gV}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_e^*\Theta}\right)^{3/2} \ll \exp\left(-\frac{\epsilon_d}{\Theta}\right), \quad (25.25)$$

можно разложить в (25.23) квадратный корень в ряд и получить в первом приближении

$$\mu \approx \Theta \ln\left[\frac{N_d^{(0)}}{gV}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_e^*\Theta}\right)^{3/2}\right]. \quad (25.26)$$

Взяв логарифм от обеих частей неравенства (25.25) и учитывая (25.26), мы убедимся, что при выполнении неравенства (25.25) выполняется неравенство

$$\mu < -\epsilon_d, \quad (25.27)$$

которое указывает, что в этих условиях уровень химического потенциала опускается ниже донорных уровней и все донорные атомы ионизованы.

При дальнейшем повышении температуры все большую роль начинают играть переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости, и для определения μ надо пользоваться уравнением (25.22). Если число перебросов электронов из валентной зоны в зону проводимости значительно превысит число примесных уровней, то роль последних становится малосущественной и

химический потенциал станет приближаться к значению, которое он имел бы в чистом полупроводнике, т. е. к значению (25.18). Качественное изменение уровня химического потенциала μ при повышении температуры полупроводниками n-типа указано на рис. 32.

Аналогичным образом можно исследовать положение уровня химического потенциала в полупроводнике p-типа. В полупроводнике, содержащем $N_a^{(0)}$ акцепторных уровней в положении $-\epsilon_g + \epsilon_a$, т. е. на расстоянии $\epsilon_a \ll \epsilon_g$ от потолка валентной зоны, в области низких температур, когда проводимость обусловлена только образованием дырок в валентной зоне

$$\mu \approx -\epsilon_g + \frac{1}{2}\epsilon_a + \Theta \ln \sqrt{\frac{N_a^{(0)}}{gV}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_h \Theta}\right)^{3/2}}. \qquad (25.28)$$

Следовательно, при $\Theta = 0$ уровень химического потенциала проходит посередине между акцепторными уровнями и потолком валентной зоны. При повышении температуры роль переходов электронов из валентной зоны в зону проводимости возрастает, а переходы электронов на акцепторные уровни делаются все менее существенными, так как последние почти заполнены. Наконец, при температурах, соответствующих полному заполнению акцепторных уровней электронами, единственным механизмом увеличения проводимости при увеличении температуры будет переход электронов из валентной зоны в зону проводимости. В этих условиях химический потенциал (25.28) совпадает с химическим потенциалом (25.18) чистого полупроводника.

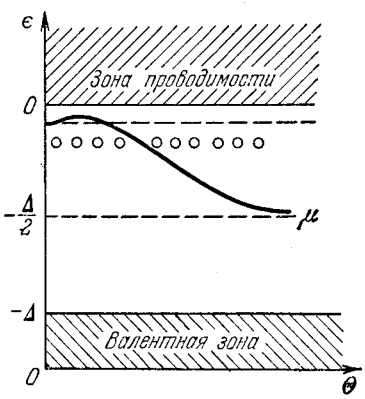


Рис. 32. Зависимость от температуры уровня химического потенциала в полупроводнике n-типа.

ГЛАВА VI

ДВИЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОНА В КРИСТАЛЛЕ ПРИ НАЛИЧИИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

§ 26. Собственные векторы и собственные значения заряженных частиц в магнитном поле

На электрон, движущийся в свободном пространстве со скоростью $\boldsymbol{v}$ в магнитном поле с напряженностью $\boldsymbol{B}$, действует сила Лоренца

$$\boldsymbol{F} = -\frac{e}{c}[\boldsymbol{v}\boldsymbol{B}], \tag{26.1}$$

где e — единичный положительный электрический заряд; c — скорость света. Сила $\boldsymbol{F}$ перпендикулярна скорости электрона и, следовательно, не меняет его энергию. Электрон движется по спирали с постоянной составляющей скорости $v_{\parallel}$ вдоль поля. Проекция его траектории на плоскость, перпендикулярную полю, является окружностью с *ларморовским радиусом*

$$R = \frac{\mu v_{\perp} c}{e|\boldsymbol{B}|}, \tag{26.2}$$

где μ — масса электрона.

Период обращения электрона вокруг поля $T = 2\pi R/v_{\perp} = 2\pi\mu c/e|\boldsymbol{B}|$ и круговая частота

$$\omega_B = \frac{2\pi}{T} = \frac{e|\boldsymbol{B}|}{mc} \tag{26.3}$$

называется *ларморовской* или *циклотронной частотой*.

Квантовая теория движения электрона в магнитном поле впервые была развита Ландау [59]. Если магнитное поле $\boldsymbol{B}$ описывается векторным потенциалом, $\boldsymbol{B} = \operatorname{rot} \boldsymbol{A}$, и направлено вдоль оси z, то векторный потенциал можно записать в виде

$$\boldsymbol{A} = \left(-\frac{1}{2}yB,\ \frac{1}{2}xB,\ 0\right), \quad B = |\boldsymbol{B}|. \tag{26.4}$$

Гамильтониан электрона в магнитном поле выражается через оператор импульса $\hat{p}$ электрона и векторный потенциал $\boldsymbol{A}$

с помощью формулы

$$H=\frac{1}{2\mu}\left(\hat{\boldsymbol{p}}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2, \qquad e>0. \tag{26.5}$$

Поскольку движение электрона вдоль поля остается свободным (не квантуется), то достаточно рассмотреть двумерную задачу о движении электрона в плоскости xy, перпендикулярной полю. Если выразить абсолютную величину поля $\boldsymbol{B}$ через циклотронную частоту ω_B с помощью (26.3), то гамильтониан, определяющий движение электрона в плоскости xy, согласно (26.4) и (26.5) примет вид

$$H_\perp=\frac{1}{2\mu}\left[\left(\hat{p}_x-\frac{1}{2}\mu y\omega_B\right)^2+\left(\hat{p}_y+\frac{1}{2}\mu x\omega_B\right)^2\right]. \tag{26.6}$$

Следуя Джонсону и Липпману [60], введем оператор

$$\hat{\pi}=\frac{1}{2\mu\hbar\omega_B}\left[\hat{p}_x-i\hat{p}_y-i\frac{\mu\omega_B}{2}(x-iy)\right] \tag{26.7}$$

и эрмитово сопряженный к нему оператор $\hat{\pi}^+$. Они удовлетворяют перестановочному соотношению

$$[\hat{\pi},\ \hat{\pi}^+]=1. \tag{26.8}$$

С помощью (26.7) оператор (26.6) преобразуется к оператору энергии простого гармонического осциллятора

$$H_\perp=\hbar\omega_B(\pi^+\pi+1/2) \tag{26.9}$$

с собственными значениями

$$E_\perp=\hbar\omega_B(\nu+1/2), \tag{26.10}$$

зависящими от квантового числа $\nu=0,\ 1,\ 2,\ \ldots$

С гамильтонианом (26.6) коммутирует оператор проекции углового момента электрона на ось z:

$$\hat{L}_z=x\hat{p}_y-y\hat{p}_x, \tag{26.11}$$

имеющий собственные значения $\hbar m$, где $m=0,\ \pm1,\ \ldots$ — *магнитное квантовое число.*

Стационарные состояния движения электрона в плоскости, перпендикулярной полю, характеризуются волновыми функциями $|\nu,\ m\rangle$, зависящими от двух квантовых чисел ν и m и являющимися собственными функциями операторов (26.9) и (26.11)

$$\left[H_\perp-\hbar\omega_B\left(\nu+\frac{1}{2}\right)\right]|\nu,\ m\rangle=0, \qquad (\hat{L}_z-\hbar m)|\nu,\ m\rangle=0.$$

Из перестановочных соотношений

$$\begin{aligned}&[H_\perp,\ \hat{\pi}]=-\hbar\omega_B\hat{\pi}, \quad &&[H_\perp,\ \hat{\pi}^+]=\hbar\omega_B\hat{\pi}^+,\\ &[\hat{L}_z,\ \hat{\pi}]=-\hbar\hat{\pi} &&[\hat{L}_z,\ \hat{\pi}^+]=\hbar\hat{\pi}^+\end{aligned} \tag{26.12}$$

следует, что действие операторов $\hat{\pi}^+$, $\hat{\pi}$ на функции $|\nu, m\rangle$ сводится к одновременному изменению обоих квантовых чисел

$$\begin{aligned}\hat{\pi}^+|\nu, m\rangle &= \sqrt{\nu+1}\,|\nu+1, m+1\rangle,\\ \hat{\pi}|\nu, m\rangle &= \sqrt{\nu}\,|\nu-1, m-1\rangle.\end{aligned} \tag{26.13}$$

Введем операторы, действующие только на магнитные квантовые числа функций $|\nu, m\rangle$, по правилам

$$\begin{aligned}\hat{\mathscr{L}}_+|\nu, m\rangle &= \sqrt{\nu-m}\,|\nu, m+1\rangle,\\ \hat{\mathscr{L}}_-|\nu, m\rangle &= \sqrt{\nu-m+1}\,|\nu, m-1\rangle.\end{aligned} \tag{26.14}$$

Из (26.14) следует, что при фиксированном ν квантовое число m может принимать только значения $\nu, \nu-1, \ldots, -1, -2, \ldots$ Они удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[\hat{\mathscr{L}}_+, \hat{\mathscr{L}}_-] = 1.$$

Таким образом, операторы $\hat{\mathscr{L}}_-\hat{\pi}^+$ и $\hat{\mathscr{L}}_+\hat{\pi}$ увеличивают и уменьшают на единицу только квантовое число ν согласно равенствам

$$\begin{aligned}\hat{\mathscr{L}}_-\hat{\pi}^+|\nu, m\rangle &= \sqrt{(\nu+1)(\nu-m)}\,|\nu+1, m\rangle,\\ \hat{\mathscr{L}}_+\hat{\pi}|\nu, m\rangle &= \sqrt{\nu(\nu-m+1)}\,|\nu-1, m\rangle.\end{aligned} \tag{26.15}$$

С помощью операторов $\hat{\pi}^+$ и $\hat{\mathscr{L}}_-$ можно получить волновые функции всех стационарных состояний $|\nu, m\rangle$ из вакуумного состояния $|0, 0\rangle$. В самом деле

$$|\nu, m\rangle = \frac{1}{\sqrt{\nu!\,(\nu-m)!}}\,\hat{\mathscr{L}}_-^{\nu-m}(\hat{\pi}^+)^\nu|0, 0\rangle. \tag{26.16}$$

Энергия (26.10) определена без учета спина электрона. Если пренебречь слабым спин-орбитальным взаимодействием, то достаточно учесть взаимодействие электрона только с внешним магнитным полем. Оператор энергии взаимодействия спина электрона с магнитным полем определяется выражением

$$-\frac{e\hbar}{2\mu c}\sigma_z B, \tag{26.17}$$

где $\sigma_z = \begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}$ — спиновая матрица Паули. Собственные значения (26.17), соответствующие двум возможным спиновым состояниям электрона, равны $\mp\frac{e\hbar B}{2\mu c}$. Таким образом, каждый уровень (26.10) расщепляется на два и энергия электрона определяется формулой Ландау

$$E_{\nu, s_z}(k_z) = \left(\nu+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_B + \frac{e\hbar}{\mu c}s_z B + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2\mu}, \tag{26.18}$$

где $s_z = 1/2, -1/2$. Третье слагаемое в (26.18) определяет часть энергии, связанную с движением электрона вдоль поля.

§ 27. Эффективная циклотронная масса электрона проводимости

Квантовое описание движения электрона в зоне проводимости необходимо при исследовании взаимодействия кристалла с коротковолновым электромагнитным полем. Если же внешнее магнитное поле плавно меняется в пространстве и времени, или постоянно и однородно в кристалле, а его величина мала по сравнению с внутри- и межатомными полями ($10^8 - 10^9$ э) и размеры траектории электронов значительно превышают межатомные расстояния, то для описания их движения во многих случаях достаточно использовать квазиклассическое описание. В этом случае электрон в кристалле рассматривается как квазичастица, характеризующаяся определенным законом дисперсии $E(\boldsymbol{k})$.

Рассмотрим движение электрона в кристалле, находящемся в постоянном внешнем однородном магнитном поле напряженности $\boldsymbol{B} = \operatorname{rot} \boldsymbol{A}$. Если m_ν^{*-1} ($\nu = 1, 2, 3$) — три главных значения тензора обратной эффективной массы электрона, то гамильтониан электрона в кристалле имеет вид

$$H = \sum_{\nu=1}^{3} \frac{1}{2m_\nu^*} \left(\hat{p}_\nu + \frac{e}{c} A_\nu \right)^2, \tag{27.1}$$

где $e > 0$, $\hat{p}_\nu = -i\hbar \dfrac{\partial}{\partial x_\nu}$. С помощью (27.1) находим уравнения Гайзенберга для операторов

$$v_\nu = \frac{dr_\nu}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [r_\nu, H] = \frac{1}{2m_\nu^*} \left(\hat{p}_\nu + \frac{e}{c} A_\nu \right), \tag{27.2}$$

$$\hat{\boldsymbol{p}} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{\boldsymbol{p}}, H] = -\frac{e}{c} [\boldsymbol{v}\boldsymbol{B}]. \tag{27.3}$$

Операторные уравнения (27.2), (27.3) совпадают по форме с уравнениями для соответствующих средних величин. Таким образом, в кристалле так же, как и в свободном пространстве, сила Лоренца $F = \dfrac{e}{c} [\boldsymbol{v}\boldsymbol{B}]$ перпендикулярна скорости электрона и и не меняет его энергии.

В каждой энергетической зоне α скорость электрона в стационарных состояниях определяется согласно (19.13) законом дисперсии $E_\alpha(\boldsymbol{k})$ с помощью формулы

$$\boldsymbol{v} = \frac{1}{\hbar} \operatorname{grad}_{\boldsymbol{k}} E_\alpha(\boldsymbol{k}). \tag{27.4}$$

Следовательно, скорость электрона в $\boldsymbol{k}$-пространстве всегда нормальна к изоэнергетической поверхности. Поскольку согласно (27.3) изменение квазиимпульса $\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}$ перпендикулярно напря-

женности магнитного поля $\boldsymbol{B}$ и скорости $\boldsymbol{v}$, то траектория перемещения конца вектора $\boldsymbol{k}$ в $\boldsymbol{k}$-пространстве перпендикулярна магнитному полю $\boldsymbol{B}$ и лежит на изоэнергетической поверхности $E(\boldsymbol{k})=\text{const}$.

Составляющая вектора $\boldsymbol{k}$ вдоль магнитного поля $\boldsymbol{B}$ не меняется. Пусть $\boldsymbol{k}_\perp$ и $\boldsymbol{v}_\perp$ — перпендикулярные к полю $\boldsymbol{B}$ составляющие вектора $\boldsymbol{k}$ и скорости. Тогда уравнения (27.3) и (27.4) можно записать в виде

$$\dot{\boldsymbol{k}}_\perp = -\frac{e}{\hbar c}[\boldsymbol{v}_\perp \boldsymbol{B}], \quad \boldsymbol{v}_\perp = \frac{1}{\hbar}\frac{\delta E(\boldsymbol{k})}{\delta q}, \tag{27.5}$$

где δq — кратчайшее расстояние в $\boldsymbol{k}$-пространстве в точке k между орбитами с энергиями E и $E+\delta E$.

В большинстве физических явлений в металлах главную роль играют электроны с энергией, близкой к фермиевской. Уравнение (27.5) показывает, что электрон с фермиевской энергией движется в $\boldsymbol{k}$-пространстве по орбите, которая образуется при сечении поверхности Ферми плоскостью, перпендикулярной магнитному полю (рис. 33). Для электрона в окрестности экстремума энергии в зоне проводимости эта траектория обычно представляет замкнутую кривую, по которой электрон совершает периодическое движение. Для незамкнутых поверхностей при некоторых направлениях магнитного поля движение электрона будет апериодическим.

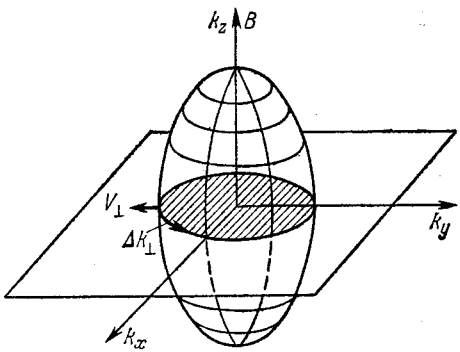


Рис. 33. Траектория движения электрона в $\boldsymbol{k}$-пространстве, образуемая пересечением плоскости, перпендикулярной магнитному полю, и поверхностью Ферми.

В случае замкнутой траектории период обращения электрона по его орбите в плоскости k_x, k_y при значении $k_z=\text{const}$ можно записать в виде интеграла

$$T = \oint \frac{dk_\perp}{|\dot{k}_\perp|}. \tag{27.6}$$

Подставив значения $k_\perp$ и $v_\perp$ из (27.5), имеем

$$T = \frac{c\hbar^2}{eB}\oint \frac{dk_\perp\,\delta q}{\delta E}. \tag{27.7}$$

Легко убедиться, что $\oint dk_\perp\,\delta q = \left|\frac{\partial S}{\partial E}\right|\delta E$ — изменение площади при переходе от сечения изоэнергетической поверхности E к сечению изоэнергетической поверхности $E+\delta E$.

Из (27.7) следует, что циклотронная частота определяется выражением

$$\omega_B \equiv \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi eB}{c\hbar^2 \left| \frac{\partial S}{\partial E} \right|}. \tag{27.8}$$

Сравнивая это выражение с (26.3), мы можем сказать, что в кристалле циклотронная частота определяется формулой

$$\omega_B = \frac{e}{m_B^* c} B, \tag{27.9}$$

где

$$m_B^* = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial S}{\partial E} \tag{27.10}$$

— некоторая эффективная масса, зависящая от геометрии поверхности Ферми. Массу (27.10) называют *эффективной циклотронной массой*. Она зависит от формы изоэнергетической поверхности, соответствующей данной энергии, и от значения k_z, определяющего положение плоскости, в которой происходит движение электрона. Использование эффективной циклотронной массы m_B^* при исследовании движения электрона в магнитном поле более удобно, чем использование тензора обратных эффективных масс, который в общем случае зависит от всех компонент $\boldsymbol{k}$.

Эффективная циклотронная масса имеет знак производной $\partial S/\partial E$, который зависит от того, будет ли энергия внутри изоэнергетической поверхности $E(k) = E_0$ меньше или больше E_0. В первом случае производная $\partial S/\partial E$ и эффективная масса m_B^* положительна, во втором — отрицательна.

Если $m_B^* > 0$, то квазичастица-электрон движется как свободный электрон, а если $m_B^* < 0$ — то как положительно заряженная частица.

Наряду с циклотронной массой (27.10) важное значение имеет и среднее смещение электрона за циклотронный период. Среднее смещение электрона вдоль магнитного поля $\boldsymbol{B}$, направленного вдоль оси z, определяется временным интегралом за циклотронный период

$$\langle u_z \rangle = \oint v_z \, dt.$$

Учитывая уравнение движения электрона в магнитном поле

$$\frac{d}{dt} p_x = -\frac{e}{c} B v_y,$$

можно написать

$$\langle u_z \rangle = -\frac{c}{eB} \oint \frac{v_z \, dp_x}{v_y}. \tag{27.11}$$

Используя, наконец, равенства $v_z=\frac{\delta\epsilon}{\delta p_z}$, $v_y=\frac{\delta\epsilon}{\delta p_y}$, где ϵ — энергия электрона, можно преобразовать (27.11) к виду

$$\langle u_z\rangle=\frac{c}{eB}\int\frac{\delta p_y}{\delta p_z}\,dp_x=-\frac{c}{eB}\frac{\delta S(k_z)}{\delta p_z}. \qquad (27.11a)$$

Здесь

$$S(k_z)=\oint p_y\,dp_x$$

— площадь орбиты электрона в $\boldsymbol{k}$-пространстве при значении $k_z=\text{const}$.

Электрон, движущийся по незамкнутым (открытым) орбитам, т. е. совершающий инфинитное движение, имеет бесконечный период обращения. Поэтому понятие эффективной циклотронной массы, определяющей период обращения электрона по орбите, нельзя ввести для открытых траекторий. Однако и вдоль открытых траекторий электрон движется так, что справа от его направления движения в каждой точке траектории расположена область с меньшей энергией.

Чтобы сопоставить рассмотренному выше движению электрона в $\boldsymbol{k}$-пространстве его движение в обычном координатном пространстве, следует учесть, что согласно (27.5) проекция скорости электрона $v_\perp$ на плоскость, перпендикулярную магнитному полю, в координатном пространстве отличается множителем $\hbar c/eB$ и перпендикулярна его скорости $\dot{\boldsymbol{k}}_\perp$ в $\boldsymbol{k}$-пространстве. Следовательно, проекцию траектории электрона в координатном пространстве на плоскость, перпендикулярную магнитному полю, можно получить из его траектории в $k_\perp$-пространстве путем увеличения масштаба на $c\hbar/eB$ и поворота на угол $\pi/2$ в этой плоскости *).

На открытых изоэнергетических поверхностях траектории движения электрона могут быть либо открытыми, либо замкнутыми в зависимости от направления магнитного поля и значения k_z. В случае открытой траектории (в металле бесконечных размеров) электрон уходит при своем движении в бесконечность в плоскости, перпендикулярной полю. Обычно размеры исследуемых образцов металла столь велики по сравнению с постоянной решетки, что их можно считать бесконечными.

В случае открытых периодических изоэнергетических поверхностей для некоторых направлений магнитного поля можно также определить среднее смещение электрона за период. Пусть, например, изоэнергетическая поверхность в $\boldsymbol{k}$-пространстве имеет вид гофрированного цилиндра с осью вдоль k_x. Тогда при

*) В алюминии значение k на поверхности Ферми равно $1{,}75\cdot10^8$ *см*$^{-1}$. В поле 10^3 *э* масштабный множитель $c\hbar/eB\approx0{,}66\cdot10^{-10}$ *см*$^{-1}$. Следовательно, в алюминии в поле $\sim10^3$ *э* электроны поверхности Ферми движутся по орбите с радиусом $\sim1{,}2\cdot10^{-2}$ *см*, который значительно больше постоянной решетки.

направлении магнитного поля $\boldsymbol{B}$ вдоль оси z движение электрона вдоль оси k_y в $\boldsymbol{k}$-пространстве и движение вдоль оси x в обычном пространстве периодичны. Если за период движения значение k_x меняется на величину $l=\oint dk_x$, то среднее смещение электрона вдоль оси y за период определяется величиной

$$\langle u_y\rangle=\oint v_y\,dt=-\frac{c}{eB}\oint dp_x=-\frac{c\hbar l}{eB},$$

которая не зависит от z.

27.1. Связь циклотронной массы с тензором обратной эффективной массы электрона. Эффективная циклотронная масса в каждой полосе α определяется законом дисперсии электронов $E_\alpha(\boldsymbol{k})$. Изоэнергетические поверхности, лежащие вблизи центра (или другой экстремальной точки) зоны Бриллюэна, выражаются через компоненты тензора $1/m_v^*$ обратной эффективной массы. В этом случае циклотронную массу можно выразить через компоненты тензора обратной эффективной массы.

Рассмотрим простейший пример вычисления эффективной циклотронной массы для случая, когда закон дисперсии определяется выражением

$$E(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar^2}{2m_t^*}(k_x^2+k_y^2)+\frac{\hbar^2}{2m_l^*}k_z^2,$$

где m_l^* и m_t^* — продольная и поперечная положительные эффективные массы электрона.

Предположим, что магнитное поле образует угол θ с осью z в плоскости, перпендикулярной оси y. Тогда векторный потенциал однородного магнитного поля $\boldsymbol{B}$ можно записать в виде

$$B_x=B_z=0,\qquad B_y=B(x\cos\theta+z\sin\theta). \tag{27.12}$$

Гамильтониан (27.1) принимает вид

$$H=\frac{1}{2m_t^*}\left\{\hat p_x^2+\left[p_y+\frac{eB}{c}(x\cos\theta+z\sin\theta)\right]^2\right\}+\frac{1}{2m_l^*}\hat p_z^2. \tag{27.13}$$

С помощью (27.2) и (27.3) находим операторные уравнения движения

$$\dot{\hat p}_y=0,$$
$$\dot{\hat p}_x=-\frac{eB\cos\theta}{cm_t^*}\left[\hat p_y+\frac{eB}{c}(x\cos\theta+z\sin\theta)\right], \tag{27.14}$$
$$\dot{\hat p}_z=-\frac{eB\sin\theta}{cm_t^*}\left[\hat p_y+\frac{eB}{c}(x\cos\theta+z\sin\theta)\right],$$
$$\dot x=\hat p_x/m_t^*,\qquad \dot z=\hat p_z/m_l^*. \tag{27.15}$$

Дифференцируя (27.14) по t и учитывая (27.15), получаем

$$\ddot{\hat{p}}_x = -\frac{e^2B^2}{c^2m_t^*}\left[\frac{\hat{p}_x\cos\theta}{m_t^*}+\frac{\hat{p}_z\sin\theta}{m_l^*}\right]\cos\theta,$$

$$\ddot{\hat{p}}_z = -\frac{e^2B^2}{c^2m_t^*}\left[\frac{\hat{p}_x\cos\theta}{m_t^*}+\frac{\hat{p}_z\sin\theta}{m_l^*}\right]\sin\theta.$$

Будем искать решения этих уравнений в виде

$$\hat{p}_x/\hat{p}_{x0}=\hat{p}_z/\hat{p}_{z0}=\exp(i\omega t),$$

тогда получим однородные алгебраические уравнения

$$\left(\omega^2-\frac{e^2B^2}{c^2m_t^{*2}}\cos^2\theta\right)\hat{p}_x-\frac{e^2B^2}{m_t^*m_l^*c^2}\hat{p}_z\sin\theta\cos\theta=0,$$

$$\frac{e^2B^2}{c^2m_t^{*2}}\hat{p}_x\sin\theta\cos\theta-\left(\omega^2-\frac{e^2B^2}{m_t^*m_l^*c^2}\right)\hat{p}_z=0.$$

Из условия разрешимости этой системы уравнений находим уравнение

$$\omega^2\left[\omega^2-\frac{e^2B^2}{c^2}\left(\frac{\cos^2\theta}{m_t^{*2}}+\frac{\sin^2\theta}{m_t^*m_l^*}\right)\right]=0,$$

из которого следует, что циклотронная частота определяется выражением

$$\omega_B^2=\frac{e^2B^2}{c^2}\left(\frac{\cos^2\theta}{m_t^{*2}}+\frac{\sin^2\theta}{m_t^*m_l^*}\right). \tag{27.16}$$

Сравнивая (27.16) с (27.9), находим равенство, связывающее циклотронную массу с эффективными массами электрона

$$\left(\frac{1}{m_B^*}\right)^2=\frac{\cos^2\theta}{m_t^{*2}}+\frac{\sin^2\theta}{m_t^*m_l^*}. \tag{27.17}$$

Таким образом, если магнитное поле направлено вдоль оси z, то траектория движения электрона лежит в плоскости xy и циклотронная масса совпадает с эффективной поперечной массой m_t^*. Если же поле $\boldsymbol{B}$ направлено вдоль оси x, то траектория движения электрона лежит в плоскости yz и циклотронная масса m_B^* равна $\sqrt{m_t^*m_t^*}$.

В исследованном случае циклотронная масса зависит только от ориентации магнитного поля (угол θ) по отношению к изоэнергетической поверхности, а не от положения плоскости сечения k_z. Это свойство является общим для всех изоэнергетических поверхностей, имеющих форму эллипсоида. Циклотронная частота одинакова для всех их параллельных сечений.

§ 28. Методы экспериментального обнаружения циклического движения электронов в магнитном поле

Выше мы исследовали движение электронов по замкнутым орбитам без учета их взаимодействия с фононами и нерегулярностями кристаллической решетки (примесями, вакансиями и т. д.). Циклический характер движения электрона проявится в кристалле в том случае, когда период обращения электронов меньше времени между двумя столкновениями с примесями или фононами. Другими словами, циклическое движение электронов проявится при условии, когда длина свободного пробега электронов между двумя столкновениями значительно превышает диаметр замкнутой траектории. Эти условия могут быть выполнены при использовании при низких температурах монокристаллов очень высокой чистоты в полях достаточно большой напряженности. Увеличивая напряженность магнитного поля, можно сократить размеры орбиты и период обращения. Верхний предел напряженности поля определяется условием, чтобы размер орбиты значительно превышал постоянную решетки и само поле не должно изменять изоэнергетических поверхностей, т. е. законов дисперсии $E(\boldsymbol{k})$.

Указанные выше условия выполняются для ряда очень чистых кристаллов при температуре в несколько абсолютных градусов в магнитных полях $\sim 10^4$ э.

28.1. Циклотронный резонанс в полупроводниках и металлах. Циклотронная частота электронов, движущихся в кристалле, находящемся в однородном постоянном внешнем магнитном поле, может быть измерена путем исследования поглощения и отражения циркулярно поляризованной электромагнитной волны соответствующей частоты, распространяющейся вдоль магнитного поля. При совпадении частоты волны с циклотронной частотой наступает циклотронный резонанс, проявляющийся в резком усилении поглощения и отражения волны от поверхности кристалла. Этот резонанс был независимо предсказан Дорфманом [61] и Динглом [62].

Если время затухания циклотронных движений $1/\gamma$, пропорциональное среднему времени между двумя столкновениями электронов с фононами или неоднородностями кристалла, значительно больше периода $2\pi/\omega_B$, то кривая поглощения электромагнитной волны, как функция частоты ω, будет иметь максимум в области частоты ω_B с шириной γ.

Сравнительно хорошо наблюдается циклотронный резонанс в очень чистых полупроводниках при низких температурах. В этом случае в зоне проводимости имеется сравнительно мало электронов (или дырок в валентной зоне). Поэтому изоэнергетическая поверхность, занятая электронами и соответствующая наибольшей

их энергии, занимает малую область вблизи центра (или другой минимальной точки) зоны Бриллюэна и имеет эллипсоидальную форму. В этом случае, как было показано в 27.1, циклотронная частота ω_B имеет одинаковое значение для всех сечений изоэнергетической поверхности, перпендикулярных магнитному полю $\boldsymbol{B}$. Измеряя значения ω_B для разных ориентаций магнитного поля, можно получить информацию о полуосях эллипсоида энергии и его ориентации в кристалле.

Наблюдение указанным выше методом циклотронного резонанса в металлах затрудняется рядом обстоятельств. 1) Плотность электронов N в зоне проводимости велика. Из-за плазменных колебаний (см. § 16) частоты $\omega_p = 4\pi e^2 N/\mu$ (при $N = 10^{22} - 10^{23}$ *см*$^{-3}$, плазменная частота $\omega_p = 10^{15} - 10^{16}$ *сек*$^{-1}$) электромагнитные волны с частотами ω, меньшими ω_p, почти целиком отражаются от поверхности металла. Если циклотронная масса равна массе свободного электрона, то для получения циклотронных частот $\omega_B > \omega_p$ необходимы были бы магнитные поля с напряженностью $10^7 - 10^8$ *э*. 2) Электромагнитные волны больших частот из-за скин-эффекта проникают на малую глубину. Например, электромагнитные радиоволны с частотой $\omega \approx 10^{10} - 10^{12}$ *сек*$^{-1}$ проникают только на глубину порядка $10^{-5} - 10^{-6}$ *см*. 3) Вследствие большой плотности электронов в зоне проводимости поверхность Ферми соответствует сравнительно большим энергиям, при которых форма поверхности Ферми существенно отличается от эллипсоидальной даже в простых кубических кристаллах. Поэтому разным сечениям, образованным несколькими плоскостями, перпендикулярными одному направлению поля $\boldsymbol{B}$, соответствуют разные циклотронные частоты.

В 1956 г. харьковскими физиками [63] был предложен новый метод наблюдения циклотронного резонанса в металлах. При исследовании циклотронного резонанса в полупроводниках кристаллическую пластинку помещают перпендикулярно магнитному полю и электромагнитная волна падает вдоль поля. Было предложено при исследовании циклотронного резонанса в металлах направлять магнитное поле вдоль металлической пластинки (рис. 34). В этом случае оси спиральных траекторий электронов находятся в плоскости пластинки. При поле $10^3 - 10^4$ *э* радиус орбиты электрона $\sim 10^{-3}$ *см* и циклотронная частота лежит в области сантиметрового диапазона радиоволн. Если скин-слой имеет толщину порядка 10^{-6} *см*, то большую часть своего пути электрон будет находиться вне воздействия электромагнитного поля волны. Однако если период радиоволны окажется равным или кратным периоду обращения электрона, то электрон, влетая в скин-слой, будет ускоряться (или замедляться). Это ускорение аналогично ускорению заряженной частицы в дуантах циклотрона, поэтому явление резонансного взаимодействия электронов, движущихся

по спиральной траектории, с радиоволной, напряженность электрического поля которой параллельна отдельным виткам спирали, получило название *циклотронного резонанса.*

Вследствие того, что поверхность Ферми электронов проводимости металла имеет сложную форму, отличную от простого эллипсоида, частота обращения электронов $\omega_B(k_z)$ существенно зависит от проекции k_z волнового вектора на направление поля $\boldsymbol{B}$, т. е. от положения плоскости сечения изоэнергетической поверхности.

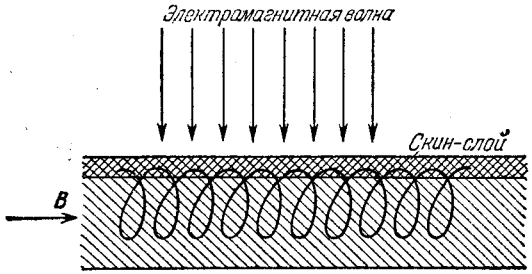


Рис. 34. Циклотронный резонанс в металлической пластинке.

Заметный резонанс (сильное поглощение радиоволн) наступает на тех частотах, которыми обладают наибольшее число электронов. Это будут частоты, соответствующие максимуму или минимуму функции $\omega_B(k_z)$ (и, следовательно, $m_B^*(k_z)$), так как именно в области этих частот период обращения электронов изменяется наиболее медленно при изменении положения сечения.

Обычно частота ω используемых радиоволн имеет фиксированное значение, а напряженность магнитного поля B меняется. Резонанс наступает при условии

$$\omega = \frac{neB}{c\,|m_B^*|}, \tag{28.1}$$

где m_B^* — циклотронная масса, соответствующая максимуму (или минимуму) функции $m_B^*(k_z)$; n — целое число, принимающее значения 1, 2, ... В связи с этим при циклотронном резонансе в металлах наблюдается в поглощении радиоволны несколько пиков (относящихся к разным n), а не один, как при обычном резонансе.

Циклотронный резонанс наблюдается только в том случае, когда диаметр орбиты электронов меньше толщины пластинки. Если это условие нарушается, то электроны, отражаясь от поверхностей кристалла, выпадают из синхронного процесса. При уменьшении напряженности магнитного поля диаметр орбиты электрона возрастает и, когда он сделается равным толщине пластинки, резонанс исчезает. Определив магнитное поле, при кото-

ром исчезает резонанс, можно вычислить размеры соответствующего сечения поверхности Ферми. Проведя такие измерения для монокристаллических пластинок, различным образом ориентированных относительно кристаллографических осей, можно получить информацию о всей поверхности Ферми.

Размерный эффект при циклотронном резонансе был предсказан Канером [64]. Первое экспериментальное обнаружение этого эффекта было сделано Хайкиным [65] на пластинках олова.

При описании циклотронного резонанса мы исходили из классических представлений. Квантование движения электрона в кристалле, находящемся во внешнем магнитном поле, приводит к возможности появления резонанса на дискретном множестве частот Ω_n при выполнении условия $\omega\tau > \epsilon_F/\hbar\omega$, где $\omega \sim \Omega_n$, τ — время свободного пробега электрона. Теория этого явления, названного *квантовым циклотронным резонансом*, была развита Лифшицем [66].

§ 29. Квантование движения электрона в зоне проводимости при наличии магнитного поля

В § 26 было показано, что энергия свободного движения электрона в плоскости, перпендикулярной магнитному полю, квантуется подобно энергии гармонического осциллятора с ларморовской частотой $\omega_B = eB/mc$. При некоторых условиях такое квантование должно наблюдаться и для электронов проводимости, имеющих энергию, близкую к энергии Ферми, в кристалле, находящемся в сильном однородном постоянном магнитном поле.

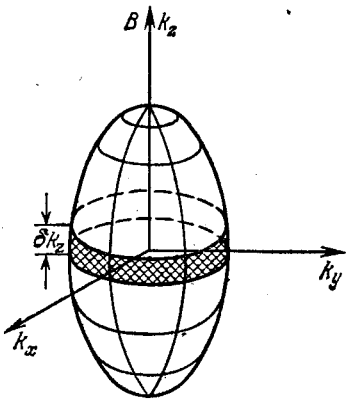


Рис. 35. Траектория движения электрона в $\boldsymbol{k}$-пространстве.

Для проявления квантового характера движения электронов в кристаллах необходимо, чтобы траектории, образованные пересечением поверхности Ферми плоскостью, перпендикулярной полю, были замкнутыми, время обращения электронов по этим траекториям было значительно больше времени релаксации и, наконец, дискретность квантовых уровней должна превышать энергию среднего теплового движения. Последние два условия выполняются в очень чистых монокристаллах при низких температурах в сильных магнитных полях (см. ниже).

Определим энергию и волновые функции квантового движения электрона в простейшем случае, когда поверхность Ферми является эллипсоидом вращения, определенным поперечной m_t^* и

продольной m_l^* эффективными массами, а магнитное поле направлено вдоль оси симметрии эллипсоида, совпадающей с осью z координатной системы (рис. 35). Тогда поле можно описать векторным потенциалом $\boldsymbol{A}$, имеющим только одну, отличную от нуля, компоненту $A_y = xB$. Гамильтониан электрона проводимости в этом поле имеет вид

$$H = \frac{1}{2m_t^*}\left(\hat{p}_x^2 + \left(\hat{p}_y + \frac{e}{c}xB\right)^2\right] + \frac{\hat{p}_z^2}{2m_l^*}. \qquad (29.1)$$

Для движения, перпендикулярного полю, циклотронная частота согласно (27.16) определяется массой m_t,

$$\omega_B = \frac{eB}{cm_t^*}. \qquad (29.1a)$$

С помощью (29.1) и (29.1a) находим гайзенберговские уравнения для операторов

$$\dot{x} = \hat{p}_x/m_l^*, \quad \dot{z} = \hat{p}_z/m_l^*, \quad \dot{y} = (\hat{p}_y + m_l^*\omega_B x)/m_l^*, \qquad (29.2)$$

$$\dot{\hat{p}}_y = \dot{\hat{p}}_z = 0, \quad \dot{\hat{p}}_x = -(\hat{p}_y + m_l^*\omega_B x)\,\omega_B. \qquad (29.3)$$

Из (29.3) следует, что проекции импульсов $\hat{p}_y$ и $\hat{p}_z$ являются интегралами движения, поэтому в стационарных состояниях

$$p_y = \hbar k_y, \quad p_z = \hbar k_z. \qquad (29.4)$$

Дифференцируя по времени уравнение (29.2) и учитывая (29.3) и (29.4), получим

$$\ddot{x} + \omega_B^2 (x - x_{k_y}) = 0, \qquad (29.5)$$

где

$$x_{k_y} \equiv -\hbar k_y/m_l^*\omega_B. \qquad (29.6)$$

Уравнение (29.5) совпадает с уравнением гармонического осциллятора, совершающего колебания около равновесного положения (29.6), зависящего от проекции волнового вектора k_y. Следовательно, энергия движения электрона в плоскости k_x, k_y определяется циклической частотой ω_B и квантовым числом ν, пробегающим целочисленные значения

$$E_\nu = \hbar\omega_B(\nu + 1/2), \qquad \nu = 0,\ 1,\ \ldots \qquad (29.7)$$

Формула (29.7) напоминает эквидистантные уровни (26.18) свободного электрона в постоянном магнитном поле только по форме. В связи с тем, что циклическая частота ω_B электрона проводимости в общем случае зависит от ϵ и k_z, уровни энергии (29.7) не являются эквидистантными.

Движение вдоль открытых траекторий не квантуется в квазиклассическом приближении. Зильберман [67] показал, что при более

строгом рассмотрении в случае, когда траектория движения электрона в $\boldsymbol{k}$-пространстве в плоскости, перпендикулярной магнитному полю $\boldsymbol{B}$, является открытой и периодической (например, в металлах с поверхностью Ферми типа гофрированного цилиндра), в сплошном энергетическом спектре появляются эквидистантные или квазиэквидистантные разрывы с шириной порядка ε^4, где $\varepsilon = a/\sqrt{\hbar c/eB}$, a — постоянная решетки. При $B \approx 10^4$ э значение $\varepsilon \approx 10^{-2}$.

Каждому уровню E_ν соответствует осцилляторная волновая функция

$$\varphi_{\nu, k_y}(x - x_{k_y}), \tag{29.8}$$

зависящая через (29.6) также от квантового числа k_y (вырождение). Кратность вырождения определяется числом возможных значений k_y, при которых равновесное положение x_{k_y} находится внутри металла. Если образец металла имеет форму параллелепипеда со сторонами L_x, L_y, L_z, то возможные значения x_{k_y} должны лежать в интервале

$$0 \leqslant x_{k_y} \leqslant L_x.$$

Следовательно, возможные значения k_y согласно (29.6) должны лежать в интервале

$$0 \leqslant k_y \leqslant L_x m_t^* \omega_B/\hbar.$$

Поскольку шаг дискретности k_y равен $2\pi/L_y$, то число возможных значений k_y, а, следовательно, и кратность вырождения уровня (29.7), равно

$$N(\nu,\ k_y) = \frac{L_x L_y m_t^* \omega_B}{2\pi\hbar} = \frac{L_x L_y eB}{2\pi c\hbar}. \tag{29.9}$$

Вырождение (29.9) является следствием предположения об однородности металла и магнитного поля, согласно которому эквивалентны все точки x_{k_y}, вокруг которых вращается электрон. В неоднородном кристалле такое вырождение частично или полностью снимается. Частично оно снимается даже периодической структурой кристалла [67]. Это проявляется в небольшом размытии уровней (29.7).

Кратность вырождения равна числу возможных состояний k_x, k_y без магнитного поля, заключенных между двумя квантовыми орбитами плоскости k_x, k_y. Действительно, при переходе между изоэнергетическими поверхностями с энергиями E и $E + \Delta E$ площадь их сечений плоскостью, перпендикулярной $\boldsymbol{B}$, изменяется согласно (27.10) на величину

$$\Delta S = 2\pi m_B^* \Delta E/\hbar^2. \tag{29.10}$$

При квантовании $\Delta E = \hbar\omega_B = \hbar eB/cm_B^*$, поэтому, разделив ΔS

на площадь $(2\pi)^2/L_xL_y$, приходящуюся на одно состояние в свободном $\boldsymbol{k}$-пространстве, получим (29.9).

Итак, стационарные состояния электрона проводимости в постоянном магнитном поле напряженности $\boldsymbol{B}$ определяются энергией

$$E_{\nu,\, k_z} = \hbar\omega_B(\nu + 1/2) + \frac{\hbar^2 k_z}{2m_l^*}, \tag{29.11}$$

которой соответствуют волновые функции

$$\psi_{\nu,\, k_z,\, k_y}(x,\ y,\ z) = \varphi_\nu\left(x - x_{k_y}\right) e^{ik_z z} e^{ik_y y}. \tag{29.12}$$

Если k_z задано в интервале k_z, $k_z + dk_z$, то общее число возможных состояний (29.12) в единице объема кристалла определяется выражением

$$N(\nu,\ k_y,\ k_z)\, dk_z = B\rho\, dk_z, \tag{29.13}$$

где

$$\rho = \frac{e}{4\pi^2 c\hbar} \tag{29.14}$$

— плотность числа состояний.

Из (29.10) и (29.7) следует, что площадь квантовой орбиты с квантовым числом ν в плоскости k_x, k_y квантуется и равна

$$S_k(\nu) = 2\pi eB(\nu + 1/2)/\hbar c.$$

С учетом масштабного преобразования $\left(\frac{c\hbar}{eB}\right)^2$ (см. § 26) находим площадь квантованных орбит в реальном пространстве

$$S_{xy}(\nu) = c2\pi\hbar(\nu + 1/2)/eB. \tag{29.15}$$

Из (29.15) следует, что магнитный поток Φ, проходящий через квантованную орбиту, определяется равенством

$$\Phi \equiv BS_{xy}(\nu) = \varphi_0(\nu + 1/2),$$

где

$$\varphi_0 \equiv 2\pi\hbar c/e$$

— универсальная единица магнитного потока в кристалле. Она зависит только от мировых постоянных c, e, $\hbar$ и равна $4{,}1 \cdot 10^{-7}$ э·см^2.

§ 30. Эффект де Гааза — ван Альвена

Как уже отмечалось выше, квантование движения электрона проводимости в магнитном поле проявляется только при условиях: 1) период обращения электрона по замкнутой орбите значительно больше времени релаксации; 2) циклотронная энергия значи-

тельно превышает среднюю энергию теплового движения и значительно меньше энергии Ферми. При этих условиях в металлах наблюдается специфическая осцилляционная зависимость от магнитного поля магнитного момента (*эффект де Гааза—ван Альвена*) и некоторых других характеристик металла, которая отсутствует в диэлектриках и полупроводниках. Основные характеристики осцилляций существенно связаны с особенностями поверхности Ферми. Поэтому их изучение является мощным средством изучения формы поверхности Ферми и распределения скоростей электронов на ее поверхности.

Используя результаты предыдущего параграфа, можно легко получить качественное объяснение эффекта де Гааза — ван Альвена. Пусть кристалл находится при абсолютном нуле, когда все состояния ниже поверхности Ферми заняты электронами, а выше — свободны.

Плотность электронов с эффективной массой m^* и энергией ϵ в единице объема кристалла в магнитном поле $\boldsymbol{B}$ согласно (29.11) можно записать в виде

$$N(\epsilon) = \rho B \sum_{\nu=0}^{\nu_0} \int \delta\left(\epsilon - E_{\nu, k_z}\right) dk_z, \tag{30.1}$$

где $\nu_0 \gg 1$. Если поверхность Ферми является эллипсоидом вращения, а магнитное поле направлено вдоль оси симметрии, то

$$E_{\nu, k_z} = \hbar\omega_B(\nu + 1/2) + \hbar^2 k_z^2/2m_l^*, \tag{30.2}$$

$$\omega_B = eB/cm_t^*. \tag{30.2а}$$

Вычисляя интеграл *) (30.1), содержащий дельта-функцию, находим

$$N(\epsilon) = \rho B \sqrt{2m_l^*/\hbar^2} \sum_{\nu=0}^{\nu_0} \sqrt{\epsilon - \hbar\omega_B(\nu + 1/2)}. \tag{30.3}$$

Здесь ν_0 — максимальное целое число, при котором подкоренное выражение положительно.

Пусть

$$\epsilon = \hbar\omega_B(\nu_0 + 1/2 + \xi), \qquad \xi < 1, \tag{30.4}$$

тогда выражение (30.3) можно преобразовать к виду

$$N(\epsilon) = \rho B \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^3\omega_B}} \left(\frac{1}{\sqrt{\xi}} + \sum_{\nu=0}^{\nu_0 - 1} \frac{1}{\sqrt{\nu_0 - \nu + \xi}} \right). \tag{30.5}$$

*) При вычислении интеграла использовано равенство $\delta[\varphi(x)] = \sum_l \frac{\delta(x - x_l)}{\left|\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right|_{x=x_l}}$, где x_l — корни уравнения $\varphi(x) = 0$.

Учитывая, что $\nu_0 \gg 1$, можно заменить в (30.5) сумму интегралом

$$\sum_{\nu=0}^{\nu_0-1} \frac{1}{\sqrt{\nu_0-\nu+\xi}} \approx \int \frac{d\nu}{\sqrt{\nu_0-\nu+\xi}} = 2\sqrt{\nu_0+\xi}.$$

Затем, подставив это значение в (30.5) и используя равенство (30.4), находим окончательное выражение для квантовой плотности электронов с энергией ϵ

$$N(\epsilon) = N_0(\epsilon)\left[1 + \frac{1}{2\sqrt{\nu_0(\zeta(\epsilon)-1/2)}}\right], \tag{30.6}$$

где

$$\zeta(\epsilon) \equiv \frac{\epsilon}{\hbar\omega_B} - \nu_0, \tag{30.6а}$$

$$N_0(\epsilon) \equiv \frac{2\rho B}{\hbar^2\omega_B}\sqrt{m_l^*(2\epsilon-\hbar\omega_B)} \approx \frac{2\rho B}{\hbar^2\omega_B}\sqrt{2m_l^*\epsilon}. \tag{30.6б}$$

Из выражения (30.6) следует, что относительное отклонение от плавного изменения плотности электронов при изменении магнитного поля B или энергии ϵ определяется величиной

$$\frac{N(\epsilon)-N_0(\epsilon)}{N_0(\epsilon)} = \frac{1}{2}\sqrt{\nu_0[\zeta(\epsilon)-1/2]}. \tag{30.7}$$

Таким образом, относительное отклонение плотности электронов скачкообразно изменяется от очень малых значений $\left[2\sqrt{\nu_0^3\hbar\omega_B}\right]^{-1} \approx \approx 0$ при $\epsilon \neq (\nu_0+1/2)\hbar\omega_B$ до бесконечных значений, когда выполняется равенство

$$(\nu_0+1/2)\hbar\omega_B = \epsilon. \tag{30.8}$$

Период таких «осцилляций» при изменении магнитного поля ΔB определяется из условия

$$(\nu_0+1/2)\omega_B = (\nu_0-1/2)\omega_{B+\Delta B},$$

из которого при учете (30.2а) следует

$$\Delta B = \frac{B}{\nu_0+1/2} \approx \frac{B}{\nu_0}. \tag{30.9}$$

Обращение в бесконечность амплитуды осцилляций плотности электронов, определяемое выражением (30.7) при условии (30.8), обусловлено неучетом теплового движения и конечной длины пробега электронов в кристалле. При учете конечной температуры кристалла и времени свободного пробега τ функция $\zeta(\epsilon)-1/2$, входящая в (30.7), заменяется выражением, минимальное значение которого при условии (30.8) равно не нулю, а

$$(kT+\hbar/\tau)/\hbar\omega_B.$$

В связи с этим максимальное значение амплитуд квантовых осцилляций плотности электронов принимает значение

$$\left[\frac{N(\epsilon)-N_0(\epsilon)}{N_0(\epsilon)}\right]_{\max}\approx\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\hbar\omega_B}{\nu_0(kT+\hbar/\tau)}}\approx\frac{\hbar\omega_B}{2\sqrt{\epsilon(kT+\hbar/\tau)}}. \quad (30.10)$$

Рассмотрим, как изменяется энергия при переходе напряженности магнитного поля B через критические значения. Пусть энергия уровня $\nu_0 (\gg 1)$ совпадает с энергией Ферми в поле B_0. Согласно (29.13) в единице объема кристалла число заполненных электронами состояний, приходящихся на интервал значений δk_z, при $k_z=0$ определяется выражением

$$n_0=(\nu_0+1)\rho B_0\delta k_z. \quad (30.11)$$

Через n_0 можно выразить и энергию таких электронов. В самом деле,

$$\epsilon(B_0)=\hbar\sum_{\nu=0}^{\nu_0}(\nu+1/2)\omega_{B_0}\rho B_0\delta k_z=An_0^2, \quad (30.12)$$

где

$$A=e\hbar/(2\rho m_i^* c\delta k_z). \quad (30.12а)$$

Если при увеличении напряженности магнитного поля B оно проходит через значение B_0, то электроны с квантовым числом ν_0 скачком переходят в другие состояния на поверхность Ферми с $k_z\neq 0$. Поэтому со значением $k_z=0$ останутся занятыми только состояния $\nu\leqslant\nu_0-1$. Их число в слое δk_z равно

$$n=\nu_0\rho B\delta k_z. \quad (30.13)$$

Эти электроны имеют энергию An^2. $n-n_0$ электронов, ушедших с уровня ν_0, имеют энергию Ферми ϵ_F. Следовательно, энергия электронов в единице объема кристалла в слое dk_z в магнитном поле B равна

$$\epsilon(B)=An^2+(n-n_0)\epsilon_F.$$

Используя неравенство $\nu_0\gg 1$, можно выразить энергию Ферми через A и n_0. В самом деле,

$$\epsilon_F=\hbar\omega_{B_0}(\nu_0+1/2)\approx\hbar\omega_{B_0}(\nu_0+1)=2An_0.$$

Следовательно,

$$\epsilon(B)=A[n^2-2(n-n_0)n_0].$$

Итак, при изменении магнитного поля $\Delta B=B-B_0$ энергия электронов в слое δk_z при значении $k_z=0$ изменяется на величину

$$\epsilon(B)-\epsilon(B_0)=e\hbar(n-n_0)^2/(2\rho m_i^* c\delta k_z). \quad (30.14)$$

Согласно (30.11) и (30.13) при возрастании магнитного поля от значения B_0 к значению B изменение числа занятых электронами состояний в слое δk_z определяется равенством

$$n - n_0 = \rho [\nu_0 B - (\nu_0 + 1) B_0] \delta k_z, \quad B > B_0.$$

Следовательно, разность $n - n_0$ изменяется «пилообразно» (рис. 36). Равная нулю при точном равенстве $B = B_0$, она скачком изменяется до значения $-\rho B_0 \delta k_z$ при очень малом превышении B над B_0. Затем линейно возрастает с полем до нулевого значения при приближении B к $B_0(1 + 1/\nu_0)$, а затем снова обрывается до отрицательных значений при малом превышении B над $B_0(1 + 1/\nu_0)$, так как при этом освободятся уровни $\nu_0 - 1$ и останутся заполненными уровни с квантовыми числами, меньшими или равными $\nu_0 - 2$. Поскольку энергия (30.14) зависит от напряженности магнитного поля, то можно определить намагниченность единицы объема кристалла δM, обусловленную слоем δk_z при $k_z = 0$, используя соотношение

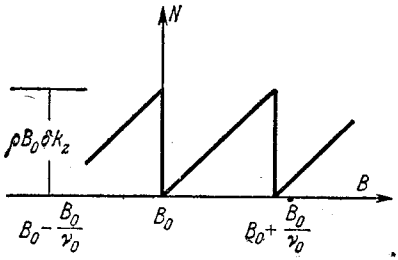


Рис. 36. Изменение числа заполненных квантовых состояний в слое $k_z = 0$ толщины δk_z.

$$\delta M (k_z = 0) = -\frac{\partial E (k_z = 0)}{\partial B}.$$

Тогда, учитывая равенство $\nu_0 = \frac{\epsilon_F}{\hbar\omega_B} = cm_t^* \epsilon_F/(e\hbar B)$ и (30.13), получаем

$$\delta M (k_z = 0) = -(n - n_0)\, \epsilon_F / B.$$

Вклад в намагниченность от других слоев с $k_z \neq 0$ можно записать в виде

$$\delta M (k_z) = -\epsilon_F (n - n_0)/B, \qquad (30.15)$$

где

$$\epsilon (k_z) \equiv \epsilon_F - \hbar^2 k_z^2 / 2m_t^*.$$

Поскольку при изменении напряженности магнитного поля разность $n - n_0$ изменяется пилообразно с периодом $\Delta B \approx B_0/\nu_0$ и амплитудой $\rho B \delta k_z$, то $\delta M (k_z)$ является также периодической функцией $1/B$ с периодом $e\hbar/(m_t^* c \epsilon (k_z))$ и амплитудой $e\epsilon (k_z)\, \delta k_z/(4\pi^2 \hbar c)$. Таким образом, выражение (30.15) можно представить в виде

$$\delta M (k_z) = -\frac{e\epsilon (k_z)\, \delta k_z}{8\pi^3 \hbar c} \varphi,$$

где φ — переменная, изменяющаяся в пределах $-\pi < \varphi < \pi$. Следовательно, намагниченность $\delta M(k_z)$ можно разложить в ряд Фурье

$$\delta M(k_z) = \sum_{\mu=1}^{\infty} a_\mu \delta k_z \sin(\mu\varphi)$$

при значениях

$$a_\mu = -e\epsilon(k_z)/(4\pi^3\hbar c\mu).$$

Для вычисления полной намагниченности надо сложить вклады от всех сечений. Тогда

$$M = -\frac{e}{4\pi^3\hbar c}\sum_{\mu}\frac{1}{\mu}\int \epsilon(k_z)\sin\frac{2\pi m_t^*\mu c\epsilon(k_z)}{e\hbar B}\,dk_z.$$

Поскольку $m_t^* c\epsilon_F/e\hbar B \gg 1$, подынтегральное выражение быстро осциллирует. Поэтому основной вклад дают только значения, близкие $k_z = 0$. В этом приближении можно написать

$$M = \gamma\sqrt{B}, \tag{30.16}$$

где

$$\gamma \equiv -\frac{1}{4}\left(\frac{c}{\pi^2\hbar c}\right)^{3/2}\epsilon_F\sum_{\mu=1}^{\infty}\mu^{-3/2}\sin\left(\frac{2\pi m_t^*\mu c\epsilon_F}{e\hbar B}-\frac{\pi}{4}\right). \tag{30.16а}$$

Из (30.16) следует, что магнитная восприимчивость

$$\varkappa = \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{\gamma}{2\sqrt{B}}$$

при малых магнитных полях может принимать значение порядка единицы и больше. Большие значения магнитной восприимчивости могут приводить к расслоению металла на магнитные домены, т. е. перемежающиеся магнитные фазы с различными значениями магнитной индукции [68, 69].

Теоретическое значение вектора намагниченности при отличных от нуля температурах и произвольном энергетическом спектре электронов было найдено в работе Лифшица и Косевича [70]. При повышении температуры амплитуда осцилляций уменьшается, так как каждое слагаемое в сумме (30.16а) будет содержать множитель

$$\exp(-2\pi^2\Theta c m_t^*\mu/(e\hbar B)).$$

Учет рассеяния электронов при столкновении с примесями и другими неоднородностями решетки приводит к дальнейшему уменьшению амплитуды осцилляций. Если среднее время столкновений τ, то в сумме (30.16а) появляется дополнительный экспоненциальный множитель [71]

$$\exp(-2\pi c m_t^*/(e\tau B)).$$

Немонотонная (осцилляционная) зависимость от магнитного поля, обусловленная квантованием энергии электронов, наблюдается и для других физических характеристик металла, например, при измерении сопротивления металлов — эффект Шубникова — де Гааза (см. § 32).

Изучение таких осцилляционных эффектов позволяет определить экстремальные площади сечений поверхности Ферми плоскостями, перпендикулярными полю. Исследуя зависимость периода осцилляций от направления магнитного поля, можно восстановить форму поверхности Ферми электронов проводимости [72, 73]. Таким образом была определена поверхность Ферми у алюминия [74], цинка и свинца [75] и в ряде других металлов.

Экспериментальное изучение эффекта де Гааза — ван Альвена потребовало применения импульсных методов для получения больших полей. Вследствие скин-эффекта магнитное поле в проводнике оказывается неоднородным. Квантование энергии электрона в таких условиях рассматривалось в работе [76].

30.1. Магнитный пробой. Рассмотренный в предыдущем параграфе эффект де Гааза — ван Альвена определяется квантованием электронных орбит в плоскости $\boldsymbol{k}$-пространства, перпендикулярной магнитному полю. При квазиклассическом рассмотрении эффект квантования проявляется в том, что электрон движется не по всем классическим траекториям, а только по тем, которым соответствует энергия поперечного движения $(v+1/2)\hbar\omega_B$.

В некоторых металлах дозволенные классические траектории в отдельных местах k-пространства подходят столь близко друг к другу, что в сильных магнитных полях происходит перескок электронов с одной орбиты на другую. Это явление впервые рассмотрено Коэном и Фаликовым [77] и Блаунтом [78] для предельно слабых и предельно сильных магнитных полей и Слуцкиным [79] и Рейтцем [80] в магнитных полях произвольной величины. Явление перескока электрона с одной квантовой орбиты на другую получило название *магнитного пробоя*. Магнитный пробой возможен при выполнении неравенства $\Delta^2 \ll \epsilon_F \hbar\omega_B$, где Δ — энергетическая щель между орбитами. Как показано в работах [78] и [80], вероятность перехода между орбитами пропорциональна $\exp(-\Delta^2/\hbar\omega_B\epsilon_F)$.

Небольшие энергетические щели между классическими орбитами возникают в результате снятия спинового или случайного вырождения слабым спин-орбитальным взаимодействием.

Для иллюстрации явления магнитного пробоя рассмотрим, следуя работе [78], простейший пример электрона, помещенного в слабое одномерное периодическое поле $W_0\cos(qx)$ и однородное магнитное поле $\boldsymbol{B}$, направленное вдоль оси z. Если векторный потенциал выбрать в виде $A=(0,\ xB,\ 0)$, то гамильтониан

системы примет вид

$$H=\frac{1}{2m}\left(\hat{p}_x+\frac{e}{c}B\right)^2+W_0\cos(qx)+\frac{1}{2m}(\hat{p}_y^2+\hat{p}_z^2), \qquad (30.16)$$

где $q<k_F$ — волновой вектор, соответствующий энергии Ферми. В малых магнитных полях можно в первом приближении пренебречь B. Тогда при малом W_0 и при $|k_x|_{\max}<\frac{1}{2}q$ сечение сферической изоэнергетической поверхности плоскостью $k_z=0$ будет близко к круговому. При $|k_x|_{\max}>\frac{1}{2}q$ влияние W_0 прежде всего скажется в тех точках поверхности k_x, k_y, где $|k_x|=\frac{1}{2}q$ (см. 20.2). В этих точках происходит разрыв ($\sim 2W_0$) энергетических зон. Таким образом, в слабом магнитном поле структура классических орбит в $\boldsymbol{k}$-пространстве должна иметь вид, указанный на рис. 37, *а*. Круговая орбита в центре и открытые орбиты, отмеченные цифрой *1*, относятся к орбитам, расположенным в первой энергетической зоне; орбиты, отмеченные цифрой *2*, относятся ко второй энергетической зоне. В сильном магнитном поле возможен перескок электронов с орбит типа *1* на орбиты типа *2* с образованием новых круговых движений большого диаметра, указанных на рис. 37, *б* сплошной и пунктирными линиями.

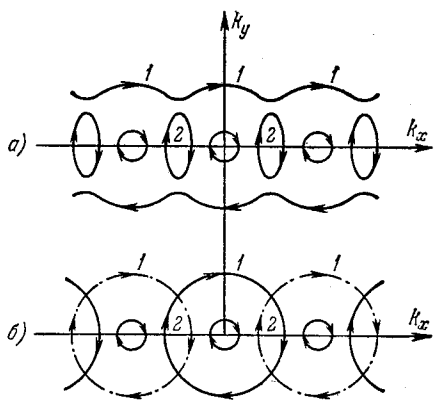


Рис. 37. Движение электронов в слабом (*а*) и сильном (при магнитном пробое) (*б*) магнитных полях.

Таким образом, при значительном усилении магнитного поля вследствие магнитного пробоя возможно появление в эффекте де Гааза — ван Альвена новых периодов и исчезновение старых. Например, для рассмотренной выше модели при магнитном пробое исчезают периоды, соответствующие орбитам *2*, и появляются периоды, соответствующие большим кругам, с диаметром, превышающим в $\boldsymbol{k}$-пространстве линейные размеры зоны Бриллюэна в направлении k_x.

Магнитный пробой наблюдался впервые [81] при исследовании эффекта де Гааза — ван Альвена в монокристаллах магния. Вследствие малой щели между второй и третьей энергетическими зонами в больших магнитных полях, параллельных оси *c* гексагональной плотноупакованной решетки, происходят переходы

между зонами с образованием замкнутых орбит с площадью, значительно превышающей сечение зоны Бриллюэна.

30.2. Превращение полуметалла в полупроводник и полупроводника в полуметалл в сильном магнитном поле. В предыдущих параграфах рассматривалось влияние магнитного поля на одноэлектронные состояния электронов проводимости в металлах. При этом предполагалось, что ширина энергетической щели ($\epsilon_g = E_e^{(0)} - E_h^{(0)} > 0$) между дном зоны проводимости $E_e^{(0)}$ и потолком валентной зоны $E_h^{(0)}$ и энергия Ферми ϵ_F практически не изменяются в магнитном поле. Это предположение оправдывается тем, что энергия взаимодействия магнитного момента с полем B (порядка 10^{-8} *эв* на эрстед) значительно меньше энергии Ферми ϵ_F и ϵ_g, т. е.

$$\frac{e\hbar B}{2mc} \ll \epsilon_g,\ \epsilon_F. \tag{30.17}$$

Неравенство (30.17) могло бы нарушиться в нормальных металлах только в практически недостижимых сверхмощных магнитных полях ($10^8 - 10^9$ *э*). Иное дело полуметаллы. Как было указано в § 22, в полуметаллах даже при абсолютном нуле имеется слабое перекрытие зоны проводимости и валентной зоны ($\epsilon_g = E_e^{(0)} - E_h^{(0)} < 0$). Вследствие этого часть электронов валентной зоны переходит в зону проводимости уже при абсолютном нуле температуры. Образующиеся дырки в валентной зоне и электроны в зоне проводимости обеспечивают металлические свойства таких кристаллов.

Вследствие взаимодействия магнитного момента электрона с магнитным полем происходит перестройка энергетического спектра электронов. При некотором значении магнитного поля возможно исчезновение перекрытия зоны проводимости и валентной зоны и полуметалл превратится в диэлектрик. На принципиальную возможность превращения полуметалла в диэлектрик в очень сильных полях впервые указали Б. Давыдов и Померанчук [82].

Рассмотрим этот эффект на примере полуметалла, в котором при отсутствии магнитного поля электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне характеризуются простыми квадратичными законами дисперсии

$$E_e(\boldsymbol{k}) = E_e^{(0)} + \frac{\hbar^2 \boldsymbol{k}^2}{2m_e^*}, \quad E_h(\boldsymbol{k}) = E_h^{(0)} - \frac{\hbar^2 \boldsymbol{k}^2}{2m_h^*}, \tag{30.18}$$

где

$$\Delta_g = E_e^{(0)} - E_h^{(0)} < 0, \tag{30.19}$$

m_e^* и m_h^* — эффективные массы электронов и дырок, которые в этой модели совпадают с соответствующими циклотронными массами.

Каждый энергетический уровень (30.18) двукратно вырожден по спину. В магнитном поле, направленном вдоль оси z, это вырождение снимается и законы дисперсии (30.18) в соответствии с § 29 преобразуются к виду

$$E_e(\boldsymbol{k}) = E_e^{(0)} + (\nu + 1/2)\frac{e\hbar B}{cm_e^*} \pm \frac{e\hbar B}{2\mu c} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}, \tag{30.20}$$

$$E_h(\boldsymbol{k}) = E_h^{(0)} - (\nu + 1/2)\frac{e\hbar B}{cm_h^*} \pm \frac{e\hbar B}{2\mu c} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*}, \tag{30.21}$$

где μ — масса свободного электрона.

Из (30.20) и (30.21) следует, что дно зоны проводимости $E_e^{(0)}(B)$ и потолок валентной зоны $E_h^{(0)}(B)$ при наличии поля B определяются выражениями

$$E_e^{(0)}(B) = E_e^{(0)} + \frac{e\hbar B}{2c}\left[\frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{\mu}\right],$$

$$E_h^{(0)}(B) = E_h^{(0)} - \frac{e\hbar B}{2c}\left[\frac{1}{m_h^*} - \frac{1}{\mu}\right].$$

Следовательно, ширина щели между зонами

$$\Delta_g(B) \equiv E_e^{(0)}(B) - E_h^{(0)}(B) = \epsilon_g + \frac{e\hbar B}{2c}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} - \frac{2}{\mu}\right). \tag{30.22}$$

Учитывая, что в полуметаллах без магнитного поля $\epsilon_g < 0$, получаем условие превращения полупроводника в диэлектрик

$$|\epsilon_g| < \frac{e\hbar B}{2c}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} - \frac{2}{\mu}\right). \tag{30.23}$$

Это неравенство выполняется при достаточно большом поле B, если

$$\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} - \frac{2}{\mu} > 0. \tag{30.24}$$

Предыдущие формулы этого параграфа (30.17) — (30.22) сохраняют свою силу и в случае, когда образец в отсутствие магнитного поля является полупроводником, т. е. когда

$$\epsilon_g = E_e^{(0)} - E_h^{(0)} > 0.$$

Чтобы такой полупроводник в сильном магнитном поле превратился в металл, необходимо выполнение неравенства

$$\Delta_g(B) \equiv \epsilon_g + \frac{e\hbar B}{2c}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} - \frac{2}{\mu}\right) < 0. \tag{30.25}$$

Неравенство (30.25) может выполняться при достаточно сильных магнитных полях, если

$$\epsilon_g < \frac{e\hbar B}{2c}\left(\frac{2}{\mu} - \frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_h^*}\right). \tag{30.26}$$

Переход сплавов Bi — Sb при концентрациях сурьмы 8,8 — 15,8% из полупроводникового в металлическое состояние в сильных магнитных полях при температуре жидкого гелия наблюдался в работах [83, 84] при ориентации поля вдоль тригональной оси. В работе [85] показано, что в монокристаллах сурьмы с ростом магнитного поля при температуре жидкого гелия перекрывание зон уменьшается и при 350 *кэ* появляется энергетическая щель, превращающая сурьму в диэлектрик. С другой стороны, в монокристаллах висмута с ростом магнитного поля перекрывание зон увеличивается при всех возможных ориентациях поля. Поэтому переход чистого висмута в полупроводниковое состояние невозможен [86].

§ 31. Низкочастотные электромагнитные волны в металлах

В 1960 г. Константинов и Перель [87] показали, что в чистых щелочных металлах, помещенных в сильное магнитное поле, перпендикулярное их поверхности, при гелиевой температуре могут распространяться электромагнитные волны с круговой поляризацией. Эти волны получили название *геликонов*. В 1961 г. Бауэрс, Ледженди и Роуз [88] экспериментально обнаружили геликоны в натрии.

Распространение геликонов в металлах существенно зависит от топологии поверхности Ферми. Наиболее просто можно выяснить особенности их распространения в простых металлах со сферической поверхностью Ферми. Представителями таких металлов и являются щелочные металлы: Na, K, Rb.

В отсутствие магнитного поля тензор диэлектрической проницаемости щелочных металлов диагонален

$$\varepsilon_{xy}=\varepsilon_{yz}=\varepsilon_{zx}=0,\quad \varepsilon_{xx}=\varepsilon_{yy}=\varepsilon_{zz}=1-\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega+i/\tau)}, \qquad (31.1)$$

где $\omega_p^2=4\pi n_0 e^2/m^*$ — квадрат плазменной частоты; n_0, m^* — плотность и эффективная масса электронов; τ — среднее время между столкновениями электронов с фононами, дефектами решетки, примесями и между собой.

Продольные волны — *плазмоны* определяются уравнением

$$1-\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega+i/\tau)}=0,$$

из которого при условии $\omega\tau\gg 1$ следует, что в длинноволновом приближении плазмоны не обладают дисперсией: $\omega=\omega_p$.

Две поперечные волны удовлетворяют дисперсионному уравнению

$$\boldsymbol{k}^2=\frac{\omega^2}{c^2}\left(1-\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega+i/\tau)}\right). \qquad (31.2)$$

Из этого уравнения следует, что при $\omega\tau \gg 1$ и $\omega < \omega_p$ волновой вектор поперечной волны является чисто мнимым, поэтому такие волны полностью отражаются от металла.

Если металл помещен в постоянное магнитное поле H_0, то появляется новая важная характеристика движения электрона — *циклотронная частота*

$$\omega_c = eH_0/m^*c. \tag{31.3}$$

При выполнении неравенства

$$\omega_c\tau \gg 1, \tag{31.4}$$

электрон совершает много витков спирали вокруг магнитного поля до столкновения. Такое упорядоченное движение изменяет отклик металла на низкочастотное ($\omega < \omega_c$) электромагнитное возмущение.

Если ось z направлена вдоль магнитного поля, то компонента диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon_{zz}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)}$$

не зависит от этого поля. Диэлектрическая проницаемость относительно циркулярно поляризованной волны с волновым вектором, направленным вдоль магнитного поля, в длинноволновом приближении ($k \approx 0$) в области малых частот ($\omega \ll \omega_p$) принимает вид

$$\varepsilon_{\pm}(\omega) \equiv \varepsilon_{xx} + i\varepsilon_{xy} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega \mp \omega_c + i/\tau)}. \tag{31.5}$$

При условии $\omega \ll \omega_c$ это выражение можно упростить:

$$\varepsilon_{\pm}(\omega) \approx \frac{\omega_p^2}{\omega(\pm\omega_c - i/\tau)}. \tag{31.6}$$

В этом случае диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_+(\omega)$ положительна и определяет электромагнитные волны, распространяющиеся в кристалле. Внешняя циркулярно поляризованная электромагнитная волна частоты ω, распространяющаяся вдоль постоянного магнитного поля, направленного перпендикулярно поверхности кристалла, вызывает в нем согласно уравнениям Максвелла переменное поле

$$E(\omega) = E_x(\omega) + iE_y(\omega) = \int \frac{E_0 \exp[i(kz - \omega t)]\, dk}{k^2 - \omega^2\varepsilon_+(\omega, k)/c^2}. \tag{31.7}$$

Поведение этого поля в кристалле определяется сингулярностями диэлектрической проницаемости $\varepsilon_+(\omega)$. При фиксированной вещественной частоте ω полюсы подынтегрального выражения (31.7) в комплексной плоскости k, являющиеся нулями его знаменателя, определяются дисперсионным уравнением

$$k_l^2 = \omega^2\varepsilon_+(\omega, k_l)/c^2. \tag{31.8}$$

Каждое значение k_l дает вклад в поле (31.7) в виде нормальной волны

$$E_l(z,\ t) = a_l \exp[i(k_l z - \omega t)], \tag{31.9}$$

где a_l — вычеты в полюсе k_l. Если вещественная часть значительно превышает мнимую, то волна $E_l(z,\ t)$ распространяется в глубь кристалла на большое расстояние.

Согласно (31.6) в длинноволновом приближении и при условии $\omega \ll \omega_c$ диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_+(\omega,\ k)$ не зависит от k и уравнение (31.8) определяет единственное значение комплексного волнового вектора возбуждаемой в кристалле циркулярной волны — *геликона*

$$k_+^2 = \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon_+(\omega) = \frac{\omega\omega_p^2}{c^2(\omega_c - \omega - i/\tau)}.$$

Следовательно, при $\omega_c\tau \gg 1$ и $\omega \ll \omega_c$

$$\operatorname{Re} k_+ \approx \frac{\omega_p}{c}\sqrt{\frac{\omega}{\omega_c}}, \tag{31.10}$$

$$\operatorname{Im} k_+ \approx \frac{\omega_p}{2c\tau\omega_c}\sqrt{\frac{\omega}{\omega_c}} \ll \operatorname{Re} k_+. \tag{31.10а}$$

Фазовая скорость геликона

$$v_f = \frac{\omega}{\operatorname{Re} k_+} = \frac{c}{\omega_p}\sqrt{\omega\omega_c} = \sqrt{\frac{c\omega H_0}{4\pi n_0 e^2}} \tag{31.11}$$

не зависит от эффективной массы электрона. При частоте $\omega = 10^7 c^{-1}$ и $\omega_c = 10^{11} c^{-1}$ и обычном значении $\omega_p \approx 10^{16} c^{-1}$ фазовая скорость геликона

$$v_f = 10^4 - 10^5\ см/с \tag{31.12}$$

сравнима со скоростью звука в металле и значительно меньше скорости электронов $v_F = 10^8\ см/с$ на поверхности Ферми. Поскольку скорость звука не зависит от H_0, а фазовая скорость геликонов пропорциональна $\sqrt{H_0}$, то можно выбрать такое поле H_0, при котором эти скорости совпадают. В этом случае должно наблюдаться сильное резонансное взаимодействие геликонов и фононов. Теория такого взаимодействия рассматривалась Скобовым и Канером [89] и рядом других авторов.

Поле геликонов в основном магнитное, так как

$$|H_x/E_y| = c/v_f \approx 10^7 \gg 1.$$

Геликоны могут распространяться в металлах и легированных полупроводниках либо вдоль, либо под малым углом к направлению постоянного магнитного поля.

Частота геликонов может приближаться со стороны низких частот к циклотронной частоте. Выше рассматривались геликоны

при очень малых частотах ($\omega \ll \omega_c$). При приближении ω к ω_c надо учитывать зависимость диэлектрической проницаемости от волнового вектора $\boldsymbol{k}$. Наиболее просто такую зависимость можно получить следующим рассуждением. Допустим, что все электроны движутся в металле с некоторой скоростью $\boldsymbol{v}$, тогда эффективная частота волны, взаимодействующей с электронами, претерпевает доплеровский сдвиг на величину $\boldsymbol{kv}$ и диэлектрическая проницаемость (31.6) принимает вид

$$\varepsilon_+(\omega, \boldsymbol{k}) = -\frac{\omega_p^2}{\omega[\omega - \omega_c + \boldsymbol{kv} + i/\tau]}. \qquad (31.13)$$

Полученное выражение требует усреднения по скоростям электронов. Однако для качественного обсуждения можно использовать простое выражение (31.13). Для металлов скорость v порядка фермиевской скорости v_F.

При значениях $kv_F/\omega_c > 1$ диэлектрическая проницаемость (31.13) имеет сингулярность для некоторой группы электронов, для которых выполняются условия

$$\omega_c - \omega = kv_F \cos\Delta, \qquad (31.14)$$

где Δ — угол между волновым вектором и внешним постоянным полем. При выполнении условий (31.14) мнимая часть $\varepsilon_+(\omega, k)$ становится очень большой, что приводит к значительному затуханию геликонов. Такое затухание называют циклотронным.

При распространении электрона под углом к магнитному полю возникает качественно новый эффект — так называемое *магнитное затухание Ландау*, обусловленное электронами, движущимися в фазе с волной, т. е. при условии $k_z v_z = \omega$. В общем случае произвольного угла между $\boldsymbol{k}$ и $\boldsymbol{B}$ затухание геликонов рассматривалось Канером и Скобовым [90], которые при условиях $\omega_c \gg \frac{1}{\tau}$, kv_F получили значение

$$\frac{\operatorname{Im} k}{\operatorname{Re} k} = (2\omega_c\tau\,|\cos\Delta\,|)^{-1} + \frac{3\pi\, kv_F}{32\omega_c}\sin^2\Delta.$$

Второе слагаемое в этой формуле определяет магнитное затухание Ландау.

Если проводимость металла обусловлена носителями двух знаков: электронов с массой m_1^* и концентрацией n_1 и дырок с массой m_2^* и концентрацией n_2, то диэлектрическая проницаемость, характеризующая отклик кристалла на воздействие циркулярно поляризованной волны, распространяющейся вдоль постоянного магнитного поля H_0, определяется выражением

$$\varepsilon_+(\omega) \approx -\frac{1}{\omega}\left(\frac{\omega_{p_1}^2}{\omega - \omega_{c_1} + i/\tau_1} + \frac{\omega_{p_2}^2}{\omega + \omega_{c_2} + i/\tau_2}\right). \qquad (31.15)$$

При выполнении неравенств

$$\omega < \omega_{c_1} \text{ и } \omega_{c_2},\ \omega_{c_1}\tau_1 \gg 1,\ \omega_{c_2}\tau_2 \gg 1, \tag{31.16}$$

выражение (31.15) упрощается:

$$\varepsilon_+(\omega) \approx \frac{4\pi e^2 (n_2 - n_1)}{\omega H_0} + \frac{\omega + i/\tau}{\omega}\left(\frac{\omega_{p_1}^2}{\omega_{c_1}^2} + \frac{\omega_{p_2}^2}{\omega_{c_2}^2}\right). \tag{31.17}$$

В металлах с равными концентрациями электронов и дырок (вольфрам, висмут, сурьма) вклады в первое слагаемое (31.15) от носителей разного знака компенсируются, поэтому геликоны не возбуждаются. В кристалле распространяются низкочастотные волны другого типа с волновым вектором, определяемым равенством

$$k^2 = \frac{\omega(\omega + i/\tau)}{c^2}\left(\frac{\omega_{p_1}^2}{\omega_{c_1}^2} + \frac{\omega_{p_2}^2}{\omega_{c_2}^2}\right) \approx 4\pi n_0 \omega (\omega + i/\tau)\frac{m_1^* + m_2^*}{H_0}. \tag{31.18}$$

Такие волны называются *альвеновскими волнами*. При условии $\omega\tau \gg 1$ квадрат их групповой фазовой скорости определяется равенством

$$\left(\frac{\omega}{k}\right)^2 \approx \frac{H_0^2}{4\pi n_0 (m_1^* + m_2^*)}. \tag{31.19}$$

Условия возбуждения альвеновских волн $\omega\tau \gg 1$ значительно более жесткие, чем условия возбуждения геликонов $\omega_c\tau \gg 1$, так как $\omega \ll \omega_c$. Альвеновские волны наблюдались Вильямсом [91] в чистых образцах висмута.

В 1965 г. Уолш и Платцман [92] открыли в калии новый тип волн, распространяющихся поперек постоянного магнитного поля. Частоты этих волн близки значениям $\omega = n\omega_c$ ($n = 1, 2, \ldots$), поэтому их называют *циклотронными волнами* *). Циклотронные волны распространяются со скоростями, значительно превышающими скорость звука, и сравнимы со скоростями частиц. Поэтому, в отличие от геликонов, они слабо взаимодействуют с фононами.

В металлах второй группы (кадмий и др.) с гексагональной решеткой и равными концентрациями электронов и дырок геликоны не образуются. Однако в них возможно распространение вдоль постоянного магнитного поля, направленного вдоль гексагональной оси кристалла, особого типа циркулярно поляризованных низкочастотных электромагнитных волн, получивших название *доплеронов*.

*) Впервые циклотронные волны были предсказаны в теоретической работе Канера и Скобова [93].

Эти волны обусловлены доплер-сдвинутым циклотронным резонансом групп электронов, имеющих близкие значения скоростей на поверхности Ферми. Такая ситуация реализуется в кадмии и некоторых других металлах с анизотропными чечевицеподобными поверхностями Ферми и равными концентрациями электронов и дырок.

Закон дисперсии доплеронов отражает равенство циклотронной частоты и доплер сдвинутой частоты возбуждающей волны в системе координат, движущейся вместе с характерной группой электронов. Доплероны могут распространяться только в металлах, так как их существование обусловлено высокой плотностью электронов и их фермиевским вырождением. Они обнаруживаются только в некотором интервале значений постоянного магнитного поля

$$H_{\min} \leqslant H_0 \leqslant H_{\max}.$$

При этом возможны только доплероны с частотами

$$\omega < \beta H_0^3,$$

где β — величина, обратно пропорциональная плотности электронов, имеющих соответствующую скорость. Подробное исследование доплеронов в кадмии проведено в работе Фишера и др. [94].

§ 32. Гальваномагнитные эффекты в кристаллах

Рассмотрим поведение электронов проводимости в постоянном электрическом поле напряженности $\boldsymbol{E}$ и постоянном магнитном поле напряженности $\boldsymbol{B}$. Линейный макроскопический отклик кристалла на приложенное внешнее электрическое и магнитное поле характеризуется возникающим в кристалле током, обусловленным перемещением электронов и дырок. В общем случае плотность тока $\boldsymbol{J}$ определяется выражением

$$J_i = \sum_{j=1}^{3} \sigma_{ij}(\boldsymbol{B})\, E_j, \tag{32.1}$$

где $\sigma_{ij}(\boldsymbol{B})$ — *тензор проводимости* второго ранга, зависящий от величины и направления магнитного поля $\boldsymbol{B}$.

В экспериментальных исследованиях обычно измеряют электрическое поле, вызываемое током, проходящим в определенном направлении через монокристалл. В этом случае удобно обратить (32.1), тогда

$$E_i = \sum_{j=1}^{3} \rho_{ij}(\boldsymbol{B})\, J_j \tag{32.2}$$

и свойства кристалла будут характеризоваться *тензором удельного сопротивления* $\rho_{ij}(\boldsymbol{B})$.

Тензор удельного сопротивления является обратным тензору проводимости, поэтому если известны компоненты тензора проводимости σ_{ij}, то компоненты *тензора удельного сопротивления* определяются выражениями

$$\rho_{11}=\frac{1}{D}[\sigma_{22}\sigma_{33}-\sigma_{23}\sigma_{32}], \qquad \rho_{12}=\frac{1}{D}[\sigma_{33}\sigma_{12}-\sigma_{13}\sigma_{32}], \tag{32.3}$$

где

$$D=\begin{pmatrix}\sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13}\\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23}\\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33}\end{pmatrix} \tag{32.4}$$

— детерминант, составленный из компонент тензора проводимости. Остальные компоненты тензора сопротивления получаются из (32.3) при циклической перестановке индексов 1; 2; 3.

Сопротивление кристалла при наличии внешнего однородного постоянного магнитного поля называется *магнитосопротивлением*. При исследовании магнитосопротивления можно выделить два эффекта: а) непрерывное изменение сопротивления при изменении магнитного поля; б) осциллирующее изменение сопротивления. Первый эффект может быть объяснен на квазиклассическом языке как следствие спирального движения электронов в скрещенных электрическом и магнитном полях. Для объяснения второго эффекта надо привлекать представления о квантовании движения.

При исследовании первого эффекта были обнаружены следующие закономерности:

А) В слабых магнитных полях ($\tau\omega_B \ll 1$) электрон проходит малую долю своей замкнутой орбиты между столкновениями, характеризующимися релаксационным временем τ. В этом случае: а) сопротивление возрастает пропорционально квадрату напряженности магнитного поля; б) возникает электрическое поле — *поле Холла*, пропорциональное напряженности магнитного поля.

Б) В сильных магнитных полях ($\tau\omega_B \gg 1$) электроны могут совершать много замкнутых периодических движений между столкновениями. В этом случае сопротивление возрастает (в миллионы раз) при возрастании напряженности магнитного поля или, увеличиваясь (в сотни раз), достигает некоторого предельного значения. Обе зависимости могут наблюдаться даже в одном монокристалле для различных направлений.

32.1. Магнитосопротивление в малых и средних магнитных полях. Тензор проводимости характеризует линейный отклик кристалла, находящегося в магнитном поле, на приложенное внешнее электрическое поле. Усредненная по осцилляциям малой амплитуды (обусловленной квантованием) плавная зависимость тензора проводимости от магнитного поля может быть определена квазиклассической теорией.

Со стороны внешних однородных электрического $\boldsymbol{E}$ и магнитного $\boldsymbol{B}$ полей на электрон, движущийся в кристалле со скоростью $\boldsymbol{v}$, действует сила Лоренца

$$\boldsymbol{F} = -e\left\{\boldsymbol{E} + \frac{1}{c}[\boldsymbol{v}\ \boldsymbol{B}]\right\}. \tag{32.5}$$

Спиновое состояние электрона не оказывает влияния на движение электрона, так как взаимодействие магнитного момента с однородным магнитным полем не вносит вклад в (32.5).

Движение, обусловленное силой Лоренца, время от времени прерывается столкновениями. Среднее время между столкновениями τ определяется наличием химических и физических неоднородностей кристалла, взаимодействием (зависящим от температуры) с фононами и остаточным взаимодействием между квазичастицами — электронами, неучтенным в среднем поле кристалла. В малых и средних магнитных полях время между столкновениями τ (*время релаксации* или *время свободного пробега*) значительно меньше периода обращения электрона по замкнутым орбитам, т. е.

$$\tau\omega_B < 1,$$

поэтому роль процессов релаксации оказывается весьма существенной. В этом случае движение электронов и дырок следует описывать статистическими методами с помощью уравнения Больцмана. Уравнение Больцмана определяет функцию распределения электронов (дырок) в единице объема кристалла по всем возможным состояниям.

В стационарных условиях в однородном кристалле, находящемся в постоянных, однородных электрическом и магнитном полях, функция распределения $f(\boldsymbol{k})$ зависит только от волнового вектора $\boldsymbol{k}$ электрона. В *приближении времени релаксации* (τ-*приближение*) уравнение Больцмана для пространственно-однородной функции распределения $f(\boldsymbol{k})$ имеет вид

$$\frac{1}{\hbar} F \operatorname{grad}_{\boldsymbol{k}} f(\boldsymbol{k}) = -\frac{1}{\tau_{\boldsymbol{k}}}[f(\boldsymbol{k}) - f_0(\boldsymbol{k})], \tag{32.6}$$

где $f_0(\boldsymbol{k})$ — функция равновесного распределения.

Для электронов проводимости в металлах при низких температурах это функция распределения Ферми—Дирака (25:1)

$$f_0(\boldsymbol{k}) = \left[\exp\left(\frac{\epsilon(\boldsymbol{k}) - \epsilon_F}{\Theta}\right) + 1\right]^{-1}, \tag{32.7}$$

где ϵ_F — энергия Ферми; Θ — температура в энергетических единицах.

Для электронов проводимости и дырок в полупроводниках (§ 25)

$$f_0(\boldsymbol{k}) = N_e\left(\int_0^\infty e^{-\frac{\epsilon(\boldsymbol{k})}{\Theta}}\rho(\epsilon)\,d\epsilon\right)^{-1}\exp\left(-\frac{\epsilon(\boldsymbol{k})}{\Theta}\right), \tag{32.8}$$

где N_e — плотность числа электронов (дырок) в зоне проводимости (валентной зоне); $\epsilon(\boldsymbol{k})$ — энергия электронов (дырок), отсчитываемая от дна (потолка) зоны проводимости (валентной зоны).

Если функция распределения $f(\boldsymbol{k})$ известна, то плотность тока в кристалле определяется выражением

$$\boldsymbol{J} = -\frac{2e}{(2\pi)^3}\int \boldsymbol{v}_k f_1(\boldsymbol{k})\,d^3k, \tag{32.9}$$

где $\boldsymbol{v}_k$ — скорость электрона, множитель 2 учитывает два возможных спиновых состояния; $f_1 = f - f_0$. При написании (32.9) учтено, что $\int \boldsymbol{v}_k f_0(\boldsymbol{k})\,d^3k = 0$. Если учесть равенство

$$\frac{1}{\hbar}\operatorname{grad}_k f_0 = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial f_0}{\partial\epsilon(\boldsymbol{k})}\operatorname{grad}_k\epsilon(\boldsymbol{k}) = \boldsymbol{v}_k\frac{\partial f_0}{\partial\epsilon(\boldsymbol{k})},$$

то уравнение (32.6) преобразуется к виду

$$F\boldsymbol{v}_k\left(-\frac{\partial f_0}{\partial\epsilon(\boldsymbol{k})}\right) = \frac{1}{\tau}f_1 + \frac{1}{\hbar}F\operatorname{grad}_k f_1. \tag{32.10}$$

Нас интересует только линейный отклик кристалла на слабое внешнее электрическое поле, поэтому в силе F правой части уравнения (32.10) следует оставить только магнитное поле. Учитывая далее тождество $[\boldsymbol{v}_k\ \boldsymbol{B}]\,\boldsymbol{v}_k \equiv 0$, получим линеаризованное по внешнему электрическому полю уравнение Больцмана

$$(\boldsymbol{E}\boldsymbol{v}_k)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial\epsilon(\boldsymbol{k})}\right) = \frac{1}{c\hbar}[\boldsymbol{v}_k\ \boldsymbol{B}]\operatorname{grad}_k f_1 - \frac{1}{e\tau_k}f_1. \tag{32.11}$$

Вычислим вначале тензор проводимости кристалла без магнитного поля. При $\boldsymbol{B} = 0$ из (32.11) следует

$$f_1(\boldsymbol{k}) = -e\tau_k(\boldsymbol{E}\boldsymbol{v}_k)\left(-\frac{\partial f_0(\boldsymbol{k})}{\partial\epsilon(\boldsymbol{k})}\right). \tag{32.12}$$

Подставив (32.12) в (32.9), находим плотность тока

$$\boldsymbol{J} = \frac{2e^2}{(2\pi)^3}\int \boldsymbol{v}_k(\boldsymbol{E}\,\boldsymbol{v}_k)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial\epsilon(\boldsymbol{k})}\right)\tau_k\,d^3k. \tag{32.13}$$

Сравнивая это выражение с законом Ома

$$J_i = \sum_{j=1}^{3}\sigma_{ij}E_j, \text{ или } \boldsymbol{J} = \sigma\boldsymbol{E}, \tag{32.14}$$

получаем общее выражение для тензора проводимости кристалла

при отсутствии магнитного поля

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi^3} \int (\boldsymbol{v}_k \times \boldsymbol{v}_k)\, \tau_k \left(- \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon\,(k)} \right) d^3k, \qquad (32.15)$$

где $(\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{v})$ — симметричный тензор, образованный диадным произведением двух векторов и, следовательно, имеющий компоненты

$$(\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{v})_{xy} = v_x v_y, \ \ldots$$

В металлах при низких температурах $\left(- \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon(k)} \right) = \delta\,(\epsilon\,(k) - \epsilon_F)$. Поэтому, переходя в (32.15) к интегрированию по изоэнергетическим поверхностям и энергии, получим

$$\sigma_{\text{met}} = \frac{e^2}{4\hbar\pi^3} \oint \frac{(\boldsymbol{v}_k \times \boldsymbol{v}_k)}{|\,\boldsymbol{v}_k\,|}\, \tau_k\, dS. \qquad (32.16)$$

Интегрирование в (32.16) проводится по поверхности Ферми, поэтому тензор проводимости металла зависит только от свойств электронов на поверхности Ферми. Высокая проводимость металла обусловлена большой подвижностью электронов. В изотропном металле $\frac{(\boldsymbol{v}_k \times \boldsymbol{v}_k)_{xy}}{|\,\boldsymbol{v}_k\,|} = \frac{1}{3}\,|\,\boldsymbol{v}\,|\,\delta_{xy}$; поэтому тензор (32.16) вырождается в скаляр

$$\sigma_{\text{met}} = \frac{e^2}{12\pi^3\hbar} \oint |\,\boldsymbol{v}_k\,|\, \tau_k\, dS. \qquad (32.16\text{а})$$

В полупроводниках функция равновесного распределения определяется выражением (32.8), учитывая, что $\left(- \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) = \frac{f_0}{\Theta}$, с помощью (32.12) и (32.9) получим тензор проводимости полупроводника n-типа

$$\sigma_{\text{sc}} = \frac{e^2 N_e}{\Theta} \left(\int_0^\infty e^{-\epsilon/\Theta} \rho\,(\epsilon)\, d\epsilon \right)^{-1} \int e^{-\epsilon/\Theta}\, (\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{v})\, \tau\,(\epsilon)\, \rho\,(\epsilon)\, d\epsilon. \qquad (32.17)$$

Если выразить тензор проводимости через *тензор подвижности* u_e носителей тока и их плотность N_e с помощью выражения

$$\sigma_{\text{sc}} = eN_e u_e,$$

то *тензор подвижности* будет определяться формулой

$$u_e = \frac{e}{\Theta} \left\{ \int_0^\infty e^{-\epsilon/\Theta}\, \rho\,(\epsilon)\, d\epsilon \right\}^{-1} \int_0^\infty e^{-\epsilon/\Theta}\, (\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{v})\, \tau\,(\epsilon)\, \rho\,(\epsilon)\, d\epsilon. \qquad (32.18)$$

В изотропном полупроводнике $\epsilon = \frac{m^* v^2}{2}$ и тензор подвижности обращается в скаляр

$$u_e = \frac{2e}{3m^*\Theta} \left\{ \int_0^\infty e^{-\epsilon/\Theta}\, \rho\,(\epsilon)\, d\epsilon \right\}^{-1} \int \epsilon e^{-\epsilon/\Theta} \tau\,(\epsilon)\, \rho\,(\epsilon)\, d\epsilon. \qquad (32.18\text{а})$$

В изотропном кристалле $\rho(\epsilon) \sim \sqrt{\epsilon}$, поэтому если положить $\tau(\epsilon) = \bar{\tau}$, то, вычисляя (32.18а), получим

$$\sigma_{sc} = \frac{e^2 N_e \bar{\tau}}{m^*}, \quad \rho_{sc} = \frac{m^*}{e^2 N_e \bar{\tau}}. \tag{32.18б}$$

При наличии магнитного поля напряженности $\boldsymbol{B}$ решение уравнения (32.11) можно искать в виде

$$f_1 = -e\tau(\boldsymbol{v}_k \boldsymbol{A})\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right), \tag{32.19}$$

где $\boldsymbol{v}_k = \hbar \boldsymbol{k}/m^*$, $\boldsymbol{A}$ — подлежащий определению вектор. Учитывая равенство

$$\frac{1}{\hbar}\operatorname{grad}_k f_1 = -\frac{e\tau}{m^*}\boldsymbol{A}\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right), \tag{32.20}$$

из уравнения (32.11) находим уравнение

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{A} - \frac{e\tau}{m^* c}[\boldsymbol{B}\boldsymbol{A}], \tag{32.21}$$

из которого следует

$$\boldsymbol{A} = \gamma\left(\boldsymbol{E} + \frac{e\tau}{m^* c}[\boldsymbol{B}\boldsymbol{E}]\right), \tag{32.22}$$

где

$$\gamma = (1 + \omega_B^2 \tau^2)^{-1}. \tag{32.22а}$$

Сравнивая (32.19) с (32.12), можно убедиться, что при наличии магнитного поля закон Ома (32.14) заменяется выражением

$$\boldsymbol{J} = \sigma \boldsymbol{A}, \tag{32.23}$$

где σ — тензор проводимости кристалла без магнитного поля (32.15), вектор $\boldsymbol{A}$ определен выражением (32.22). Чтобы найти тензор проводимости $\sigma(\boldsymbol{B})$ кристалла, находящегося в магнитном поле, надо преобразовать (32.23) к виду

$$\boldsymbol{J} = \sigma(\boldsymbol{B})\boldsymbol{E}. \tag{32.24}$$

Обращая равенство (32.23)

$$\boldsymbol{A} = \rho \boldsymbol{J},$$

где $\rho = 1/\sigma$ — тензор удельного сопротивления кристалла без магнитного поля и, подставляя $\boldsymbol{A}$ в (32.21), находим электрическое поле $\boldsymbol{E}$, возникающее в кристалле при наличии магнитного поля

$$\boldsymbol{E} = \rho \boldsymbol{J} - \frac{e\tau}{m^* c}[\boldsymbol{B}\rho\boldsymbol{J}]. \tag{32.25}$$

Второе слагаемое в (32.25) определяет перпендикулярное к плотности тока электрическое поле, которое называют *полем Холла*. Оно меняет знак при изменении знака магнитного поля.

Джоулево тепло, выделяемое в кристалле при прохождении тока $Q = \boldsymbol{JE}$ согласно (32.25), зависит только от тензора сопротивления кристалла без магнитного поля. В изотропном кристалле удельное сопротивление ρ является скаляром, поэтому поле Холла

$$E_{\text{Hall}} = R\,[\boldsymbol{BJ}], \tag{32.26}$$

где

$$R = -\frac{e\tau\rho}{m^*c} \tag{32.27}$$

— *коэффициент Холла*. Подставив в (32.27) значение удельного сопротивления полупроводников (32.18б), получим следующее выражение для коэффициента Холла полупроводника, в котором проводимость обусловлена N_e электронами

$$R_{\text{sc}}^{(e)} = -\frac{1}{eN_e c}. \tag{32.27а}$$

Если проводимость обусловлена в полупроводнике дырками, то коэффициент Холла

$$R_{\text{sc}}^{(h)} = \frac{1}{eN_h c}. \tag{32.27б}$$

Измерение коэффициента Холла является прямым измерением знака и плотности носителей заряда.

Для определения тензора проводимости при наличии поля подставим в (32.23) выражение (32.22), тогда

$$\boldsymbol{J} = \sigma\gamma\left(\boldsymbol{E} + \frac{e\tau}{m^*c}[\boldsymbol{BE}]\right). \tag{32.28}$$

Преобразуя это выражение к виду

$$J_i = \sum_j \sigma_{ij}(\boldsymbol{B})\,E_i,$$

найдем тензор проводимости кристалла при наличии магнитного поля. В изотропных кристаллах тензор проводимости σ кристалла без поля обращается в скаляр, поэтому из (32.28) получаем явный вид тензора проводимости при наличии магнитного поля

$$\sigma(B) = \sigma\gamma\begin{pmatrix} 1 & -\frac{e\tau}{m^*c}B_z & \frac{e\tau}{m^*c}B_y \\ \frac{e\tau}{m^*c}B_z & 1 & \frac{e\tau}{m^*c}B_x \\ -\frac{e\tau}{m^*c}B_y & \frac{e\tau}{m^*c}B_x & 1 \end{pmatrix}, \tag{32.29}$$

где $\gamma = (1 + \tau^2\omega_B^2)^{-1}$.

Используя (32.29) и формулы (32.3), определим тензор удельного магнитного сопротивления для частного случая, когда

магнитное поле направлено вдоль оси z ($B_x = B_y = 0$):

$$\rho(\boldsymbol{B}) = \begin{pmatrix} \rho & RB_z & 0 \\ -RB_z & \rho & 0 \\ 0 & 0 & \rho \end{pmatrix}, \tag{32.30}$$

где $\rho = 1/\sigma$ — удельное сопротивление изотропного кристалла без магнитного поля, $R = -e\tau\rho/m^*c$ — *коэффициент Холла*.

32.2. Магнитосопротивление в очень сильных магнитных полях. Если τ — время релаксации, то при выполнении неравенства

$$\tau\omega_B \gg 1 \tag{32.31}$$

электрон (или дырка) в случае замкнутых орбит совершает много круговых движений между столкновениями. Поэтому при теоретическом описании в нулевом приближении можно не рассматривать процессы релаксации спиральных движений носителей заряда и учесть их в последующих приближениях. Этот метод основан на разложении по степеням, обратным магнитному полю.

Рассмотрим для простоты кубический кристалл со сферической поверхностью Ферми и циклотронной массой, совпадающей с эффективной массой электрона m^*.

Пусть электрическое $\boldsymbol{E}$ и магнитное $\boldsymbol{B}$ поля направлены, соответственно, вдоль осей x и z, тогда уравнения движения электронов при отсутствии релаксации имели бы вид

$$m^*\ddot{x} = -e\left(E + \frac{1}{c}\dot{y}B\right), \quad m^*\ddot{y} = exB, \quad m^*\ddot{z} = 0.$$

Их решения можно записать в виде

$$\dot{x} = C_1 \cos\omega_B t, \quad \dot{y} = -\frac{E}{B} - C_1 \sin\omega_B t, \quad \dot{z} = C_2, \tag{32.32}$$

где $\omega_B = eB/m^*c$ — циклотронная частота; C_1 и C_2 — постоянные интегрирования. Согласно (32.32) в плоскости xy электрон совершает круговое движение с частотой ω_B вокруг центра, который перемещается вдоль оси y с постоянной скоростью $-E/B$.

Для вычисления плотности тока, возникающего в кристалле, следуя Пиппарду [93], будем рассматривать действие постоянного поля E как последовательное действие на электрон импульса $-eE\delta t$ вдоль оси x. Такой импульс сообщает электрону в момент t дрейфовую скорость $v_x(t) = -eE\delta t/m^*$. Если плотность заряда носителей тока $-eN_e$, то вдоль оси x возникнет плотность тока

$$\delta J_x(t) = A\delta t, \quad A = N_e e^2 E/m^*. \tag{32.33}$$

Под влиянием магнитного поля электроны совершают круговое движение с циклической частотой ω_B. Следовательно, к моменту времени t_0 плотность тока (32.33) преобразуется к виду

$$\delta J_x(t_0 - t) = A\cos\omega_B(t_0 - t), \quad \delta J_y(t_0 - t) = \mp A\sin\omega_B(t_0 - t);$$

знак «$-$» относится к электронам, знак «$+$» к дыркам.

При учете процессов релаксации с эффективным временем τ эти выражения преобразуются к виду

$$\delta J_x(t_0-t)=Ae^{-\frac{t_0-t}{\tau}}\cos\omega_B(t_0-t),\quad \delta I_y(t_0-t)=$$
$$=-Ae^{-\frac{t_0-t}{\tau}}\sin\omega_B(t_0-t). \quad (32.34)$$

Чтобы получить плотность тока, обусловленную постоянными полями $\boldsymbol{E}$ и $\boldsymbol{B}$, надо сложить вклады (32.34) со всех времен из интервала $-\infty<t\leqslant t_0$. Таким образом,

$$J_x=A\int\limits_{-\infty}^{t_0}e^{-\frac{t_0-t}{\tau}}\cos\omega_B(t_0-t)\,dt=\sigma\gamma E_x, \quad (32.35)$$

где

$$\gamma\equiv(1+\omega_B^2\tau^2)^{-1}, \quad (32.36)$$
$$\sigma\equiv e^2\tau N_e/m^* \quad (32.37)$$

— проводимость электронов при отсутствии магнитного поля. Таким же образом находим

$$J_y=\mp\omega_B\tau\sigma\gamma E_x=\mp\omega_B\tau J_x. \quad (32.38)$$

Если ввести тензор проводимости σ_{ij} с помощью равенств

$$J_i=\sum_{j=1}^{3}\sigma_{ij}E_j,$$

то из (32.35) и (32.38) находим для электронов

$$\sigma_{ij}=\sigma\begin{pmatrix}\gamma & \omega_B\tau\gamma & 0\\ -\omega_B\tau\gamma & \gamma & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}. \quad (32.39)$$

Обращая (32.39), получим тензор удельной проводимости, совпадающий с (32.30). Тензор проводимости, обусловленный дырками, имеет вид

$$\sigma_{ij}^{(h)}=\sigma_h\begin{pmatrix}\gamma_h & -(\omega_B\tau\gamma)_h & 0\\ (\omega_B\tau\gamma)_h & \gamma_h & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}, \quad (32.39а)$$

где $\sigma_h=e^2N_h\tau_h/m_h^*$ — проводимость дырок при отсутствии магнитного поля.

Если в проводимости участвуют оба типа носителей заряда, то тензор проводимости будет суммой тензоров (32.29) и (32.29а). В частности, когда дырки отличаются от электронов только числом частиц ($m^*=m_h^*$, $\tau=\tau_h$), то асимптотические значения компонент тензора проводимости в случае замкнутых траекторий

определяются выражением

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \gamma(\sigma+\sigma_h) & \gamma\omega_B F & 0 \\ -\gamma\omega_B F & \gamma(\sigma+\sigma_h) & 0 \\ 0 & 0 & (\sigma+\sigma_h) \end{pmatrix}, \qquad (32.40)$$

где $F = \frac{e^2\tau^2}{m^*}(N_e - N_h)$.

Из (32.40) и (32.36) следует, что диагональные компоненты тензора проводимости, кроме σ_{zz}, стремятся к нулю как B^{-2}, а недиагональные как B^{-1} при $N_e \neq N_h$. Обращая тензор (32.40) с помощью формул (32.3), получим следующие, отличные от нуля компоненты тензора удельного магнитосопротивления:

$$\rho_{11} = \frac{\rho(1+\tau^2\omega_B^2)}{1+\rho^2\omega_B^2F^2}, \quad \rho_{12} = \frac{\rho^2\omega_B F(1+\tau^2\omega_B^2)}{1+\rho^2\omega_B^2F^2}, \qquad (32.41)$$

где $\rho = (\sigma + \sigma_h)^{-1}$ — удельное сопротивление кристалла без магнитного поля. Предельные значения (32.41) при $\omega_B\tau \gg 1$ существенно различаются для случаев, когда F равно или не равно нулю. Они указаны в табл. 10. Из табл. 10 следует, что при $N_e \neq N_h$ ($F \neq 0$) компонента тензора сопротивления ρ_{11} стремится при увеличении поля к насыщению, а при $N_e = N_h$ сопротивление квадратично возрастает с полем.

Таблица 10

Предельные значения удельного магнитосопротивления

	$F=0$	$F\neq 0$
ρ_{11}	$\rho(1+\tau^2\omega_B^2)$	$\tau^2/(\rho F^2)$
ρ_{12}	0	$\tau^2\omega_B/F$

Равенство электронов и дырок обычно имеет место у металлов с четным числом электронов на элементарную ячейку. У этих металлов проводимость обусловлена перекрытием зоны проводимости и валентной зоны. При этом число электронов, перешедших в зону проводимости, равно числу оставшихся дырок в валентной зоне. Замкнутой поверхностью Ферми с неравным числом электронов и дырок обладают металлы K, Na, Al, In.

Рассмотренный выше простейший вариант теории магнитосопротивления (τ — приближение, сферическая поверхность Ферми) не претендует даже на качественное описание зависимости сопротивления от магнитного поля. Такая зависимость существенно определяется формой поверхности Ферми и деталями процессов релаксации дырок и электронов, поэтому теория должна развиваться для конкретных кристаллов.

Первая теория магнитосопротивления для кристаллов с анизотропной эффективной массой без учета анизотропии времен релаксации была развита в работах [94, 95]. Учет анизотропии эффективных масс и времен релаксации в случае сильных и слабых магнитных полей был проведен в работе [96]. Общая теория,

справедливая в широком интервале магнитных полей (теория анизотропного рассеяния), была развита в работах Самойловича и сотрудников [96, 97]. Широкая экспериментальная проверка этой теории проведена в работах Баранского и сотрудников [98 — 100]. Обобщение теории анизотропного рассеяния на случай квантованных магнитных полей в германии n-типа развивалась в работах Баранского, Самойловича и др. [101, 102].

До сих пор речь шла только о замкнутых поверхностях Ферми. Многие металлы имеют открытые поверхности Ферми. В этом случае для некоторых направлений магнитного поля траектории носителей заряда открытые, а для других — закрытые. В таких металлах (железо, медь, олово, золото, серебро, кадмий, платина, свинец и др.) магнитосопротивление обладает резкой анизотропией. При $N_e \neq N_h$ при направлениях магнитного поля, соответствующих замкнутым траекториям, сопротивление при возрастании поля стремится к насыщению, а при направлениях поля, соответствующих открытым траекториям, сопротивление квадратично возрастает с полем. Теория магнитосопротивления металлов с открытой поверхностью Ферми типа «гофрированный цилиндр» развивалась Лифшицем и Песчанским [103].

§ 33. Магнитоакустические резонансные явления

При прохождении звуковых волн через металл их затухание в значительной мере обусловлено передачей энергии электронам проводимости. Роль неэлектронных механизмов поглощения, в частности фононных, сильно уменьшается по мере понижения температуры и возрастания электронного затухания.

Вследствие принципа Паули во взаимодействии со звуком участвуют только электроны с энергией, близкой энергии поверхности Ферми (см. ниже). При этом взаимодействие звуковых волн с электронами определяется двумя механизмами. Во-первых, на электрон действует сила Лоренца $-e\left(E + \frac{1}{c}[\boldsymbol{vB}]\right)$ со стороны электрического $\boldsymbol{E}$ и магнитного $\boldsymbol{B}$ полей, возникающих из-за смещения ионов при прохождении звука через кристалл. Во-вторых, имеется сила $-\operatorname{grad} U(\boldsymbol{r}, t)$, обусловленная энергией взаимодействия электронов со звуком через потенциал деформации $U(\boldsymbol{r}, t)$ (см. § 34).

Из-за большой электропроводности металла средний электрический заряд в объеме, превышающем объем элементарной ячейки, равен нулю. Следовательно, создаваемое звуком электрическое поле в металле должно быть только поперечным, т. е. $\operatorname{div} \boldsymbol{E} = 0$. Поэтому с электронами через электрическое поле могут взаимодействовать только поперечные звуковые волны.

Оператор энергии взаимодействия электрона с потенциалом деформации (см. § 34) в линейном по амплитуде звука

приближении можно записать в виде

$$U(\boldsymbol{r}, t) = \sum_{\alpha, \beta} \sigma_{\alpha\beta}\xi_{\alpha\beta}, \qquad \alpha, \beta = x, y, z, \tag{33.1}$$

где $\sigma_{\alpha\beta}$ — тензор деформационного потенциала,

$$\xi_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha}\right)$$

— симметричный тензор деформации, $\boldsymbol{u}$ — вектор смещения ионов из равновесных положений.

Скорость распространения звуковых волн в металле ($\sim 10^5$ *см/с*) значительно меньше скорости электронов ($\sim 10^8$ *см/с*) на фермиевской поверхности, поэтому в (33.1) не учитывается эффект взаимодействия, вызванный отставанием движения электронов от колебаний решетки (эффект Стюарта — Толмена). При малых скоростях звука оператор (33.1) квазистационарен по отношению к быстрым электронам. Оператор (33.1) задан в системе координат, связанной с деформированной звуковыми колебаниями решеткой. В такой системе координат локально сохраняется периодичность кристалла и можно пользоваться понятием квазиимпульса.

Рассмотрим вначале затухание длинноволновых акустических волн в металле при отсутствии внешнего магнитного поля. В этом случае для описания состояния электронов в металле можно применить квазиклассическое приближение, при котором поведение электронов определяется функцией распределения

$$f(\epsilon; \boldsymbol{r}, t) = f_0 + f_1(\epsilon; \boldsymbol{r}, t), \tag{33.2}$$

где f_0 — функция равновесного распределения, учитывающая адиабатическую часть электрон-фононного взаимодействия. Второе слагаемое f_1 описывает неадиабатическую часть взаимодействия, приводящую к затуханию звуковых волн.

Кинетическое уравнение, определяющее функцию (33.2) в системе координат, связанной с деформированной решеткой и движущейся относительно лабораторной системы координат со скоростью $\boldsymbol{v}$, можно записать в виде

$$\frac{df}{dt} + \{f\}_{\text{ст}} = 0, \tag{33.3}$$

где $\frac{d}{dt}$ — полная производная по времени; $\{f\}_{\text{ст}}$ — член, учитывающий столкновения электронов с рассеивателями, приводящий к отклонению распределения от равновесного f_0; естественно, что $\{f_0\}_{\text{ст}} = 0$. В линейном приближении производная $\frac{df_1}{dt}$ выражается через гамильтониан, не учитывающий взаимодействия со звуком,

т. е.

$$\frac{df_1}{dt} = \frac{\partial f_1}{\partial t} + \boldsymbol{v}\frac{\partial f_1}{\partial \boldsymbol{r}}, \tag{33.4}$$

где $\boldsymbol{v}$ — скорость электронов.

Подставив (33.4) в (33.3), получаем (пренебрегая слабым изменением химического потенциала, обусловленным адиабатической частью взаимодействия) линеаризованное кинетическое уравнение

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \boldsymbol{v}\frac{\partial f_1}{\partial \boldsymbol{r}} + \{f\}_{\text{ст}} = -\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\frac{d\epsilon}{dt}. \tag{33.5}$$

При этом изменение энергии электрона в единицу времени

$$\frac{d\epsilon}{dt} = -e\boldsymbol{v}\boldsymbol{E} + \sum \sigma_{\alpha\beta}\frac{\partial u_{\alpha\beta}}{\partial t}. \tag{33.6}$$

Коэффициент затухания звука $\varkappa$ можно определить выражением

$$\varkappa = T\left\langle \frac{dS}{dt} \right\rangle (2\langle \epsilon_s \rangle)^{-1}, \tag{33.7}$$

где

$$2\langle \epsilon_s \rangle = \rho \left\langle \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)^2 \right\rangle_t$$

— усредненная по времени удвоенная плотность энергии в звуковой волне; ρ — удельная плотность металла; S — энтропия электронной системы;

$$T\left\langle \frac{dS}{dt} \right\rangle = \left\langle \frac{dQ}{dt} \right\rangle$$

— усредненная по периоду звуковой волны энергия, передаваемая в единицу времени от звуковой волны электронной системе.

Диссипативная функция $\left\langle T\frac{dS}{dt} \right\rangle$ определяется через функцию распределения электронов f интегралом

$$\left\langle T\frac{dS}{dt} \right\rangle = -\frac{T}{4\pi^3}\int d^3k \left\langle \frac{d}{dt}[f\ln f + (1-f)\ln(1-f)] \right\rangle = \\ = -\frac{T}{4\pi^3}\int d^3k \left\langle \frac{df}{dt}[\ln f - \ln(1-f)] \right\rangle. \tag{33.8}$$

Учитывая равенства

$$\frac{df}{dt} = -\{f_1\}_{\text{ст}}, \quad \langle f_1 \rangle = 0,$$

$$\ln\frac{f}{1-f} = \ln\frac{f_0}{1-f_0} + \frac{f_1}{f_0(1-f_0)},$$

из выражения (33.8) получаем

$$\left\langle T\frac{dS}{dt} \right\rangle = \frac{T}{4\pi^3}\int d^3k \frac{\langle f_1\{f_1\}_{\text{ст}} \rangle}{f_0(1-f_0)}. \tag{33.9}$$

Используя далее равенство $f_0(1-f_0) = -T\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}$, получаем окончательное выражение для коэффициента поглощения звука электронами металла

$$\varkappa = \left[4\pi^3\rho \left\langle \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)^2 \right\rangle_t\right]^{-1} \int d^3k \frac{\langle f_1 \{f_1\}_{\text{ст}}\rangle}{\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right)}. \tag{33.10}$$

Обычно влияние электрических полей на затухание длинноволновых акустических волн является менее существенным, чем влияние деформационного потенциала. Поэтому можно учитывать только деформационный механизм электронного поглощения звука, т. е. положим

$$\frac{d\epsilon}{dt} \approx \sum_{\alpha,\ \beta} \sigma_{\alpha\beta} \frac{\partial u_{\alpha\beta}}{\partial t}. \tag{33.11}$$

Пусть звуковое поле $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}, t)$ дано в виде плоской монохроматической волны

$$\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{a} \exp[i(\boldsymbol{qr} - \omega t)], \tag{33.12}$$

$\boldsymbol{a}$ — амплитуда звуковых волн. Тогда

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \omega \sum_{\alpha,\ \beta} \sigma_{\alpha\beta} q_\alpha a_\beta \exp[i(\boldsymbol{qr} - \omega t)]. \tag{33.13}$$

Если среднее время жизни между столкновениями электронов τ, тогда в τ-приближении $\{f\}_{\text{ст}} = \frac{1}{\tau} f_1$ и кинетическое уравнение (33.5) при учете (33.13) принимает вид

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \boldsymbol{v}\frac{\partial f_1}{\partial r} + \frac{1}{\tau} f_1 = \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon}\right) \omega \sum_{\alpha,\ \beta} \sigma_{\alpha\beta} q_\alpha a_\beta \exp[i(\boldsymbol{qr} - \omega t)]. \tag{33.14}$$

Таким образом, в τ-приближении получаем

$$f_1 = \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right) A \exp[i(\boldsymbol{qr} - \omega t)], \tag{33.15}$$

где

$$A = \frac{\tau\omega \sum_{\alpha,\ \beta} \sigma_{\alpha\beta} q_\alpha a_\beta}{1 - i(\omega - \boldsymbol{qv})\tau}. \tag{33.16}$$

Подставив (33.15) в (33.10) и переходя к интегрированию в $\boldsymbol{k}$-пространстве по изоэнергетической поверхности Σ и энергии (см. § 32), находим при низкой температуре (когда $-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} = \delta(\epsilon - \epsilon_F)$)

$$\varkappa = (4\pi^3\rho a^2)^{-1} \oint \frac{d\Sigma}{v} \frac{\tau\left(\sum_{\alpha,\ \beta} \sigma_{\alpha\beta} q_\alpha a_\beta\right)^2}{1 + \tau^2(\omega - \boldsymbol{qv})^2}. \tag{33.17}$$

Интегрирование в (33.17) выполняется по поверхности Ферми.

Исследуем более подробно полученную формулу (33.17). В области низких частот, когда длина звуковой волны значительно больше длины свободного пробега $l = v\tau$, т. е. при условии

$$qv\tau \ll 1 \tag{33.18}$$

выполняется также неравенство $\omega\tau = sq\tau \ll 1$, так как скорость звука s значительно меньше скорости электронов v. В этом случае в формуле (33.17) можно пренебречь частотной и пространственной дисперсией, тогда

$$\varkappa = (4\pi^3\rho a^2)^{-1} \oint \frac{d\Sigma}{v} \tau \left(\sum_{\alpha,\ \beta} \sigma_{\alpha\beta} q_\alpha a_\beta \right)^2 \approx \left(\frac{\sigma}{\epsilon_F} \right)^2 \frac{N\epsilon_F \omega^2 \tau}{\rho s^2}, \tag{33.19}$$

где принято $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma\delta_{\alpha\beta}$; s — скорость звука, N — удельная концентрация электронов.

Во многих металлах $\sigma \approx \epsilon_F$ и $N\epsilon_F \sim \rho s^2$. В этих случаях в области длинных волн поглощение звука электронами проводимости определяется величиной $\omega^2\tau$.

При очень низких температурах (когда велико τ) может реализоваться случай, когда

$$qv\tau \gg 1. \tag{33.20}$$

Например, в области гелиевых температур в чистом галлии длина свободного пробега $v\tau$ достигает нескольких сантиметров, поэтому неравенство (33.20) выполняется при частотах звука, превышающих 100 *кгц*. При этом еще может выполняться неравенство

$$\omega\tau = sq\tau \ll 1 \quad (\text{так как } s \ll v). \tag{33.21}$$

В этом случае в знаменателе подынтегрального выражения (33.17) можно пренебречь величиной ω. Тогда, учитывая равенство $\delta(x) = \lim\limits_{\tau\to\infty} \frac{\tau}{1+x^2\tau^2}$, находим

$$\varkappa = \frac{1}{4\pi^3\rho a^2} \oint \frac{d\Sigma}{v} \left(\sum_{\alpha,\ \beta} \sigma_{\alpha\beta} q_\alpha a_\beta \right)^2 \delta(\boldsymbol{qv}) \approx \frac{q\sigma^2 k_F^2}{2\pi\rho v_F^2} \approx \frac{\omega s}{v_F}. \tag{33.22}$$

Таким образом, при выполнении неравенств (33.20) и (33.21) коэффициент поглощения имеет бесстолкновительный характер, так как он не зависит от времени релаксации τ и, следовательно, не зависит от температуры.

Бесстолкновительное поглощение звука может реализоваться и при более высоких температурах, когда $\omega\tau \gg 1$, при условии, что для электронов поверхности Ферми выполняется равенство

$$\boldsymbol{qv} = \omega. \tag{33.23}$$

Если учесть, что в звуковой волне $\omega = qs$, где s — скорость звука, то равенство (33.23) принимает вид

$$s = v\cos\vartheta, \tag{33.23 а}$$

где ϑ — угол между вектором распространения звуковой волны и скоростью электрона. Таким образом, звук поглощают только электроны поверхности Ферми, которые движутся в фазе со звуковой волной (механизм затухания Ландау). Так как $s \ll v$, то равенство (33.23 а) выполняется при углах $\vartheta \approx \pi/2$. При $s \ll v$ условие поглощения фонона (33.23) можно записать в виде приближенного равенства

$$\boldsymbol{qv} \approx 0. \tag{33.24}$$

Скорость электронов в $\boldsymbol{k}$-пространстве на поверхности Ферми нормальна к ней. Поэтому наиболее сильно поглощаются звуковые волны, распространяющиеся перпендикулярно экстремальным сечениям поверхности Ферми. Изучая поглощение звука для разных направлений распространения, можно определить ориентацию экстремальных сечений поверхности Ферми. Более полные данные о форме и размерах поверхности Ферми дают измерения поглощения звука в металле, помещенном в магнитном поле. Теорию этого явления мы рассмотрим в следующих разделах этого параграфа.

33.1. Поглощение звука в металле при наличии магнитного поля. Рассмотрим случай, когда волновой вектор $\boldsymbol{q}$ монохроматической звуковой волны частоты ω перпендикулярен внешнему магнитному полю $\boldsymbol{B}$. Направим ось x координатной системы вдоль вектора $\boldsymbol{q}$, а ось z — вдоль магнитного поля. Для простоты примем $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma\delta_{\alpha\beta}$. Это предположение существенно упрощает вычисления. Обобщение на произвольный случай не представляет большого труда.

Кинетическое уравнение (33.5) теперь заменяется уравнением

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \boldsymbol{v}\frac{\partial f_1}{\partial \boldsymbol{r}} + \Omega_B \frac{\partial f_1}{\partial \varphi} = -\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\left[\sigma\frac{\partial u}{\partial t} - e\boldsymbol{v}\boldsymbol{E}^*\right], \tag{33.25}$$

где $\Omega_B = eB/mc$ — циклотронная частота,

$$\boldsymbol{E}^* \equiv \boldsymbol{E} + \frac{1}{c}\left[\frac{\partial \boldsymbol{u}}{\partial t}\boldsymbol{B}\right], \tag{33.26}$$

здесь

$$\frac{1}{c}\left[\frac{\partial \boldsymbol{u}}{\partial t}\boldsymbol{B}\right] \tag{33.26 а}$$

— так называемое индукционное поле, возникающее при переходе от лабораторной системы координат в систему, движущуюся вместе со звуковой волной.

Наиболее интересные магнитоакустические явления происходят в умеренно сильных магнитных полях, когда выполняются

неравенства

$$1/\tau \ll \Omega_B, \tag{33.27 а}$$

$$\omega \ll \Omega_B, \tag{33.27 б}$$

$$\Omega_B \ll qv. \tag{33.27 в}$$

Неравенство (33.27а) указывает, что электрон совершает много оборотов вокруг силовой линии магнитного поля, прежде чем он испытает столкновение. Неравенство (33.27 б) позволяет считать поле волны на траектории электрона стационарным, так как частота циклотронного вращения значительно больше частоты звука. Неравенство (33.27 в) указывает на резкую неоднородность звукового поля по отношению к характерному радиусу электронной орбиты $R \approx v/\Omega_B$.

В рассматриваемом интервале магнитных полей энергия электрического индукционного взаимодействия, обусловленная индукционным полем (33.26 а), значительно меньше взаимодействия с потенциалом деформации. В самом деле (если $\sigma \approx \epsilon_F$, см. § 34),

$$\left| \frac{e}{c} \left[\frac{\partial \boldsymbol{u}}{\partial t} \boldsymbol{B} \right] \frac{v}{\lambda \operatorname{div} u} \right| \approx \frac{e\omega u B v}{\lambda c q} \approx \frac{\Omega_B}{qv} \ll 1. \tag{33.28}$$

Поэтому можно учитывать только взаимодействие с деформационным потенциалом. В этом случае в τ-приближении для звуковой волны (33.12) уравнение (33.25) принимает вид

$$\left[\frac{1}{\tau} - i\omega - iqv_x \right] f_1 + \Omega_B \frac{\partial f_1}{\partial \varphi} = -\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \omega \sigma \boldsymbol{qa} \exp\left[i\left(qx - \omega t\right) \right], \tag{33.29}$$

где

$$v_x = v_\perp \cos \varphi.$$

При написании уравнения (33.29) было принято, что

$$f_1 = -\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} A\left(\varphi\right) \exp\left[i\left(qx - \omega t\right) \right]. \tag{33.29а}$$

Подставив (33.29а) в (33.29), получаем

$$A\left(\varphi\right) = \frac{\omega \sigma \boldsymbol{qa}}{\Omega_B \left[1 - \exp\left(2\pi\gamma\right)\right]} \times$$

$$\times \int_{\varphi - 2\pi}^{\varphi} d\varphi_1 \exp\left[\gamma\left(\varphi_1 - \varphi\right) + \frac{iqv_\perp}{\Omega_B} \left(\sin \varphi_1 - \sin \varphi\right) \right], \tag{33.30}$$

где

$$\gamma \equiv \left(\frac{1}{\tau} - i\omega \right) \Big/ \Omega_B. \tag{33.31}$$

Согласно неравенствам (33.27) выполняется условие $|\gamma| \ll 1$. Поэтому (33.30) можно разложить по степеням γ. Сохраняя первое

слагаемое, находим

$$A(\varphi)=\frac{\omega\sigma qa}{\frac{1}{\tau}-i\omega}J_0(\xi)\exp(-i\xi\sin\varphi), \tag{33.32}$$

где $\xi\equiv qv_\perp/\Omega_B$, $J_0(\xi)$ — функция Бесселя.

Подставив (33.29а) при значении (33.32) в формулу (33.10), определяющую коэффициент поглощения звука, получаем

$$\varkappa=\frac{\tau\sigma^2q^2}{4\pi^3\rho(1+\omega^2\tau^2)}\oint\frac{d\Sigma}{v}J_0^2(\xi).$$

Учитывая неравенство (33.27 в), можно использовать асимптотическое выражение функции Бесселя при больших значениях аргумента

$$J_0^2(\xi)\approx\frac{1}{\pi x}(1+\sin 2\xi),\quad \xi>1.$$

Тогда

$$\varkappa=\frac{\varkappa_0\tau\Omega_B}{\pi(1+\omega^2\tau^2)}\left[1+\frac{1}{\pi}\int\limits_0^\pi d\theta\sin\left(\frac{2qv_\perp}{\Omega_B}\sin\theta\right)\right], \tag{33.33}$$

где $\varkappa_0$ — поглощение (33.22) в отсутствие магнитного поля; θ — угол между вектором скорости электрона и магнитным полем.

Основной вклад в интеграл в формуле (33.33) при больших значениях $qv_\perp/\Omega_B$ дает область углов вблизи $\theta=\pi/2$. Раскладывая $\sin\theta$ вблизи этого угла и ограничиваясь квадратичными членами, можно выполнить интегрирование в бесконечных пределах. Получаем окончательное выражение

$$\varkappa=\frac{\varkappa_0\tau\Omega_B}{\pi(1+\omega^2\tau^2)}\left[1+\sqrt{\frac{2}{\pi qD_0}}\sin\left(qD_0-\frac{\pi}{4}\right)\right], \tag{33.34}$$

где

$$D_0\equiv 2v_{\perp,\max}/\Omega_B.$$

Согласно формуле (33.34) на монотонно возрастающую с ростом магнитного поля часть поглощения накладывается осциллирующая компонента.

Впервые немонотонная с ростом магнитного поля зависимость коэффициента поглощения звука, распространяющего перпендикулярно к магнитному полю, наблюдалась в олове Боммелем [104]. Морзе и др. в работе [105] обнаружили это явление в меди. Правильное физическое объяснение и качественную теорию явления дал Пиппард [106]. Осциллирующая зависимость коэффициента поглощения звука при возрастании магнитного поля получила название *геометрического* или *пиппардовского резонанса*. Теория явления развивалась также Гуревичем [107] и др.

Сущность явления геометрического резонанса можно качественно понять из следующих соображений. Рассмотрим для простоты поверхность Ферми в виде эллипсоида с главными осями, направленными вдоль координатных осей x, y, z. Траектория движения электрона в $\boldsymbol{k}$-пространстве при $k_z = 0$ изображена на рис. 38, *а*. Размер и форма траектории в $\boldsymbol{k}$-пространстве не зависит от магнитного поля. На рис. 38, *б* изображена траектория движения электрона в плоскости xy координатного пространства. Она повернута относительно первой на $\pi/2$, и ее линейные размеры увеличены на множитель $c\hbar/eB$. Следовательно, с увеличением напряженности магнитного поля траектория в координатном пространстве сжимается.

Благодаря тому, что на траектории электрона укладывается большое число длин волн звука ($qD_0 \gg 1$), электроны эффективно

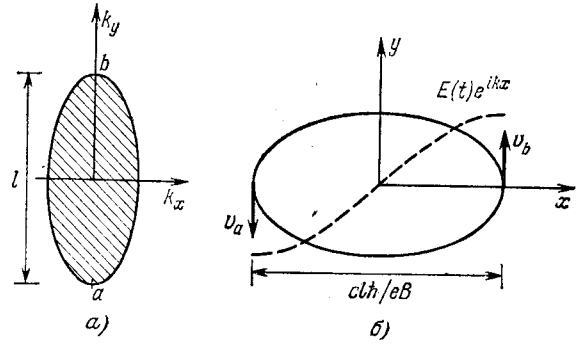


Рис. 38. Траектория движения электронов в $\boldsymbol{k}$-пространстве (*а*) и в координатном пространстве (*б*).
Магнитное поле $\boldsymbol{B}$ направлено перпендикулярно плоскости рисунка.

взаимодействуют со звуковой волной только малую долю своего периода, когда их скорости перпендикулярны волновому вектору звука q и оси k_x движутся вдоль волнового фронта. В плоскости $k_x k_y$ такими точками на рис. 38 являются точки a и b. Если расстояние между ними $l = (k_y)_{\max} - (k_y)_{\min}$, то в плоскости xy соответствующее расстояние равно $L = c\hbar l/eB$.

Пусть напряженность магнитного поля B такова, что на траектории электрона в плоскости xy между точками a и b помещается нечетное число полуволн эффективного поля взаимодействия. Скорости электронов $\boldsymbol{v}_a$ и $\boldsymbol{v}_b$ будут параллельны этому полю в соответствующих точках, и поглощение звука будет максимальным. Если при увеличении напряженности магнитного поля на этом расстоянии l уложится четное число полуволн, то поглощение звука будет минимальным. Таким образом, при увеличении магнитного поля значения коэффициента поглощения звука будут осциллировать. Максимальные значения будут

наблюдаться при условии

$$\frac{1}{B}=\frac{2\pi e}{c\hbar lq}\left(n+\frac{1}{2}\right), \qquad n=0,\ 1,\ \ldots \tag{33.35}$$

В случае продольных акустических волн максимум коэффициента поглощения проявляется в полях $\boldsymbol{B}$, удовлетворяющих условию

$$\frac{1}{B}=\frac{2\pi e}{c\hbar lq}n, \qquad n=1,\ 2,\ \ldots \tag{33.35а}$$

Таким образом, при закрытых траекториях коэффициент поглощения звука является осциллирующей гармонической функцией $1/B$ с периодом $2\pi e/c\hbar lq$, где l — расстояние между точками траектории в $\boldsymbol{k}$-пространстве, в которых скорость электронов перпендикулярна волновому вектору звуковой волны.

Вследствие того, что значение l зависит от k_z (электроны на разных орбитах обладают разными l), осцилляции коэффициента поглощения будут происходить с разными периодами (это отражено интегрированием по θ в (33.33)). В суммарном вкладе траекторий с различными l будут проявляться те из них, у которых плотность состояний с данным значением l максимальна. Такими траекториями являются траектории с экстремальными l.

Положение максимумов и минимумов зависит от того, является ли экстремум l максимумом или минимумом. Именно максимум резонанса имеет место при

$$\frac{1}{B}=\frac{2\pi e}{c\hbar ql_{\text{ext}}}\left(n+\frac{1}{4}\pm\frac{1}{2}\right), \tag{33.36}$$

где верхний знак соответствует $l_{\max}$, а нижний $l_{\min}$. Соответственно, для минимума поглощения надо в (33.36) заменить знак перед 1/4.

Таким образом, экспериментальные исследования геометрического резонанса в поглощении звука позволяют определить экстремальные диаметры поверхности Ферми в направлении $[\boldsymbol{qB}]$ в $\boldsymbol{k}$-пространстве. Изучая анизотропию этих диаметров при данном направлении волнового вектора звука $\boldsymbol{q}$ путем поворота магнитного поля $\boldsymbol{B}$ относительно осей кристалла (при условии $\boldsymbol{q}\perp\boldsymbol{B}$), можно определить «теневую проекцию» поверхности Ферми для каждого направления вектора $\boldsymbol{q}$. Знание таких теневых проекций при различных направлениях $\boldsymbol{q}$ позволяет в принципе восстановить форму фермиевской поверхности. В частности, в простейшем случае одной замкнутой выпуклой поверхности, обладающей центром симметрии, изучение лишь одних осцилляций коэффициента поглощения звука в магнитном поле позволяет полностью восстановить ее форму и размеры.

Если частота звуковых колебаний ω достаточно велика, так что $\omega\gg\Omega_B$, то пространственное распределение звукового поля

в металле уже нельзя считать стационарным. Фаза волны существенно меняется за время одного оборота электрона. Это приведет к осцилляциям акустического циклотронного резонанса. Его максимумы будут наблюдаться при частотах

$$\omega = n\Omega_B, \qquad n = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots, \tag{33.37}$$

если частота звука в магнитном поле такова, что выполняются неравенства

$$1/\tau \ll \Omega_B \ll \omega \ll qv. \tag{33.38}$$

Вследствие большого различия в скоростях звука и скоростях электронов между максимумами акустического циклотронного

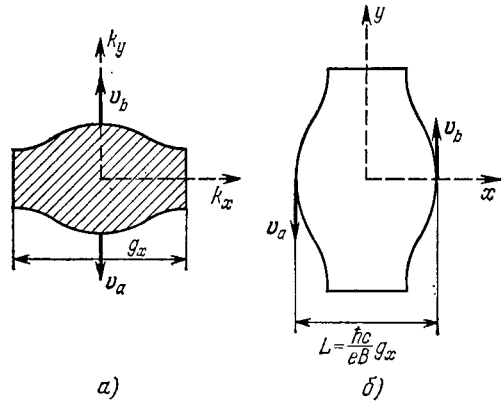


Рис. 39. Движение электронов в $\boldsymbol{k}$-пространстве (*а*) и в координатном пространстве (*б*).

Магнитное поле $\boldsymbol{B}$ направлено перпендикулярно плоскости рисунка.

резонанса будет наблюдаться большое число осцилляций геометрического резонанса. Таким образом, акустический циклотронный резонанс проявляется в модуляции кривых геометрического резонанса. Теория акустического циклотронного резонанса разработана в работе [108]. Первое экспериментальное наблюдение такого резонанса в галлии описано в работе [109].

При открытых поверхностях Ферми также наблюдается геометрический резонанс. Однако этот резонанс обладает рядом особенностей, которые легко понять на простой модели. Пусть поверхность Ферми открыта вдоль направления k_x (рис. 39, *а*) в $\boldsymbol{k}$-пространстве, а магнитное поле направлено вдоль k_z. Скорости электронов, обусловленные магнитным полем, перпендикулярны поверхности Ферми в $\boldsymbol{k}$-пространстве. Если волновой вектор звуковой волны направлен вдоль оси k_x (ось открытой поверхности

Ферми), то со звуковой волной будут эффективно взаимодействовать только электроны в точках a и b орбит, в которых скорости электронов почти перпендикулярны k_x.

В этом случае осцилляции геометрического резонанса описываются формулой

$$\varkappa = \varkappa_0 \Omega_B \tau \,(1 + \sin qD), \tag{33.39}$$

где $\varkappa_0$ — поглощение при отсутствии магнитного поля,

$$D \equiv \frac{\hbar c l}{eB}, \quad l \equiv (k_y)_{\max} - (k_y)_{\min}.$$

Следовательно, максимумы поглощения имеют место при условии

$$\hbar c l / eB = (n + 1/4)\, 2\pi/q, \tag{33.40}$$

где q — волновой вектор звука.

Поскольку l не зависит от k_z, то условие (33.40) выполняется для всех сечений, перпендикулярных магнитному полю, а не только для экстремальных сечений, как в случае замкнутых поверхностей в $\boldsymbol{k}$-пространстве. Поэтому перед осциллирующим слагаемым в (33.39) нет малого множителя $\sqrt{2/\pi qD}$, имеющегося в выражении (33.34). Следовательно, осцилляции поглощения звуковых волн с волновым вектором, параллельным оси открытой поверхности Ферми, ярко выражены, их часто называют *гигантским геометрическим резонансом*.

33.2. Магнитоакустический резонанс. Описанный в предыдущем разделе геометрический резонанс наблюдается при распространении звуковых волн перпендикулярно магнитному полю. В этом случае отсутствует дрейфовое движение электронов в направлении распространения волны. Если волновой вектор звуковой волны не перпендикулярен магнитному полю, то в поглощении звука возникает явление, получившее название *магнитоакустического резонанса*. С целью качественного объяснения этого явления рассмотрим вначале случай замкнутых траекторий. Пусть волновой вектор электрона образует угол θ с магнитным полем $\boldsymbol{B}$, вдоль которого направлена ось z координатной системы.

В координатном пространстве электрон совершает спиральное движение вдоль силовой линии магнитного поля. В поглощении звука согласно (33.24) принимают участие электроны на тех участках траекторий, где их скорость $\boldsymbol{v}$ почти перпендикулярна волновому вектору $\boldsymbol{q}$ звуковой волны. Пусть в некоторой точке траектории это условие выполняется ($\boldsymbol{v} \perp \boldsymbol{q}$). Тогда эта ситуация будет повторяться через каждый период $2\pi/\Omega_B$ обращения электрона вокруг поля. За период $2\pi/\Omega_B$ электрон сдвинется на расстояние $\frac{2\pi}{\Omega_B} v_z \cos\theta$. Если это расстояние окажется равным

целому числу длин волн звуковых колебаний $2\pi/q$, т. е. если выполнится равенство

$$\frac{v_z \cos\theta}{\Omega_B} = \frac{n}{q}, \qquad n = 1, 2, 3, \ldots, \tag{33.41}$$

то наступит резонанс в поглощении звука.

Такой магнитоакустический резонанс во многом аналогичен механизму циклотронного резонанса в металлах, но связан не с временной, а с пространственной периодичностью поля волны в металле. Можно сказать, что резонанс (33.41) представляет циклотронный резонанс на частоте, сдвинутой за счет эффекта Доплера. В самом деле, условие резонанса (33.41) можно записать в форме

$$\boldsymbol{q}\langle \boldsymbol{v}\rangle = n\Omega_B, \tag{33.41а}$$

где $\langle \boldsymbol{v}\rangle$ — среднее значение вектора скорости электрона. Так как вектор $\langle \boldsymbol{v}\rangle$ направлен вдоль магнитного поля (ось z), то (33.41а) совпадает с (33.41).

Магнитоакустический резонанс возможен только тогда, когда средняя за период $2\pi/\Omega_B$ проекция скорости электрона $\langle \boldsymbol{v}\rangle$ на волновой вектор $\boldsymbol{q}$ отлична от нуля и длина свободного пробега электрона значительно превышает среднее смещение $2\pi\langle v_z\rangle/\Omega_B$ электрона.

Для замкнутых орбит электронов в $\boldsymbol{k}$-пространстве значение $\boldsymbol{vq}$ отлично от нуля только в случае, когда волновой вектор звуковой волны не перпендикулярен $\boldsymbol{B}$. На открытых орбитах резонанс может наблюдаться и при $\boldsymbol{q}$, перпендикулярном $\boldsymbol{B}$, если вектор $\boldsymbol{q}$ ортогонален оси открытой орбиты в $\boldsymbol{k}$-пространстве (в нашем примере ось k_x). В этом случае движение электрона вдоль оси y в координатном пространстве инфинитно, так как $\langle v_y\rangle \neq 0$. Роль циклотронного (ларморовского) периода при этом играет время T, за которое электрон проходит период g_x зоны Бриллюэна в направлении «открытости», т. е.

$$g_x = \left| \int_0^T \frac{dk_x}{dt}\, dt \right|. \tag{33.42}$$

Интегрируя уравнение движения электрона в магнитном поле

$$\hbar \frac{dk_x}{dt} = -\frac{e}{c} v_y B$$

в пределах от 0 до T и учитывая (33.42), находим

$$\hbar g_x = \frac{eB}{c} \int_0^T v_y\, dt = \frac{1}{c} eB \langle v_y\rangle T. \tag{33.43}$$

Условие магнитоакустического резонанса в случае открытых орбит состоит в том, что на отрезке

$$\langle v_y \rangle T = \hbar c g_x / eB$$

должно укладываться целое число звуковых волн, т. е.

$$hcg_x/eB = 2\pi/q, \cdot \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{33.44}$$

Замечательной особенностью магнитоакустического резонанса на открытых орбитах является то, что условие резонанса (33.44) выполняется одновременно для всех открытых орбит. Это связано с тем, что среднее за период T смещение электронов в направлении оси y определяется только периодом обратной решетки. Следовательно, усреднение по различным открытым электронным орбитам не размывает резонанс. Поэтому затухание звуковых волн, распространяющихся перпендикулярно магнитному полю и оси открытой поверхности Ферми, в условиях резонанса (33.44) будет особенно сильным.

Впервые магнитоакустический резонанс на открытых орбитах был обнаружен на олове и теоретически объяснен в работе [111]. Его количественная теория была развита в работе Канера и сотрудников [110]. Согласно этой теории коэффициент поглощения звука описывается формулой вида

$$\varkappa = \varkappa_0 \gamma \left[1 + \frac{\beta}{1 + \gamma^2 \sin^2 (qc\hbar g_x / 2eB)} \right], \tag{33.45}$$

где $\gamma = \frac{\tau}{2T} \gg 1$, а β — безразмерный численный параметр, пропорциональный относительной доли участия открытых орбит по сравнению с закрытыми, вклад которых дается первым слагаемым этого выражения.

В отличие от геометрического резонанса на замкнутых орбитах, рассмотренного в предыдущем разделе, резонанс на открытых орбитах характеризуется узкими линиями с относительной шириной по магнитному полю, равной

$$\frac{\Delta B}{B} \approx \frac{1}{q \langle v_y \rangle \tau}.$$

Между пиками поглощения расположены широкие области слабого затухания. Кроме того, начальная «фаза» резонансных максимумов согласно (3.344) равна нулю, в отличие от пиппардовских осцилляций (см. (33.36)). Интенсивности линий в максимумах возрастают, а их ширина уменьшается по мере увеличения длины свободного пробега электронов.

В первых экспериментах [111] на олове, проведенных при температуре 4,2 °К в магнитных полях до 4 *кэ*, наблюдалось свыше десяти четко выраженных узких линий поглощения продольного звука с частотой 220 *Мгц*, который распространялся

вдоль оси кристалла [101]. Максимумы поглощения были заметно уже широких минимумов и имели постоянный период в функции обратного магнитного поля. В соответствии с соотношением (33.44) «фаза» осцилляций оказалась равной нулю, а амплитуда возрастала пропорционально магнитному полю. Периоды осцилляций были измерены при различных ориентациях вектора $\boldsymbol{q}$ относительно осей открытой поверхности Ферми в олове. Из этих измерений были найдены направления «открытости» и величина периода обратной решетки. Она оказалась равной $g_x = 15{,}0 \times \times 10^{-20}$ $г \cdot см/с$, что согласуется с размерами зоны Бриллюэна, найденными другими методами.

Магнитоакустический резонанс на открытых орбитах был также обнаружен во многих других металлах (кадмий, цинк, медь, серебро, свинец, таллий, магний, рений). Он в настоящее время широко используется как метод прямого изучения открытых поверхностей Ферми, скоростей электронов, их эффективных масс и длин пробегов.

В области высоких частот ($\omega\tau \gg 1$) происходит расщепление максимумов резонансного поглощения в дублет. Расстояние между компонентами дублета (при $\omega T \ll 1$) определяется из условия

$$q\hbar c g_x/eB = 2\pi n \pm \omega T. \qquad (33.46)$$

Из величины расщепления можно непосредственно определить период движения электрона по открытым орбитам в $\boldsymbol{k}$-пространстве.

Амплитуда магнитоакустического резонанса сильно анизотропна относительно малых отклонений вектора $\boldsymbol{q}$ из плоскости, перпендикулярной магнитному полю $\boldsymbol{B}$. В металлах с замкнутыми поверхностями Ферми магнитоакустический резонанс отсутствует для направлений вектора $\boldsymbol{q}$, ортогональных магнитному полю ($\boldsymbol{q}\langle\boldsymbol{v}\rangle = 0$). При $\boldsymbol{q} \perp \boldsymbol{B}$ вклад в поглощение от открытых орбит резко падает по мере отклонения магнитного поля B от направления, нормального к оси «открытости». Если угол отклонения $\theta \gg (kv\tau)^{-1}$, то осциллирующая часть поглощения в $(kv\tau\theta)^{-2}$ раз меньше, чем при $\theta = 0$. Резонансные осцилляции исчезают при таком значении угла θ, когда линия $\boldsymbol{qv} = 0$ перемещается на замкнутые орбиты в $\boldsymbol{k}$-пространстве.

В случае замкнутых траекторий период резонансных осцилляций зависит от k_z и усреднение по k_z приводит к размытию и понижению высоты резонансных кривых. Таким образом, узкие линии поглощения и резкая угловая зависимость магнитоакустического резонанса могут наблюдаться только в металлах с открытой поверхностью Ферми.

33.3. Гигантские осцилляции коэффициента поглощения звука в сильных магнитных полях. В сильных магнитных полях энергия электронов проводимости в металле квантуется

(см. (29.11))

$$\epsilon_a = \hbar\Omega_B(\nu + 1/2) + \hbar^2 k_z^2/2m^*, \tag{33.47}$$

$$\Omega_B = eB/cm_B^*, \quad a \equiv \{\nu,\ k_z\}, \quad \nu = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \tag{33.47а}$$

Общая кратность вырождения состояния a в единице объема на интервал δk_z согласно (29.13) равна

$$B\rho\delta k_z = \frac{eB\delta k_z}{4\pi^2 c\hbar}. \tag{33.48}$$

При низких температурах, когда выполняется неравенство

$$\Theta \ll \hbar\Omega_B,$$

квантование (33.47) может привести к появлению гигантских квантовых осцилляций при поглощении звука [112].

Перейдем к рассмотрению основных свойств этого явления. В первом приближении теории квантовых переходов вероятность перехода в единицу времени электрона из состояния a с энергией (33.47) в состояние $b \equiv \{\nu',\ k_z'\}$ с энергией

$$\epsilon_b = \hbar\Omega_B(\nu' + 1/2) + \hbar^2(k_z')^2/2m^* \tag{33.49}$$

при испускании фонона ω, $\boldsymbol{q}$ определяется выражением

$$W_{ba}^{(+)} = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{ab}|^2\delta(\epsilon_b - \epsilon_a - \hbar\omega). \tag{33.50}$$

Обратный переход с поглощением фонона характеризуется выражением

$$W_{ab}^{(-)} = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{ba}|^2\delta(\epsilon_b - \epsilon_a + \hbar\omega). \tag{33.51}$$

Учитывая (33.50) и (33.51), можно найти энергию, выделяемую в кристалле в единицу времени в единице объема при поглощении звуковой волны

$$Q = 2\pi\omega\sum_{a,b}|V_{ba}|^2 f_0(\epsilon_a)[1 - f_0(\epsilon_b)]\times$$
$$\times[\delta(\epsilon_b - \epsilon_a - \hbar\omega) - \delta(\epsilon_b - \epsilon_a + \hbar\omega)], \tag{33.52}$$

где

$$f_0(\epsilon) = \left[\exp\frac{\epsilon - \mu}{\Theta} - 1\right]^{-1}$$

— функция равновесного распределения электронов с энергией ϵ при температуре Θ (в энергетических единицах); μ — химический потенциал. Множитель $f_0(\epsilon_a)[1 - f_0(\epsilon_b)]$ учитывает принцип Паули, согласно которому переход возможен только в том случае, когда состояние ϵ_a занято, а состояние ϵ_b свободно. Переставляя индексы a и b в сумме (33.52) при второй дельта-функ-

ции, можно преобразовать (33.52) к виду

$$Q = 2\pi\omega \sum_{a,\,b} |V_{ba}|^2 [f_0(\epsilon_a) - f_0(\epsilon_b)]\, \delta(\epsilon_b - \epsilon_a - \hbar\omega). \qquad (33.53)$$

Матричные элементы V_{ba} отличны от нуля только для переходов, у которых

$$\nu' = \nu \quad \text{и} \quad k_z' = k_z + q_z. \qquad (33.54)$$

При этих условиях и при $q_z \ll k_z$ имеем

$$\epsilon_b - \epsilon_a - \hbar\omega \approx \hbar(\hbar q_z k_z/m^* - \omega). \qquad (33.55)$$

Далее можно написать

$$f_0(\epsilon_b) - f_0(\epsilon_a) \approx -\hbar\omega\left(\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right) = -\frac{\hbar\omega}{4\Theta}\,\mathrm{ch}^2\,\frac{\epsilon_a - \mu}{2\Theta}. \qquad (33.56)$$

Учитывая (33.54) — (33.56) и переходя от суммы по k_z к интегралу с учетом кратности вырождения (33.48), получаем

$$Q = -\frac{eB\omega^2}{2\pi\hbar c} \sum_{\nu} \int |V_{ba}|^2 \left(\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right)_a \delta(\hbar k_z q_z/m^* - \omega)\, dk_z. \qquad (33.57)$$

При $\Omega_B \gg \omega$ имеем приближенное равенство

$$\left(\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right)_a = -\frac{1}{2\Theta}\,\mathrm{ch}^2\,\frac{\epsilon_a - \mu}{2\Theta} \approx -\frac{1}{2\Theta}\,\mathrm{ch}^2\,\frac{\hbar\Omega_B(\nu + 1/2) - \mu}{\Theta}.$$

Подставив это значение в (33.57) и проведя интегрирование по k_z, находим

$$Q = G\frac{\hbar\Omega_B}{\Theta} \sum_{\nu} \mathrm{ch}^2\,\frac{\hbar\Omega_B(\nu + 1/2) - \mu}{2\Theta} \approx$$

$$\approx \begin{cases} G\hbar\Omega_B/\Theta \gg G & \text{при} \quad \hbar\Omega_B(\nu + 1/2) - \mu \ll 2\Theta, \\ \dfrac{4G\hbar\Omega_B}{\Theta} \exp\left(-\dfrac{\hbar\nu\Omega_B}{\Theta}\right) \ll G & \text{при} \quad \hbar\Omega_B(\nu + 1/2) - \mu \gg 2\Theta. \end{cases} \qquad (33.58)$$

Из (33.58) следует, что максимумы поглощения звука будут при значениях $1/B$, удовлетворяющих уравнению

$$1/B = e\hbar(\nu + 1)/cm^*\mu.$$

Таким образом, Q как функция $1/B$ обладает резкими максимумами, равномерно расположенными с интервалом

$$\Delta(1/B) = e\hbar/cm^*\mu.$$

Эти максимумы разделены широкими минимумами, где поглощение звука очень мало. В более строгой теории, развитой Канером и Скобовым [89], учитывается затухание электронов. Оно приводит к снижению и расширению максимумов.

Эффект гигантских осцилляций обнаружен в целом ряде веществ (см., например, [113]). Если поверхность Ферми открытая, то при определенных значениях и направлениях магнитного поля коэффициент поглощения звука резко уменьшается, а для промежуточных значений слабо зависит от магнитного поля. Теория этого явления рассмотрена в работе [114].

33.4 Резонансное взаимодействие звука с геликонами. В предыдущих разделах этого параграфа рассматривалось взаимодействие звуковых волн с электронами проводимости и не учитывались электромагнитные поля, которые сопровождают в металле звуковую волну. Рассмотрим теперь взаимодействие звуковых колебаний со слабозатухающей геликонной волной. Такое взаимодействие обусловлено электронами проводимости металла.

В большинстве случаев связь звуковых и электромагнитных волн малосущественна, так как их скорости значительно отличаются. Только в том случае, когда скорости обоих волн совпадают, их взаимодействие становится очень большим и принимает резонансный характер. Такой случай наблюдается в случае геликонных волн. В самом деле, фазовая скорость геликонов значительно меньше скорости электронов на поверхности Ферми. Она зависит от частоты и величины напряженности магнитного поля

$$v_h = c\sqrt{\omega\Omega_B/\omega_p^2} = \sqrt{\frac{\omega Bc}{4\pi Ne^2}},$$

где $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi Ne^2}{m^*}}$ — плазменная (ленгмюровская) частота, N — число электронов проводимости в единице объема кристалла, e, m^* — их заряд и эффективная масса, c — скорость света.

Частотный спектр геликонов $\omega(\boldsymbol{k})$ квадратичный, а для звуковых волн линейный. Поэтому при отсутствии взаимодействия между геликонами и звуком их дисперсионные кривые пересекаются. Для поперечного звука, распространяющегося со скоростью s_t вдоль магнитного поля, такое пересечение происходит при значениях ω и $\boldsymbol{B}$, для которых выполняется равенство

$$\omega\Omega_B = (s_t\omega_p/c)^2. \tag{33.59}$$

В результате взаимодействия акустических и геликонных волн возникают новые волны, представляющие линейную их суперпозицию. «Смешивание» особенно велико в области резонанса. Теория этого явления развивалась в работе Канера и Скобова [89].

Здесь мы рассмотрим простейший случай, когда волны распространяются в щелочном металле вдоль магнитного поля $\boldsymbol{B}$. В таких металлах поверхности Ферми сферические, а закон дисперсии электронов проводимости изотропен и квадратичен

$$\epsilon(\boldsymbol{k}) = \hbar^2\boldsymbol{k}^2/2m^*, \tag{33.60}$$

где m^* — эффективная масса электрона.

В § 31 было показано, что в сильных магнитных полях, когда выполняются неравенства

$$1/\tau,\ \omega,\quad qv \ll \Omega_B,$$

в металлах могут распространяться геликоны.

При выполнении неравенства $qv \ll \Omega_B$ согласно (33.28) во взаимодействии электронов с решеткой главную роль играет индукционное взаимодействие. Если $\hat{\sigma}$ — тензор поперечной проводимости, то поперечный ток (в плоскости xy) электронов в металле определяется выражением

$$\boldsymbol{j} = \hat{\sigma}\left(\boldsymbol{E} + \frac{1}{c}\left[\frac{\partial \boldsymbol{u}}{\partial t}\,\boldsymbol{B}\right]\right), \tag{33.61}$$

где компоненты тензора проводимости имеют вид

$$\hat{\sigma}_{xx} = \hat{\sigma}_{yy} = \frac{Ne^2}{m^*\Omega_B\tau}, \qquad \hat{\sigma}_{yx} = -\hat{\sigma}_{xy} = \frac{Ne^2}{m^*\Omega_B}. \tag{33.62}$$

Магнитное поле $\boldsymbol{B}$ оказывает на звуковую волну взаимодействие, сила которого определяется током (33.61) с помощью выражения

$$\boldsymbol{f} = \frac{1}{c}[\boldsymbol{jB}].$$

Таким образом, взаимодействующие переменные электромагнитного и звукового поля определяются системой уравнений

$$\begin{gathered}\frac{\partial^2 \boldsymbol{u}}{\partial t^2} - s_t^2\frac{\partial^2 \boldsymbol{u}}{\partial r^2} = \frac{1}{c\rho}[\boldsymbol{jB}], \quad \operatorname{div}\boldsymbol{E} = \operatorname{div}\boldsymbol{H} = 0,\\ \operatorname{rot}\boldsymbol{H} = \frac{4\pi}{c}\boldsymbol{j}, \quad \operatorname{rot}\boldsymbol{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial t},\end{gathered} \tag{33.63}$$

где $\boldsymbol{E}$ и $\boldsymbol{H}$ — напряженности электрического и магнитного переменных полей, $\boldsymbol{B}$ — постоянное внешнее поле, ρ — массовая плотность кристалла.

Полагая все переменные величины $\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{H}$, $\boldsymbol{u}$ в (33.63) зависящими от координат и времени по закону $\exp[i(qz - \omega t)]$, можно преобразовать (33.63) к виду

$$\begin{gathered}(q^2 s_t^2 - \omega^2)\,\boldsymbol{u} = \frac{1}{\rho c}[\boldsymbol{jB}],\\ q^2c^2\boldsymbol{E} = i4\pi\omega\boldsymbol{j}, \quad \boldsymbol{j} = \hat{\sigma}\left\{\boldsymbol{E} - \frac{i\omega}{c}[\boldsymbol{uB}]\right\}.\end{gathered} \tag{33.64}$$

Для решения системы уравнений (33.64) введем циркулярно поляризованные величины

$$E = E_x - iE_y, \quad j = j_x - ij_y, \quad u = u_x - iu_y,$$

тогда, исключая $\boldsymbol{E}$ и $\boldsymbol{u}$ из полученной системы уравнений, находим уравнение, определяющее $\boldsymbol{j}$:

$$\left(1-\frac{c^2q^2}{4\pi\omega\sigma}\right)\boldsymbol{j}=\frac{B^2q^2\boldsymbol{j}}{4\pi\rho\left(q^2s_t^2-\omega^2\right)}, \qquad (33.65)$$

где

$$\sigma=\hat{\sigma}_{yx}-i\hat{\sigma}_{xx}=\frac{Ne^2}{m^*\Omega_B}\left(1-\frac{i}{\tau\Omega_B}\right). \qquad (33.66)$$

Условие нетривиальной разрешимости однородного уравнения (33.65) приводит к дисперсионному уравнению для связанных звуковых и геликонных волн

$$\left[\omega^2-q^2v_h^2\left(1-\frac{i}{\tau\Omega_B}\right)^{-1}\right]\left(\omega^2-q^2s_t^2\right)=\frac{\omega^2q^2B^2}{4\pi\rho}, \qquad (33.67)$$

где $v_h=c\sqrt{\omega\Omega_B/\omega_p^2}$ — скорость геликонных волн.

Правая часть уравнения (33.67) обусловлена индукционным взаимодействием между геликонами и звуком. В пределе бесконечной плотности кристалла ($\rho\to\infty$) это взаимодействие исчезает и дисперсионное уравнение (33.67) распадается на два независимых уравнения, определяющих дисперсии невзаимодействующих звуковых и геликонных волн.

Взаимодействие между геликонами и звуком наиболее велико, когда выполняются условия резонанса $v_h=s_t$, если одновременно выполняется неравенство $qv\ll\Omega_B$, характеризующее магнитные поля, при которых возможны геликоны. Последнее неравенство можно записать в виде

$$\omega/\Omega_B\ll s_t/v_h. \qquad (33.68)$$

Для металлов со значениями $N\approx10^{22}$ *см*$^{-3}$, $s_t\approx10^5$ *см/с* и $v_h\approx$ $\approx10^8$ *см/с* условие резонанса $v_h=s_t$ выполняется вместе с условием существования (33.68) геликонов при частотах $\omega/2\pi\approx100$ *Мгц* в полях $\boldsymbol{B}=50-100$ *кэ*.

При фиксированной частоте ω и при условии малости безразмерных величин

$$\Delta\equiv\frac{s_t^2-v_h^2}{v_h^2}, \quad \Gamma\equiv(\tau\Omega_B)^{-1}, \quad \delta^2=B^2/4\pi\rho s_t^2 \qquad (33.69)$$

решение дисперсионного уравнения (33.67) можно записать в виде

$$q_{1,2}^2=\left(\frac{\omega}{s_t}\right)^2\left[1+\frac{1}{2}(\Delta+i\Gamma)\pm\frac{1}{2}\sqrt{(\Delta+i\Gamma)^2+4\delta^2}\right]. \qquad (33.70)$$

Характер связи геликонов со звуковой волной характеризуется относительной величиной параметров δ^2 и Γ^2. При малых временах релаксации выполняется неравенство

$$4\delta^2\ll\Gamma^2. \qquad (33.71)$$

В этом случае связь геликонов со звуком слабая и выражение (33.70) принимает значения

$$q_1^2 \approx \left(\frac{\omega}{s_t}\right)^2 (1+\Delta+i\Gamma), \quad q_2^2 \approx \left(\frac{\omega}{s_t}\right)^2 \left(1-\frac{\delta^2}{\omega+i\Gamma}\right) \text{ при } \Delta > 0,$$
$$q_1^2 \approx \left(\frac{\omega}{s_t}\right)^2 \left(1-\frac{\delta^2}{\Delta+i\Gamma}\right), \quad q_2^2 \approx \left(\frac{\omega}{s_t}\right)^2 (1+\Delta+i\Gamma) \text{ при } \Delta < 0. \tag{33.72}$$

В случае больших времен релаксации осуществляется случай сильной связи геликонов со звуком

$$4\delta^2 \gg \Gamma^2. \tag{33.73}$$

В этом случае в резонансной области ($\Delta^2 < 4\delta^2$) разделение геликонов и звуковых волн невозможно и закон дисперсии двух смешанных волн определяется формулой

$$q_{1,\,2}^2 = \left(\frac{\omega}{s_t}\right)^2 [1 \pm \delta + i\Gamma/2].$$

Обе волны имеют одинаковое затухание.

Вдали от резонанса ($\Delta^2 \gg 4\delta^2$) и в случае сильной связи (33.73) решения (33.70) имеют такой же вид, как и в случае слабой связи. Следовательно, можно сказать, что величина δ (33.69) играет роль эффективной ширины области резонансного взаимодействия геликона и звука.

В случае рассмотренного выше распространения звука вдоль внешнего магнитного поля взаимодействие геликонов осуществляется только с поперечным звуком. При распространении звука под углом к магнитному полю возможно взаимодействие и продольного звука с геликонами. Однако в этом случае, по-видимому, не реализуется случай сильной связи.

ГЛАВА VII

ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

§ 34. Метод потенциала деформации в ковалентных кристаллах

В пятой и шестой главах исследовались электронные состояния в идеальной решетке с атомами (ионами), жестко закрепленными в ее узлах. Это приближение соответствует предельному переходу к атомам (ионам) с бесконечно большой массой. Смещения атомов из их равновесных положений в идеальной решетке вызывает нарушение строгой периодичности потенциального поля, которое сопровождается локальным изменением электронного состояния. И, наоборот, локальное изменение электронного состояния приводит к локальному изменению сил взаимодействия между атомами и, следовательно, к локальной деформации решетки и возбуждению колебаний атомов-фононов. В связи с этим говорят, что между электронами и фононами имеется взаимодействие. Такое *электрон-фононное взаимодействие* проявляется даже при абсолютном нуле. При увеличении температуры его роль существенно возрастает.

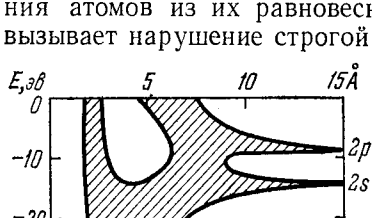


Рис. 40. Изменение энергий электронов 2*s* и 2*p* атомных орбит атомов углерода при изменении расстояния между атомами.

Электрон-фононное взаимодействие обусловливает ряд специфических явлений в кристалле: 1) движение электронов в кристалле всегда сопровождается движением поля деформации (*поляронный эффект*); 2) электроны, испуская и поглощая фононы, переходят из одних состояний движения в другие; 3) в некоторых особых случаях взаимодействие электронов с фононами приводит к появлению сверхпроводимости и другим изменениям состояния твердого тела.

В ковалентных (неионных) кристаллах, в частности в полупроводниках типа германия и кремния, взаимодействие электронов

с фононами можно описать с помощью *деформационного потенциала*, введенного Бардиным и Шокли [115]. Деформационный потенциал характеризует изменение энергетических состояний электронов при изменении расстояний между атомами в кристалле. Рис. 40 иллюстрирует изменение энергетических состояний электронов атомных орбит $2s$ и $2p$ при однородном изменении расстояний между атомами углерода в кристалле алмаза.

Среди элементарных возбуждений кристалла наибольшую роль играют длинноволновые возбуждения. При исследовании этих возбуждений кристалл можно рассматривать как непрерывную среду. Напомним, как описывается деформация в непрерывной среде ([116], ч. II, § 1). Пусть поле векторов смещений $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$ характеризует малое смещение точки $\boldsymbol{r}$ в новое положение $\tilde{\boldsymbol{r}}$, т. е.

$$\tilde{\boldsymbol{r}} = \boldsymbol{r} + \boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}). \tag{34.1}$$

Поле векторов смещения $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$ меняет расстояния между двумя близкими точками. В частности, изменение квадрата расстояния между двумя близкими точками можно записать в виде

$$\sum_{i=1}^{3} (\widetilde{\delta x_i})^2 = \sum_{i=1}^{3} \left(\delta x_i + \sum_{j=1}^{3} \xi_{ij}(\boldsymbol{r})\, \delta x_j \right)^2,$$

где

$$\xi_{ij}(\boldsymbol{r}) \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \tag{34.2}$$

— вещественный симметричный *тензор деформации*. Этот тензор можно привести к главным осям. Тогда изменения малых длин вдоль главных осей определяются выражениями

$$\widetilde{\delta x_\nu} = (1 + \xi_{\nu\nu})\, \delta x_\nu, \qquad \nu = 1,\ 2,\ 3, \tag{34.3}$$

где

$$\xi_{\nu\nu} \equiv \frac{\partial u_\nu}{\partial x_\nu} \tag{34.4}$$

— *главные значения тензора деформации*. Изменение объема при деформации (34.1) равно

$$\widetilde{\delta V} = (1 + \xi_{11})\,(1 + \xi_{22})\,(1 + \xi_{33})\, \delta V \approx \left(1 + \sum_{\nu} \xi_{\nu\nu} \right) \delta V.$$

Относительное изменение объема выражается через тензор деформации

$$\rho \equiv \frac{\widetilde{\delta V} - \delta V}{\delta V} = \sum_{\nu} \xi_{\nu\nu} = \operatorname{Sp} \xi. \tag{34.5}$$

Из определения (34.4) следует равенство

$$\operatorname{Sp} \xi = \operatorname{div} \boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}), \tag{34.6}$$

поэтому относительное изменение объема можно выразить непосредственно через векторы смещения $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$.

В кристаллах кубической сингонии вблизи центра зоны Бриллюэна $\boldsymbol{k}$-пространства изоэнергетические поверхности имеют сферическую форму. В приближении эффективной массы в идеальном кристалле закон дисперсии имеет простой вид

$$E(\boldsymbol{k}) = \hbar^2 \boldsymbol{k}^2 (2m^*)^{-1}. \tag{34.7}$$

Предположим, что в результате упругой деформации кристалла в нем создана область с повышенной плотностью и, следовательно, с повышенной поляризуемостью. Электрон проводимости будет притягиваться к месту с повышенной поляризуемостью. Таким образом, область уплотнения действует на электрон проводимости как потенциальная яма, которая вследствие инерционности смещений атомов не успевает следить за движением электрона.

Притяжение со стороны ямы понижает энергию электрона. Строго говоря, это понижение определяется деформацией кристалла не только в месте нахождения электрона, но и в окрестной области. При деформациях, мало изменяющихся в пределах нескольких постоянных решетки, можно считать, что понижение энергии электрона (изменение закона дисперсии) в некоторой точке кристалла определяется деформацией в той же точке.

При малых деформациях, характеризуемых тензором деформации ξ, закон дисперсии примет вид

$$E(\boldsymbol{k},\ \xi(\boldsymbol{r})) = E(\boldsymbol{k}) - \sigma \operatorname{Sp} \xi(\boldsymbol{r}), \tag{34.8}$$

где σ — некоторый параметр, слабо зависящий от $\boldsymbol{k}$ при малых $\boldsymbol{k}$. Его величину можно оценить, если допустить, что закон дисперсии (34.7) сохраняет свой вид вплоть до энергии Ферми

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{2/3}.$$

При изменении объема эта энергия изменяется на величину

$$\delta E_F = -\frac{2}{3} E_F \frac{\delta V}{V} = -\frac{2}{3} E_F \operatorname{Sp} \xi.$$

Следовательно, параметр σ определяется равенством

$$\sigma = \frac{2}{3} E_F.$$

В некоторых кристаллах изоэнергетические поверхности в приближении эффективной массы являются поверхностями второго порядка

$$E(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{2}\hbar^2 \sum_{\nu,\,\mu} k_\nu k_\mu (m^*_{\nu\mu})^{-1}. \tag{34.9}$$

В таких кристаллах при деформации изменение $E(\boldsymbol{k})$ обусловлено не только относительным изменением объема $\rho = \mathrm{Sp}\,\xi$, но и тензором деформации сдвига

$$\eta_{\nu\mu} = \xi_{\nu\mu} - \frac{1}{3}\,\delta_{\nu\mu}\,\mathrm{Sp}\,\xi, \tag{34.10}$$

характеризующим изменение формы без изменения объема. В общем случае изменение $E(\boldsymbol{k})$ при малых деформациях можно записать в виде

$$E(\boldsymbol{k},\ \xi_{\nu\mu}) - E(\boldsymbol{k}) = -\sigma\,\mathrm{Sp}\,\xi + \beta \sum_{\nu,\,\mu} k_\nu k_\mu \eta_{\nu\mu}(r)\left(m^*_{\nu\mu}\right)^{-1}, \tag{34.11}$$

где σ и β — два параметра.

Если деформация неоднородна, то тензор деформации $\xi_{\nu\mu}(\boldsymbol{r})$ зависит от координаты $\boldsymbol{r}$. Предполагается, что выражение (34.11) сохраняет свой вид и для неоднородных плавно изменяющихся деформаций. В соответствии с адиабатическим приближением его можно рассматривать как дополнительную к (19.1) потенциальную энергию электронов в решетке, которую называют *деформационным потенциалом*

$$W_d(\boldsymbol{r}) = -\sigma\,\mathrm{Sp}\,\xi(\boldsymbol{r}) + \beta \sum_{\nu,\,\mu} k_\nu k_\mu \eta_{\nu\mu}(\boldsymbol{r})\left(m^*_{\nu\mu}\right)^{-1}. \tag{34.12}$$

В изотропных кристаллах это выражение упрощается:

$$W_d(\boldsymbol{r}) = -\sigma\,\mathrm{Sp}\,\xi(\boldsymbol{r}) = -\sigma\,\mathrm{div}\,\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}). \tag{34.13}$$

Деформационный потенциал (34.13) определяет в координатном представлении оператор энергии взаимодействия электронов с длинноволновыми акустическими колебаниями.

Согласно § 8 оператор вектора смещений $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$ атома из узла $\boldsymbol{n}$ в представлении чисел заполнения фононов имеет вид

$$\boldsymbol{u}(\boldsymbol{n}) = \sum_{s,\,q} \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\Omega_s(\boldsymbol{q})}}\,\boldsymbol{e}_s(\boldsymbol{q})\left(b_{qs} + b^+_{-q,\,s}\right) e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{n}}, \tag{34.14}$$

где $\Omega_s(\boldsymbol{q}) = qc_s$ — частота, c_s — скорость длинноволновых акустических фононов ветви s; $\boldsymbol{e}_s(\boldsymbol{q}) = \boldsymbol{e}_s(-\boldsymbol{q})$ — единичный вектор поляризации фононов; M — суммарная масса атомов, входящих в состав одной элементарной ячейки; N — число элементарных ячеек кристалла.

Подставив значение (34.14) в (34.13), находим оператор деформационного потенциала в представлении чисел заполнения акустических фононов

$$W_d(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{q}} F_a(\boldsymbol{q})\left(b_{q\alpha} - b^+_{-q,\,a}\right) e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}}, \tag{34.15}$$

где

$$F_a(\boldsymbol{q}) = -i\sigma\sqrt{\frac{\hbar|\boldsymbol{q}|}{2Mc_a}}. \tag{34.16}$$

Если колебания решетки разделяются на продольные и поперечные (см. § 8), то индекс a характеризует продольную ветвь акустических колебаний. Две поперечные ветви акустических колебаний в (34.15) вклада не вносят.

Для дальнейшего преобразования оператора (34.15) к представлению чисел заполнения одноэлектронных состояний в зоне проводимости с энергией и волновыми функциями

$$E(\boldsymbol{k}) = \frac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m^*}, \qquad \psi_k(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}\exp(i\boldsymbol{kr}) \tag{34.17}$$

введем согласно § 21 операторные функции

$$\widehat{\Psi}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{k}} a_{\boldsymbol{k}}\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}),$$

где $a_{\boldsymbol{k}}$ и $a^+_{\boldsymbol{k}}$ — фермиевские операторы уничтожения и рождения электрона в состояниях (34.17). Тогда оператор взаимодействия электронов с продольными акустическими фононами (34.15) примет вид

$$H_{\text{int}} \equiv \int \Psi^+(\boldsymbol{r})\, W_d(\boldsymbol{r})\, \Psi(\boldsymbol{r})\, d^3r = \\ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k},\,\boldsymbol{q}} F_a(\boldsymbol{q})\, a^+_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} a_{\boldsymbol{k}} (b_{\boldsymbol{q}a} - b^+_{-\boldsymbol{q},\,a}). \tag{34.18}$$

В полученном выражении опущен оператор

$$H^{(u)}_{\text{int}} = \sum_{\boldsymbol{k},\,\boldsymbol{q},\,\boldsymbol{g}(\neq 0)} F(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{g})\, a_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}+\boldsymbol{g}} a_{\boldsymbol{k}} (b_{\boldsymbol{q}a} - b^+_{-\boldsymbol{q},\,a}), \tag{34.19}$$

где $\boldsymbol{g}$ — не равные нулю векторы обратной решетки. Оператор (34.19) описывает процессы «*переброса*», в отличие от оператора (34.18), который описывает *процессы нормального рассеяния* *). При процессах переброса даже длинноволновые фононы могут рассеивать электрон на очень большие углы. При этом в рассеянии участвуют как продольные, так и поперечные фононы даже в том случае, когда они разделяются на чисто продольные и чисто поперечные. Рассеяние с перебросом принципиально не отличается от нормального рассеяния, однако оно имеет место лишь в том случае, когда волновой вектор электрона равен или

*) Процессы переброса учитывают дискретную периодическую структуру кристалла.

больше наименьшего расстояния между соседними поверхностями Ферми в расширенном $\boldsymbol{k}$-пространстве. Поэтому при достаточно низкой температуре, когда возбуждены лишь длинноволновые фононы, процессы рассеяния с перебросом не играют роли («вымерзают»). Однако при повышении температуры процессы переброса могут дать основной вклад в удельное сопротивление (см. также § 9). Ниже мы будем рассматривать только нормальное рассеяние.

Каждое слагаемое в операторе (34.18) характеризует процессы испускания и поглощения фонона электроном. Им можно сопоставить диаграммы Фейнмана, изображенные на рис. 41. Сплошные стрелки, направленные к узловым точкам, соответствуют операторам уничтожения, а стрелки, направленные от узловых точек, — операторам рождения соответствующих электронных состояний. Волнистые линии относятся к операторам фононов.

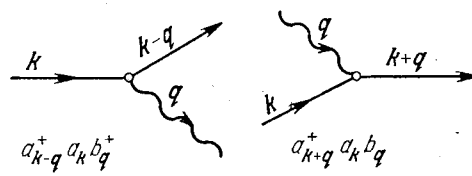


Рис. 41. Диаграммы Фейнмана, иллюстрирующие процесс поглощения и испускания фононов электроном.

34.1. Виртуальные фононы, сопровождающие электрон в ковалентном кристалле. Одноэлектронные возбуждения, взаимодействующие с продольными фононами, описываются оператором

$$H = H_0 + H_{\text{int}}, \tag{34.20}$$

где

$$H_0 = \sum_{\boldsymbol{k}} E(\boldsymbol{k})\, a^+_{\boldsymbol{k}} a_{\boldsymbol{k}} + \sum_{\boldsymbol{q}} \hbar\Omega(\boldsymbol{q}) \left[b^+_{\boldsymbol{q}} b_{\boldsymbol{q}} + \frac{1}{2} \right], \tag{34.21}$$

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k},\,\boldsymbol{q}} F_a(\boldsymbol{q})\, a^+_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} a_{\boldsymbol{k}} \left(b_{\boldsymbol{q}} - b^+_{-\boldsymbol{q}} \right). \tag{34.22}$$

Без учета взаимодействия (34.22) состояний одного электрона с волновым вектором $\boldsymbol{k}$ и акустических фононов $\nu_{\boldsymbol{q}}$ с волновыми векторами $\boldsymbol{q}$ определяются функциями

$$|\boldsymbol{k},\ \nu_{\boldsymbol{q}}\rangle = a^+_{\boldsymbol{k}} \frac{1}{\sqrt{\nu_{\boldsymbol{q}}!}} \left(b^+_{\boldsymbol{q}} \right)^{\nu_{\boldsymbol{q}}} |0\rangle. \tag{34.23}$$

Этому состоянию соответствует энергия

$$\mathscr{E}_{\boldsymbol{k},\,\nu_{\boldsymbol{q}}} = E(\boldsymbol{k}) + \left(\nu_{\boldsymbol{q}} + \frac{1}{2} \right) \hbar\Omega(\boldsymbol{q}), \tag{34.24}$$

где

$$E(\boldsymbol{k}) = \frac{\hbar^2 \boldsymbol{k}^2}{2m^*}, \qquad \Omega(\boldsymbol{q}) = c_a |\boldsymbol{q}|. \tag{34.25}$$

Рассмотрим, как изменится состояние (34.23) при учете взаимодействия (34.22), если последнее рассматривать как малое возмущение. Стационарные состояния без реальных фононов (температура абсолютного нуля) с учетом взаимодействия (34.22) в первом приближении теории возмущений определяются функцией

$$\Psi_{k0} = |\,k;\ 0\rangle - \sum_{k_1,\ q} \frac{1}{D(k,\ q)} |\,k_1;\ 1_q\rangle \langle k_1;\ 1_q\,|\,H_{\text{int}}\,|\,k;\ 0\rangle, \qquad (34.26)$$

где

$$D(k,\ q) \equiv E(k-q) + \hbar\Omega(q) - E(k) = \frac{\hbar^2}{2m^*}[q(q+Q) - 2kq], \qquad (34.27)$$

$$Q \equiv 2m^* c_a q/\hbar\,|\,q\,|,$$

$$\langle k_1;\ 1_q\,|\,H_{\text{int}}\,|\,k;\ 0\rangle = -i\sigma \sqrt{\frac{\hbar\,|\,q\,|}{2MNc_a}}\,\delta_{k_1,\ k-q}. \qquad (34.27a)$$

Если эффективная масса электрона m^* совпадает с массой свободного электрона и $c_a \approx 5\cdot 10^5$ *см/сек*, то $Q = 10^6$ *см*$^{-1}$. При всех $|\,k\,|$, меньших $^1/_2 Q$, выражение $D(k,\ q)$ не обращается в нуль. Следовательно, при малых $F_a(q)$ и $k \ll Q$ использование первого приближения (34.26) оправдано. При этом можно положить

$$D(k,\ q) \approx D(0,\ q) = \hbar^2 q(q+Q)/2m^*. \qquad (34.28)$$

Вычислим среднее число фононов в состоянии (34.26). Оно определяется выражением

$$\langle \nu_{k0}\rangle = \langle \Psi_{k0} \Big| \sum_q b_q^+ b_q \Big| \Psi_{k0}\rangle.$$

Подставляя в это выражение значения (34.27а) и (34.28), получаем (при $2k < Q$)

$$\langle \nu_{k0}\rangle = \sum_q \frac{|\langle k-q;\ 1_q\,|\,H_{\text{int}}\,|\,k;\ 0\rangle|^2}{D^2(0,\ q)} = \frac{2(m^*)^2\sigma^2}{Mc_a N\hbar^3} \sum_q [|\,q\,|(q+Q)^2]^{-1}. \qquad (34.29)$$

Для вычисления суммы по q перейдем от суммы к интегралу по правилу

$$\frac{1}{N}\sum_q \ldots = \frac{v}{2\pi^2}\int_0^{\pi/a} \ldots q^2\,dq,\quad v = a^3,\quad a - \text{постоянная решетки.}$$

Тогда, учитывая равенство

$$\int_0^a \frac{x\,dx}{(x+b)^2} = \ln\left(1+\frac{a}{b}\right) - \left(\frac{b}{a}+1\right)^{-1},$$

находим окончательное выражение *) (при $2k \ll Q$)

$$\langle \nu_{k0} \rangle = \left(\frac{m^*\sigma}{\pi}\right)^2 \frac{v}{Mc_a\hbar^3}\left[\ln\left(1+\frac{\pi}{Qa}\right) - \left(\frac{aQ}{\pi}+1\right)^{-1}\right]. \qquad (34.30)$$

Для численной оценки среднего числа виртуальных фононов, сопровождающих медленный электрон, положим

$$\sigma \approx 5\cdot 10^{-11}\ эрг, \quad m^* = 10^{-28}\ г, \quad \frac{M}{v} = 5\ \frac{г}{см^3}, \quad \frac{\pi}{aQ} = 100.$$

Тогда получим $\langle \nu \rangle \approx 0{,}04$, что указывает на слабую связь медленных электронов с продольными акустическими фононами и оправдывает использование первого порядка теории возмущений. Таким образом, учет взаимодействия электронов с фононами кристалла не изменяет зонного характера спектра электронов и ведет к небольшому смещению границ зон и изменению эффективной массы электрона [117, 118] (см. § 34.2).

Каждое слагаемое в сумме (34.29) определяется произведением матричных элементов

$$\langle 0;\ \boldsymbol{k}\,|\,H_{\text{int}}\,|\,\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q};\ 1_q\rangle\langle 1_q;\ \boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}\,|\,H_{\text{int}}\,|\,\boldsymbol{k};\ 0\rangle,$$

чему соответствует график Фейнмана на рис. 42, согласно которому электрон в точке a испускает фонон и поглощает его в точке б.

Итак, медленное движение электрона в зоне проводимости ковалентных кристаллов сопровождается перемещением локальной деформации кристалла, которая на языке теории возмущений описывается как процесс испускания и последующего поглощения электроном виртуальных фононов, изображенный графически на рис. 42. Такое наглядное описание отражает только метод вычисления, но не отражает реального процесса испускания и поглощения фононов, так как для образования реальных фононов с энергией $\hbar\Omega_q$ медленный электрон не имеет достаточной энергии.

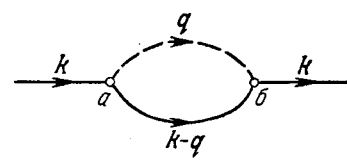


Рис. 42. Диаграмма Фейнмана испускания и поглощения виртуальных фононов электроном.

34.2. Перенормировка спектра медленных электронов и испускание фононов. Рассмотренное в предыдущем параграфе взаимодействие электронов с фононами приводит к изменению их закона

*) Если при вычислении (34.29) использовать не приближенное выражение (34.28), а (34.27), то получим при $2k < Q$

$$\langle \nu_{k0} \rangle = \left(\frac{m^*\sigma}{2\pi}\right)^2 \frac{v}{Mc_a\hbar^3}\left[Q\ln\frac{(Q-2k)\left(\frac{\pi}{a}+Q+2k\right)}{(Q+2k)\left(\frac{\pi}{a}+Q-2k\right)} + 2k\ln\frac{\left(Q+\frac{\pi}{a}\right)^2-4k^2}{Q^2-4k^2}\right].$$

дисперсии. При малых энергиях электрона $|\boldsymbol{k}| \ll Q$ это изменение сводится только к смещению полосы энергий $E(\boldsymbol{k})$ по отношению к ее положению без учета взаимодействия с фононами и к увеличению эффективной массы электрона. При этом состояние кристалла с определенной энергией и волновым вектором является сложной комбинацией одноэлектронного состояния с виртуальными фононами (деформацией решетки). Иногда такое состояние называют состоянием «одетого электрона». В энергии этого состояния содержится и энергия деформации решетки, а сохраняющийся волновой вектор является суперпозицией волнового вектора электрона и волновых векторов виртуальных фононов. Волновой вектор каждого «голого» электрона не является интегралом движения.

Для иллюстрации вышесказанного достаточно вычислить энергию «одетого» электрона во втором приближении теории возмущений. Если учесть, что согласно (34.18) оператор H_{int} связывает состояние $|\boldsymbol{k};\ 0\rangle$ только с состояниями $|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q};\ 1_q\rangle$, то энергия электрона во втором порядке теории возмущений примет вид

$$\mathscr{E}(\boldsymbol{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} - \sum_q |\langle \boldsymbol{k}-\boldsymbol{q};\ 1_q | H_{\text{int}} | \boldsymbol{k};\ 0\rangle|^2 \frac{1}{D(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{q})}, \quad (34.31)$$

где $D(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{q})$ определено выражением (34.27).

Используя (34.27а) и разложение

$$\frac{1}{D(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{q})} = \frac{2m^*}{\hbar^2 q\,(q+Q)}\left(1 + \frac{2k\mu}{q+Q} + \frac{4k^2\mu^2}{(q+Q)^2} + \ldots\right),$$

где $Q = 2m^* c_a/\hbar$, μ — косинус угла между векторами $\boldsymbol{k}$ и $\boldsymbol{q}$, и переходя от суммы по q к интегралу по правилу

$$\sum_q \ldots = \frac{vN}{(2\pi)^2} \int_{-1}^{1} d\mu \int_0^{q_m} \ldots q^2\, dq,$$

преобразуем (34.31) к виду

$$\mathscr{E}(\boldsymbol{k}) = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*} - B\right)\boldsymbol{k}^2 - A, \quad (34.32)$$

где

$$A = \frac{\sigma^2 m^* v}{2\pi^2\hbar^2 c_a M} \int_0^{q_m} \frac{q^2\, dq}{q+Q} = \zeta\left[\frac{1}{2}x^2 - x + \ln(1+x)\right], \quad (34.33)$$

$$B = \frac{\sigma^2 m^* v}{3\pi^2\hbar^2 c_a M} \int_0^{q_m} \frac{q^2\, dq}{(q+Q)^3} = \frac{2}{3}\zeta\left[\frac{2x+1}{2(x+1)^2} - \frac{1}{2} + \ln(1+x)\right], \quad (34.34)$$

$$x = q_m \approx \frac{\pi}{a}, \quad \zeta = \left(\frac{\sigma m^*}{\pi\hbar}\right)^2 \frac{vQ}{M}.$$

Таким образом, вследствие электрон-фононного взаимодействия дно зоны проводимости понижается на величину (34.33), а эффек-

тивная масса электрона увеличивается:

$$m^* \to m^*/(1-2m^*B/\hbar^2). \qquad (34.35)$$

Полученный результат справедлив только в области дна зоны проводимости. При всех значениях $\boldsymbol{k}$, удовлетворяющих неравенству

$$|\boldsymbol{k}| \geqslant {}^1/_2 Q, \qquad (34.36)$$

формула (34.35) неприменима даже при слабой связи электронов с фононами, так как величина $D(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q})$ при некоторых значениях $\boldsymbol{q}$ обращается в нуль. Неприменимость теории возмущений (34.26) для описания процессов взаимодействия электрона с фононами при выполнении неравенства (34.36) обусловлена вырождением состояний нулевого приближения, которое связано с возможностью испускания и поглощения электроном реальных фононов. В самом деле, состояния $|\boldsymbol{k};\ 0\rangle$ и $|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q};\ 1_q\rangle$ имеют одинаковую энергию при всех значениях $\boldsymbol{q}$, при которых $D(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q})=0$. Если в начальный момент времени задано состояние $|\boldsymbol{k};\ 0\rangle$, то через некоторое время система перейдет в состояние $|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q};\ 1_q\rangle$, т. е. электрон излучит фонон 1_q с энергией Ω_q. Если в начальный момент задано состояние системы: один электрон и ν_q фононов с волновой функцией $|\boldsymbol{k};\ \nu_q\rangle$, то возможно как испускание, так и поглощение фононов электроном. Вероятности таких процессов в одну секунду определяются в первом приближении с помощью известной формулы теории квантовых переходов (*золотое правило Ферми* [5], § 93)

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \text{кон} | H_{\text{int}} | \text{нач} \rangle|^2 \delta(\mathscr{E}_{\text{кон}} - \mathscr{E}_{\text{нач}}). \qquad (34.37)$$

Применяя эту формулу к случаю испускания и поглощения электроном одного фонона, получим, соответственно, в приближении эффективной изотропной массы электрона

$$w^{(+)}_{q\boldsymbol{k}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \boldsymbol{k}-\boldsymbol{q};\ \nu_q+1 | H_{\text{int}} | \boldsymbol{k};\ \nu_q \rangle|^2 \delta\{D(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q})\}, \qquad (34.38)$$

$$w^{(-)}_{q\boldsymbol{k}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \boldsymbol{k}+\boldsymbol{q};\ \nu_q-1 | H_{\text{int}} | \boldsymbol{k};\ \nu_q \rangle|^2 \delta\{D_-(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q})\}, \qquad (34.39)$$

где $\delta\{D\}$ — дельта-функция Дирака,

$$D(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q}) = \frac{\hbar^2}{2m^*}(q^2 - 2\boldsymbol{k}\boldsymbol{q} + qQ), \quad D_-(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q}) = \frac{\hbar^2}{2m^*}(q^2 + 2\boldsymbol{k}\boldsymbol{q} - qQ). \qquad (34.40)$$

Учитывая явный вид оператора взаимодействия (34.17), получаем

$$\begin{aligned} |\langle \boldsymbol{k}-\boldsymbol{q};\ \nu_q+1 | H_{\text{int}} | \boldsymbol{k};\ \nu_q \rangle|^2 &= \frac{\sigma^2 \hbar |q|}{2MNc_a}(\nu_q+1), \\ |\langle \boldsymbol{k}+\boldsymbol{q};\ \nu_q-1 | H_{\text{int}} | \boldsymbol{k};\ \nu_q \rangle|^2 &= \frac{\sigma^2 \hbar |q|}{2MNc_a}\nu_q. \end{aligned} \qquad (34.41)$$

При абсолютном нуле $\nu_q = 0$ и формула (34.38) характеризует вероятность спонтанного испускания в одну секунду электроном одного фонона с волновым вектором $\boldsymbol{q}$. Полная вероятность спонтанного испускания в одну секунду любых фононов определяется выражением

$$w_{\boldsymbol{k}}^{(+)} = \sum_{\boldsymbol{q}} w_{\boldsymbol{q}\boldsymbol{k}}^{(+)} = \frac{\pi\sigma^2}{MNc_a} \sum_{\boldsymbol{q}} |\boldsymbol{q}| \, \delta\{D(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q})\}.$$

Переходя в этом выражении от суммы к интегралу и используя правило вычисления интегралов, содержащих дельта-функцию

$$\int F(x)\,\delta\{\varphi(x)\}\,dx = \sum_{x_i} F(x_i) \left| \left(\frac{\partial\varphi(x)}{\partial x}\right)_{x=x_i} \right|^{-1},$$

где x_i — корни уравнения $\varphi(x) = 0$, получим

$$w_{\boldsymbol{k}}^{(+)} = \frac{v\sigma^2}{4\pi Mc_a} \int_{-1}^{1} d\mu \int_0^{q_m} q^3 \delta\{D(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q})\}\,dq =$$

$$= \begin{cases} \dfrac{\sigma^2 v m^*}{\pi\hbar^2 Mc_a}\left(kQ + \dfrac{4}{3}k^2\right) & \text{при } 2k \geqslant Q, \\ 0 & \text{при } 2k < Q. \end{cases} \qquad (34.42)$$

Из (34.42) следует, что минимальная скорость электрона, начиная с которой он способен излучать фононы, равна скорости звуковых волн в кристалле

$$v_{\min} = \frac{\hbar k_{\min}}{m^*} = \frac{\hbar Q}{2m^*} = c_a, \qquad (34.43)$$

так как только при $k \geqslant k_{\min}$ функция $D(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q})$ может обращаться в нуль. Это условие совпадает с пороговым условием для черенковского излучения фотонов в кристалле при прохождении быстрых электронов. Из (34.43) следует, что пороговое значение энергии электрона равно

$$E_{\min} = \frac{\hbar^2 k_{\min}^2}{2m^*} = \frac{1}{2} m^* c_a^2.$$

При $c_a = 5 \cdot 10^5$ *см/сек*, $m^* \approx 10^{-27}$ *г*, $E_{\min} \approx 1{,}2 \cdot 10^{-16}$ *эрг* $\approx \sim 10^{-4}$ *эв*.

Отличная от нуля вероятность спонтанного перехода (34.42) из состояний $|\boldsymbol{k}; 0\rangle$ при $2k \geqslant Q$ указывает, что эти состояния не являются стационарными. Их время жизни T_k, т. е. время, необходимое для испускания одного фонона, связано с $w_{\boldsymbol{k}}^{(+)}$ простым соотношением

$$T_k = \hbar / w_{\boldsymbol{k}}^{(+)}.$$

Неопределенность энергии в состоянии $|\boldsymbol{k}, 0\rangle$ при $2k \geqslant Q$ равна

$$\Delta E = \hbar / T_k = \hbar w_{\boldsymbol{k}}^{(+)}.$$

Формально неопределенность энергии в состоянии $|\boldsymbol{k}, 0\rangle$ можно учесть, добавив к энергии $E(\boldsymbol{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ мнимую энергию $\frac{i}{2}\hbar w_k^{(+)}$.

Поглощение реальных фононов возможно при всех скоростях электрона. Поглощение и испускание фононов изменяет состояние движения электрона. При этом изменение волнового вектора $\boldsymbol{k}$ вдоль его первоначального направления изменяет величину потока электронов и приводит к сопротивлению при прохождении тока через кристалл. Следовательно, для вычисления сопротивления металла и полупроводника надо определить скорость изменения среднего значения вектора $\boldsymbol{k}$ вдоль его первоначального направления

$$\frac{k}{\tau_k} \equiv -\frac{dk}{dt} = -\sum_q \mu q \left(w_{kq}^{(+)} + w_{kq}^{(-)}\right), \tag{34.44}$$

где μ — косинус угла между $\boldsymbol{k}$ и $\boldsymbol{q}$. Здесь $1/\tau_k$ — частота столкновений электрона с фононами. Параметр τ_k называется *временем релаксации импульса или транспортным временем столкновения.*

В металлах (и даже в некоторых полупроводниках) энергия электронов значительно больше энергии фононов $\hbar\omega_q$, поэтому можно положить

$$D(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q}) \approx D_-(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q}) \approx \frac{\hbar^2}{2m^*}(q^2 + 2kq\mu). \tag{34.45}$$

Такое приближение соответствует учету только упругого взаимодействия электронов с фононами. При температуре, значительно превышающей дебаевскую, произведение $\nu_q \hbar\omega_q$ равно тепловой энергии Θ q-й моды фононных колебаний. В этом случае в приближении (34.45)

$$w_{kq}^{(+)} \approx w_{kq}^{(-)} \approx \frac{\pi\sigma^2\Theta}{MN\hbar c_a^2}\delta\left[\frac{\hbar^2}{2m^*}(q^2 + 2kq\mu)\right].$$

Подставляя эти значения в (34.44), находим

$$\frac{1}{\tau_k} = -\frac{2\pi\sigma^2\Theta}{kMN\hbar c_a^2}\sum_q q\mu\delta\left[\frac{\hbar^2}{2m^*}(q^2 + 2kq\mu)\right].$$

После перехода от суммы по $\boldsymbol{q}$ к интегралу, получаем

$$\frac{1}{\tau_k} = -\frac{v\sigma^2\Theta}{2\pi kM\hbar c_a^2}\int_{-1}^{1}\mu\, d\mu \int_0^{q_m} q^3\delta\left[\frac{\hbar^2}{2m^*}(q^2 + 2kq\mu)\right]dq = \frac{mv\sigma^2 k\Theta}{\pi\hbar^3 M c_a^2}, \tag{34.46}$$

где v — объем элементарной ячейки.

Таким образом, при высоких температурах сопротивление зависит от энергии электрона и линейно зависит от температуры.

При низких температурах

$$w_{k,q}^{(+)} + w_{k,q}^{(-)} = \frac{\pi\sigma^2}{MNc_a}(\nu_q + 1/2)\, q\delta\left[\frac{\hbar^2}{2m^*}(q^2 + 2kq\mu)\right], \tag{34.47}$$

где

$$\nu_q = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_q}{\Theta}\right) - 1\right]^{-1}, \quad \omega_q = qc_a.$$

Подставив (34.47) в (34.44), находим

$$\frac{1}{\tau_k} = -\frac{\pi\sigma^2}{kMNc_a}\sum_q \mu q^2 (\nu_q + {}^1/_2)\,\delta\left[\frac{\hbar^2}{2m^*}(q^2 + 2kq\mu)\right] =$$

$$= \frac{vm\sigma^2}{\pi M\hbar^2 c_a}\left(\frac{4}{5}k^2 + \frac{\Theta^5}{4\hbar^5 c_a^5}\int_0^\infty \frac{x^4\,dx}{e^x - 1}\right). \qquad (34.48)$$

Таким образом, при низких температурах сопротивление возрастает пропорционально пятой степени температуры.

34.3. Взаимодействие электрона с деформацией решетки при условии сильной связи. Полученные в предыдущих разделах этого параграфа результаты базировались на использовании теории возмущений. Возникает, однако, вопрос, не могут ли существовать кристаллы со столь малыми модулями упругости и большими эффективными массами электронов, при которых взаимодействие электрона проводимости с продольными акустическими колебаниями приводит к локальной деформации решетки, достаточной для образования глубокой потенциальной ямы, в которой электрон может совершать стационарное движение с дискретной энергией. В этом случае дополнительное поступательное движение электрона сопровождалось бы перемещением локальной деформации (большое число виртуальных фотонов) и масса электрона относительно такого движения значительно возросла бы.

Для исследования этого вопроса используем вариационный метод и адиабатическое приближение. Для оправдания условия применимости адиабатического приближения необходимо, чтобы кинетическая энергия движения атомов решетки была значительно меньше кинетической энергии движения электронов. В этом случае движение атомов можно рассматривать классически, а движение электронов квантовомеханически. Для упрощения исследуем нижайшее энергетическое состояние электрона без поступательного перемещения. Оптически изотропный кристалл рассматривается как непрерывная среда.

Взаимодействие электрона с продольными акустическими колебаниями характеризуется потенциальной энергией (деформационный потенциал (34.13))

$$w(\boldsymbol{r}) = -\sigma\rho(\boldsymbol{r}), \qquad (34.49)$$

где $\rho(\boldsymbol{r})$ — относительное изменение объема (34.5), $\boldsymbol{r}$ — координата электрона. Пренебрегая кинетической энергией решетки, в соответствии с нулевым порядком адиабатической теории возмущений

можно написать энергию системы (электрон + решетка) в виде интеграла

$$E\{\varphi,\ \rho\} = \int \left[\frac{\hbar^2}{2m^*}(\nabla\psi)^2 - \sigma\psi^2(\boldsymbol{r})\,\rho(\boldsymbol{r}) + \frac{1}{2}\beta\rho^2(\boldsymbol{r})\right] d^3r, \quad (34.50)$$

где m^* — эффективная масса электрона, β — упругая постоянная, $\psi(\boldsymbol{r})$ — вещественная волновая функция электронов, удовлетворяющая условию нормировки

$$\int \psi^2(\boldsymbol{r})\, d^3r = 1. \quad (34.51)$$

Первое слагаемое в (34.50) характеризует кинетическую энергию электрона, второе — его взаимодействие с энергией деформации решетки и третье — энергию упругой деформации.

При фиксированной деформации $\rho(\boldsymbol{r})$ минимизация функционала по отношению к $\psi(\boldsymbol{r})$ при дополнительном условии (34.51) приводит к уравнению

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 - \sigma\rho(\boldsymbol{r}) - E(\rho)\right]\psi(\boldsymbol{r}) = 0.$$

Если решение этого уравнения $\psi_0(\boldsymbol{r})$, соответствующее нижайшему электронному состоянию при фиксированном ρ, подставить в (34.50), то получим адиабатическую потенциальную энергию

$$E\{\rho\} = \int \left[\frac{\hbar^2}{2m^*}(\nabla\psi_0)^2 - \sigma\psi_0^2(\boldsymbol{r})\,\rho(\boldsymbol{r}) + \frac{1}{2}\beta\rho^2(\boldsymbol{r})\right] d^3r,$$

минимизация которой определит деформацию $\rho(\boldsymbol{r})$.

Абсолютный минимум функционала (34.50) можно найти, варьируя вначале по $\rho(\boldsymbol{r})$, а затем по $\psi(\boldsymbol{r})$. В результате варьирования по ρ получаем

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \frac{\sigma}{\beta}\psi^2(\boldsymbol{r}). \quad (34.52)$$

Подстановка (34.52) в (34.50) дает функционал, зависящий только от $\psi(\boldsymbol{r})$:

$$E\{\psi\} = \int \left[\frac{\hbar^2}{2m^*}(\nabla\psi(r))^2 - \frac{\sigma^2}{2\beta}\psi^4(\boldsymbol{r})\right] d^3r. \quad (34.53)$$

Минимизацию этого функционала выполним с помощью пробной функции

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \left(\frac{\mu\sqrt{2}}{a}\right)^{3/2} \exp\left[-\pi\left(\frac{\mu r}{a}\right)^2\right], \quad (34.54)$$

удовлетворяющей условию нормировки (34.51), μ — безразмерный положительный вариационный параметр, a — постоянная решетки. Подставив (34.54) в (34.53), находим

$$E(\mu) = \frac{2\pi\hbar^2}{2m^*a^2}\mu^2 - \frac{\sigma^2}{2\beta a^3}\mu^3. \quad (34.55)$$

Здесь первое слагаемое определяет кинетическую энергию, которая возрастает при локализации, а второе слагаемое — потенциальную энергию системы.

Функция $E(\mu)$ имеет экстремальные значения $E_1=0$ и $E_2=2\pi^3\hbar^6\beta^2/m^*\sigma^4$, соответственно, при значениях $\mu_1=0$ и $\mu_2=2\pi\hbar^2\beta a/m^*\sigma^2$. Для значений $\mu>1{,}5\mu_2$ функция $E(\mu)$ становится отрицательной (рис. 43). Развитая выше упрощенная теория применима только для значений $\mu<1$. При возрастании μ (при уменьшении радиуса области локализации) становится неприменимым метод эффективной массы электрона; деформация кристалла не будет плавной функцией координат; изменится потенциальная энергия (34.49) взаимодействия электрона с деформацией [119].

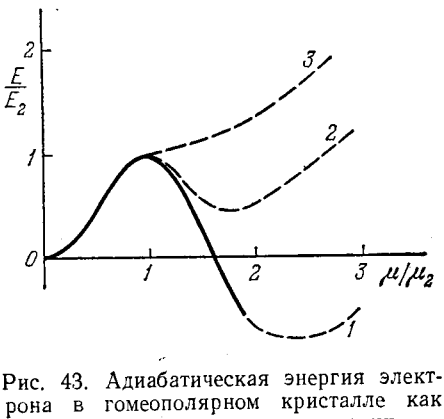


Рис. 43. Адиабатическая энергия электрона в гомеополярном кристалле как функция параметра локализации.

Плотность кристалла и его поляризуемость возрастают при уменьшении радиуса области деформации только в том случае, когда последний значительно превышает постоянную решетки. Когда радиусы области деформации и локализации электронного состояния сравниваются с постоянной решетки, их уменьшение может приводить только к возрастанию энергии. Если при увеличении μ возрастание $E(\mu)$ начнется с отрицательных значений (пунктирная кривая *1* на рис. 43), то локализованное состояние будет энергетически выгоднее нелокализованного ($\mu=0$). Если возрастание $E(\mu)$ начинается с положительных значений (пунктирная кривая *2* на рис. 43), то локализованное состояние будет метастабильным. В обоих случаях, однако, такие локализованные состояния отделены от нелокализованных большим потенциальным барьером.

Наконец, при некоторых параметрах кристалла кривая $E(\mu)$ при увеличении μ не имеет минимума (пунктирная кривая *3* на рис. 43). В этом случае устойчивым состоянием будет состояние без локализации электрона ($\mu=0$). В следующем разделе мы проведем качественное исследование условий локализации электрона, отказавшись от континуальной модели и адиабатического приближения.

Здесь мы рассмотрели только нижайшее состояние, соответствующее нулевому значению импульса поступательного движения электрона вместе с локальной деформацией решетки. Поскольку

в кристалле электрон перемещается вместе с деформацией, то эффективная масса, соответствующая этому движению, весьма велика.

Более подробно этот вопрос обсуждается в следующем разделе.

34.4*. Эффективная масса электрона, сильно взаимодействующего с деформацией решетки. В 34.3 рассматривался случай сильной связи электронов с деформацией решетки при использовании адиабатического приближения и континуальной модели кристалла. Было показано, что при некоторых условиях электрону энергетически выгодно образовать в кристалле глубокую локальную деформацию сравнительно малого радиуса. Проведенное исследование обладало рядом недостатков: 1) состояние электрона малого радиуса нельзя рассматривать в континуальной модели кристалла; 2) постулировалась возможность использования адиабатического приближения; 3) не учитывалась следующая из трансляционной модели кристалла возможность поступательного движения электрона вместе с деформацией.

Исследование зависимости энергии электронов от суммарного импульса «одетого» электрона позволит определить его эффективную массу. Ниже, следуя работе Тоязавы [120], мы постараемся освободиться от указанных выше ограничений. Естественно, что для получения обозримых результатов придется использовать другие упрощения. Рассмотрим кристалл кубической сингонии. При описании одноэлектронных состояний будем использовать приближение сильно связанных электронов (см. § 20.3). В этом случае оператор энергии электронов, отсчитываемый от энергии $\varepsilon_a - w_0$, при учете взаимодействия с ближайшими атомами определяется выражением

$$H_{\text{el}} = -w_a \sum_{n,\,m}^{\sim} a^{+}_{n+m} a_n, \tag{34.56}$$

w_0 и w_a — матричные элементы (20.16); знак «$\sim$» над суммой указывает, что суммирование по $\boldsymbol{m}$ выполняется по узлам решетки, соседним с $\boldsymbol{n}$.

Проведя в (34.56) каноническое преобразование

$$a_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}} a_{\boldsymbol{k}} \exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{a}), \tag{34.57}$$

мы убедимся, что состояние электрона, соответствующее волновому вектору $\boldsymbol{k}$, обладает энергией, превышающей $\varepsilon_a - w_0$:

$$E_0(k) = -w_a \sum_{m} e^{ikm} = -2w_a (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a). \tag{34.58}$$

Для простого кубического кристалла в области малых значений ka можно преобразовать (34.58) к виду

$$E_0(\boldsymbol{k}) = -6w_a + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + \ldots,$$

где m^* — эффективная масса электрона в зоне проводимости, связанная с параметром w_a соотношением

$$w_a = \hbar^2/(2m^* a^2). \qquad (34.58а)$$

Оператор энергии продольных акустических колебаний решетки, взаимодействующих с электроном, имеет вид

$$H_{\text{ph}} = \sum_{\boldsymbol{q}} \hbar c_a |\boldsymbol{q}| b_{\boldsymbol{q}}^+ b_{\boldsymbol{q}}, \qquad (34.59)$$

где c_a — скорость звуковой волны. Наконец, оператор энергии взаимодействия электрона с продольной ветвью акустических колебаний можно записать в виде (см. (34.18))

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n,\boldsymbol{q}} F_a(\boldsymbol{q}) (b_{\boldsymbol{q}} - b_{-\boldsymbol{q}}^+) a_n^+ a_n e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{n}}, \qquad (34.60)$$

где

$$F_a(\boldsymbol{q}) \equiv -i\sigma \sqrt{\frac{\hbar |\boldsymbol{q}|}{2Mc_a}} = -F_a^*(\boldsymbol{q}), \qquad (34.61)$$

M — масса атома, σ — параметр, характеризующий величину взаимодействия.

Исследуем вариационным методом нижайшее состояние оператора полной энергии

$$H = H_{\text{el}} + H_{\text{ph}} + H_{\text{int}}, \qquad (34.62)$$

соответствующее определенному значению волнового вектора $\boldsymbol{k}$. Для этого используем пробную функцию в виде *)

$$|\psi_{\boldsymbol{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{n}} e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{n}} S_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{n}) a_{\boldsymbol{n}}^+ |0\rangle, \qquad (34.63)$$

*) Пробная функция (34.63) является простейшей. Более общей была бы пробная функция вида

$$|\psi_{\boldsymbol{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{n}} e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{n}} S_{\boldsymbol{k}}(n) \sum_{\boldsymbol{m}} \Phi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{m}) a_{\boldsymbol{n}+\boldsymbol{m}}^+ |0\rangle, \qquad (34.63а)$$

где $\Phi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{m})$ — также подлежащая определению функция, удовлетворяющая условию $\sum_{\boldsymbol{m}} |\Phi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{m})|^2 = 1$ и характеризующая распределение электрона вокруг узла $\boldsymbol{n}$. Используемое же приближение $\Phi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{m}) = \delta_{0,\boldsymbol{m}}$ может быть оправдано только в случае состояний электрона малого радиуса. К сожалению, вычисления с пробной функцией (34.63а) пока еще провести не удалось.

где $|0\rangle$ — вакуумное состояние относительно электронов и фононов,

$$S_k(\boldsymbol{n}) \equiv \exp\left[\sum_q \beta_k^*(\boldsymbol{q},\ \boldsymbol{n})\, b_q - \text{э. с.}\right], \tag{34.64}$$

$$\beta_k(\boldsymbol{q},\ \boldsymbol{n}) \equiv f_k(\boldsymbol{q})\, e^{-iq\boldsymbol{n}},\ S_k^{-1}(\boldsymbol{n}) = S_k^{\dagger}(\boldsymbol{n}). \tag{34.65}$$

Функция $f_k(\boldsymbol{q})$ подлежит определению из условия минимума функционала

$$J\{f_k\} = \langle \psi_k | H | \psi_k \rangle. \tag{34.66}$$

Оператор $S_k(\boldsymbol{n})$ характеризует деформацию решетки вокруг узла $\boldsymbol{n}$, т. е. смещение равновесных положений, вокруг которых происходят колебания нормальных координат. В этом легко убедиться, если учесть, что

$$\begin{aligned} S_k^{-1}(\boldsymbol{n})\, b_q S_k(\boldsymbol{n}) &= b_q - \beta_k(\boldsymbol{q},\ \boldsymbol{n}), \\ S_k^{-1}(\boldsymbol{n})\, b_q^{\dagger} S_k(\boldsymbol{n}) &= b_q^{\dagger} - \beta_k^*(\boldsymbol{q},\ \boldsymbol{n}). \end{aligned} \tag{34.67}$$

Используя далее тождество (см. математическое дополнение Г — формула (Г.12))

$$\langle 0 | \exp(\alpha b_q^{\dagger} - \alpha^* b_q) \exp(\gamma^* b_q - \gamma b_q^{\dagger}) | 0 \rangle = \exp\left[\alpha^*\gamma - \tfrac{1}{2}(|\alpha|^2 + |\gamma|^2)\right]$$

и выражения (34.67) и (34.65), получаем следующее выражение для функционала (34.66):

$$\begin{aligned} J\{f_k\} = &- w_a \sum_m{}^{\sim} \exp[i\boldsymbol{k}\boldsymbol{m} - \zeta_k(\boldsymbol{m})] + \\ &+ \sum_q \hbar\,|\boldsymbol{q}|\, c_a\, |f_k(\boldsymbol{q})|^2 + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q F_a(\boldsymbol{q})\,[f_k(\boldsymbol{q}) - f_k^*(\boldsymbol{q})]. \end{aligned} \tag{34.68}$$

В этом выражении $\sum_m{}^{\sim}$ обозначает суммирование по векторам $\boldsymbol{m}$, направленным от некоторого узла к ближайшим другим. В частности, в простой кубической решетке

$$\boldsymbol{m} = \{\pm a,\ 0,\ 0\},\ \{0,\ \pm a,\ 0\},\ \{0,\ 0,\ \pm a\}. \tag{34.68а}$$

Неизвестная функция $\zeta_k(\boldsymbol{m})$ определяется выражением (для кристаллов с центром симметрии)

$$\zeta_k(\boldsymbol{m}) = 2 \sum_q \sin^2\left(\frac{1}{2}\,\boldsymbol{q}\boldsymbol{m}\right) |f_k(\boldsymbol{q})|^2. \tag{34.69}$$

Минимизируя функционал (34.68) по $f_k(q)$, имеем

$$f_k(\boldsymbol{q}) = F_a(\boldsymbol{q})\,[\sqrt{N}\,\Xi(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{q})]^{-1}, \tag{34.70}$$

где

$$\Xi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q}) = \hbar c_a |\boldsymbol{q}| + 2w_a \sum_{\boldsymbol{m}}^{\sim} e^{-\zeta_k(\boldsymbol{m})} \sin\left[\left(\boldsymbol{k} - \frac{1}{2}\boldsymbol{q}\right)\boldsymbol{m}\right]. \quad (34.71)$$

Подставив значение (34.70) в (34.69) и (34.68), получаем

$$\zeta_k(\boldsymbol{m}) = \frac{2}{N}\sum_{\boldsymbol{q}} \frac{|F_a(q)|^2}{(\Xi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q}))^2} \sin^2\left(\frac{1}{2}\boldsymbol{q}\boldsymbol{m}\right), \quad (34.72)$$

$$E(\boldsymbol{k}) = -w_a \sum_{\boldsymbol{m}}^{\sim} [1 + \zeta_k(\boldsymbol{m})] \exp\{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{m} - \zeta_k(\boldsymbol{m})\} - \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{q}} \frac{|F_a(q)|^2}{\Xi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q})}. \quad (34.73)$$

В предельном случае слабой связи электронов с фононами в (34.71) можно положить $\zeta_k(\boldsymbol{m}) \approx 0$, тогда

$$\Xi_0(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q}) \approx \hbar c_a |\boldsymbol{q}| - E_0(\boldsymbol{k}) + E_0(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{q}), \quad (34.74)$$

где

$$E_0(\boldsymbol{k}) = -w_a \sum_{\boldsymbol{m}}^{\sim} \exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{m}) \quad (34.75)$$

— энергия свободного электрона в зоне проводимости (см. (34.58)).

Подставив значение (34.74) и $\zeta_k(\boldsymbol{m}) = 0$ в (34.73), находим энергию электрона, взаимодействующего с фононами

$$E(\boldsymbol{k}) = E_0(\boldsymbol{k}) - \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{q}} \frac{|F_a(q)|^2}{E_0(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{q}) - E_0(\boldsymbol{k}) + \hbar c_a |\boldsymbol{q}|}. \quad (34.76)$$

Это выражение в точности совпадает с выражением (34.31), полученным во втором порядке теории возмущений по взаимодействию.

В пределе гипотетической очень сильной связи $\zeta_k(\boldsymbol{m}) \gg 1$ $\Xi_\infty(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q}) \approx \hbar c_a |\boldsymbol{q}|$ и энергия электрона согласно (34.73) равна

$$E_\infty(k) = -\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{q}} \frac{|F_a(q)|^2}{\Xi_\infty(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q})} = -\frac{\sigma^2}{2Mc_a^2}. \quad (34.77)$$

В случае промежуточной связи функции $\zeta_k(\boldsymbol{m})$ определяются системой уравнений (34.72), число которых равно числу ближайших соседей, учитываемых в сумме по $\boldsymbol{m}$. При фиксированном $\boldsymbol{k}$ в простом кубическом кристалле все $\zeta_k(\boldsymbol{m})$ одинаковы и (34.72) сводится к одному трансцендентному уравнению. Рассмотрим это уравнение для значения $\boldsymbol{k} = 0$. Обозначим $\zeta_0(\boldsymbol{m}) \equiv \zeta$. Если использовать дебаевское приближение для описания продольной акустической ветви колебаний, т. е. положить $\sin(\boldsymbol{q}\boldsymbol{m}) \approx \boldsymbol{q}\boldsymbol{m}$, то (34.71) преобразуется к виду

$$\Xi(0, \boldsymbol{q}) \approx \hbar c_a |\boldsymbol{q}| + w_a a^2 \boldsymbol{q}^2 e^{-\zeta}. \quad (34.78)$$

Подставив это значение в (34.72), имеем при $\boldsymbol{k}=0$

$$\zeta=\frac{1}{6N}\sum_{q}\frac{a^2q^2\,|F_a(q)|^2}{[\hbar c_a\,|\,\boldsymbol{q}\,|+\omega_a a^2q^2e^{-\zeta}]^2}. \tag{34.79}$$

Перейдем от суммы по $\boldsymbol{q}$ к интегралу, используя преобразование

$$\frac{1}{N}\sum_{q}\ldots=3\int_0^1\ldots\xi^2\,d\xi,$$

где $q=q_0\xi$, q_0 — максимальный дебаевский волновой вектор фонона. Тогда (34.79) и (34.73) преобразуются к виду

$$\zeta=3g\gamma e^{2\zeta}\int_0^1\frac{\xi^3\,d\xi}{[\xi+\gamma e^{\zeta}]^2}, \tag{34.80}$$

$$-\frac{E(0)}{6\omega_a}=(1+\zeta)\,e^{-\zeta}+3g\gamma e^{\zeta}\int_0^1\frac{\xi^2\,d\xi}{\xi+\gamma e^{\zeta}}, \tag{34.81}$$

где

$$g=\frac{\sigma^2}{12\omega_a Mc_a^2}=\frac{m^*\sigma^2}{6a\hbar^2\beta}, \tag{34.82}$$

$\beta=\dfrac{Mc_a^2}{a^3}$ — упругая постоянная решетки; σ — параметр деформационного потенциала;

$$\gamma=\hbar c_a q_0\left(\frac{\hbar q_0^2}{2m^*}\right)^{-1} \tag{34.83}$$

— отношение максимальной энергии фононов к энергии свободных электронов с тем же волновым вектором. Тоязава [120] назвал это отношение *параметром неадиабатичности*, так как значение $\gamma=0$ соответствует нулевому адиабатическому приближению.

Решив уравнение (34.80), можно найти ζ как функцию параметра силы связи g и параметра неадибатичности γ. Подставив далее найденное значение ζ в уравнение (34.81), можно определить энергию электрона как функцию тех же параметров. Аналитическое решение этой задачи весьма сложно, поэтому Тоязава [120] предложил использовать параметрическое представление g и E как функции ζ. На рис. 44, *а* изображена такая зависимость для случая $k=0$ и $\gamma\ll 1$. Используя эти кривые, можно построить и кривую зависимости энергии электрона от параметра связи g (рис. 44, *б*).

Оказалось, что при $\gamma\ll 1$ функция ζ в области значений g между g_1 и g_2 трехзначная. Поэтому кривая зависимости энергии E от g имеет петлю с точкой пересечения при $g=g_c$. Устойчивые состояния с меньшей энергией отмечены толстыми линиями.

Среднее число виртуальных фононов, окружающих электрон в состоянии (34.63), определяется выражением

$$\langle n\rangle = \langle \psi_k \Big| \sum_q b_q^+ b_q \Big| \psi_k \rangle = \sum_q |f_k(q)|^2. \qquad (34.84)$$

Сравнивая это выражение с (34.69), мы видим, что число виртуальных фононов пропорционально ζ. При значениях параметра связи g, меньших g_c, решение с меньшей энергией соответствует

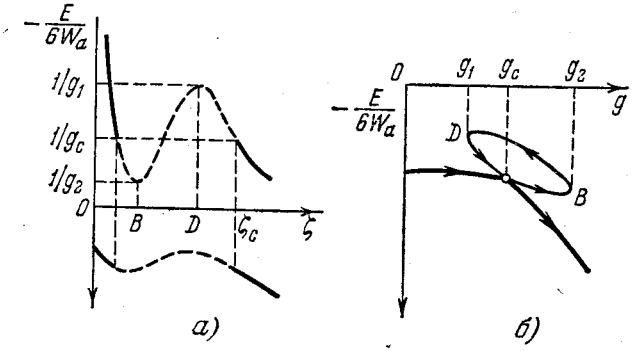


Рис. 44. Энергия электронов и число виртуальных фононов в зависимости от силы связи (g) электронов с продольными акустическими фононами.

малому значению ζ. При значениях g, больших g_c, состояниям с меньшей энергией соответствуют значения ζ, превышающие $\zeta_c = 3/4\gamma$. Переход от малых значений ζ к большим значениям происходит скачком (при $\gamma \ll 1$). Это скачкообразное изменение соответствует изменению характера движения электрона, обусловленному короткодействующими силами, вызываемыми локальным деформационным потенциалом.

Если аппроксимировать потенциальную энергию взаимодействия электрона с деформационным потенциалом сферической прямоугольной ямой с радиусом r_0 и глубиной U_0, то только при условии $2m^*U_0r_0^2\hbar^{-2} \geqslant (\pi/2)^2$ (см. [5], § 36) имеются стационарные состояния отрицательной энергии, соответствующие движению электрона в небольшом объеме. При $\boldsymbol{k} \neq 0$ на это движение накладывается поступательное движение с квазиимпульсом $\hbar\boldsymbol{k}$. При $2m^*U_0r_0^2\hbar^{-2} < (\pi/2)^2$ связанных состояний в яме нет — движение электрона при $k \neq 0$ только поступательное.

Итак, на основании расчетов Тоязавы [120] можно сделать следующие заключения. Если значение g меньше g_1, то имеется только одно состояние движения электрона с малым ζ, т. е. с малым числом виртуальных фононов, сопровождающих движение электрона. Этот случай соответствует кривой *3* рис. 43.

Если значение g находится в интервале $g_1 < g < g_c$, то кроме устойчивого состояния с малым значением ζ, т. е. нелокализованного, имеется метастабильное состояние с большей энергией и большим значением ζ, которое, следовательно, является «локализованным». Этот случай соответствует кривой *2* рис. 43.

Наконец, если g находится в интервале $g_c < g < g_2$, то состоянию с меньшей энергией соответствуют большие ζ, т. е. «локализация» электрона. Второе состояние с меньшим ζ нелокализовано и является метастабильным. Состояния с $g > g_2$, по-видимому, не реализуются.

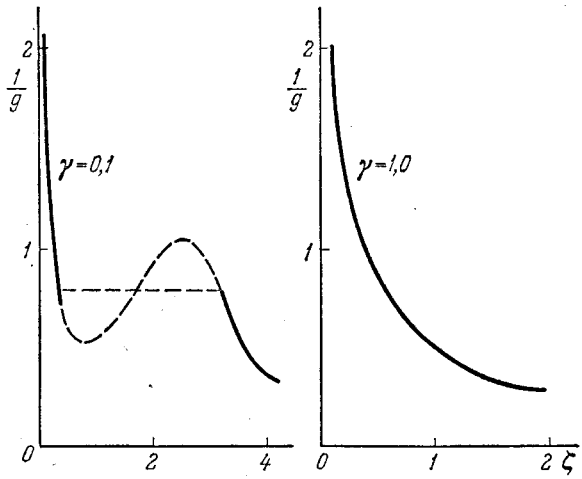


Рис. 45. Зависимость числа виртуальных фононов от силы связи (g) электронов с фононами для двух значений параметра неадиабатичности.

При возрастании параметра неадиабатичности γ большой локальной деформации начинает препятствовать кинетическая энергия движения атомов. При значениях $\gamma \geqslant 1$ кривая зависимости ζ от $1/g$ становится монотонной (рис. 45), следовательно, дискретное изменение состояния электрона исчезает. В этом случае нет резкой грани между «локализованными» и «нелокализованными» состояниями.

Зависимость $1/g$ от ζ, изображенная на рис. 45, напоминает изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса, определяющие давление реального газа как функцию его объема. При этом формально роль температуры играет параметр неадиабатичности γ, роль давления $1/g$, а роль объема ζ.

При $\zeta_k \ll 1$ число виртуальных фононов, окружающих электрон, мало и согласно (34.73) эффективная масса электрона, взаимодействующего с фононами, мало отличается от эффективной массы m^* электрона проводимости.

При $\zeta_k \gg 1$ число виртуальных фононов, окружающих электрон, велико. При этом согласно (34.71) $\Xi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q}) \approx \hbar c_a |\boldsymbol{q}|$ и ζ_k слабо зависит от $\boldsymbol{k}$. В этом случае из (34.73) следует

$$E(\boldsymbol{k}) - E(0) = -w_a \zeta e^{-\xi} \sum_m{}^{\sim} (e^{ikm} - 1) \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2M^*}, \qquad (34.85)$$

где

$$M^* = m^* \zeta^{-1} e^{\xi} \gg m^*.$$

При $g > g_c$ значение $\zeta \geqslant 1/\gamma$. Поэтому при $\gamma = 0{,}1$ и $g > g_c$ масса M^* превышает массу свободного электрона проводимости более чем в тысячу раз. В этом случае электрон практически неподвижен — «*самолокализован*».

Малая ширина энергетической зоны свободного электрона (большие m^*), малая константа упругости β кристалла и большой параметр σ, характеризующий связь электрона с деформацией решетки дают согласно (34.83) большие значения g. По-видимому, такие условия чаще реализуются для дырок и реже для электронов.

Возможность существования свободных и локализованных состояний электрона (дырки), из которых одно стабильно, а другое метастабильно и изменение их относительной роли при изменении параметров кристалла весьма важно для объяснения оптических и других свойств кристаллов, связанных с изменением состояния движения электрона (дырки).

34.5. Электрон, локализованный вблизи дефекта в ковалентном кристалле. Реальные кристаллы обычно содержат примесные атомы и дефекты кристаллической решетки. Такие дефекты идеального ковалентного кристалла могут служить центрами локализации электрона. Рассмотрим, как деформация решетки, обусловленная взаимодействием электронов с продольными акустическими колебаниями, влияет на локализацию.

Состояние электрона, локализовавшегося вблизи дефекта ковалентного кристалла при учете его взаимодействия с продольными акустическими колебаниями, исследовалось в работе Дейгена [121]. Здесь мы изложим простейшую теорию, опирающуюся на адиабатическое приближение и континуальную модель кристалла.

Предположим, что в кристалле имеется локальный дефект, который оказывает на электрон силовое воздействие, описываемое потенциальной энергией $U(\boldsymbol{r})$. Энергия системы: кристалл и электрон, находящийся в состоянии $\psi(\boldsymbol{r})$ и взаимодействующий с относительной деформацией $\rho(\boldsymbol{r})$, изображается интегралом

$$E\{\psi, \rho\} = \int \left[\frac{\hbar^2}{2m^*} (\nabla\psi(\boldsymbol{r}))^2 - \sigma\rho(\boldsymbol{r})\psi^2(\boldsymbol{r}) + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2}\beta\rho^2(r) + U(\boldsymbol{r})\psi^2(\boldsymbol{r})\right] d^3r. \qquad (34.86)$$

Эта энергия является функционалом относительно функций $\psi(\boldsymbol{r})$ и $\rho(\boldsymbol{r})$. Абсолютный минимум функционала (34.86) определит стационарное состояние электрона $\psi(\boldsymbol{r})$ и соответствующую деформацию кристалла $\rho(\boldsymbol{r})$.

В состоянии с фиксированным $\psi(\boldsymbol{r})$ вариация функционала (34.86) по отношению к изменению $\rho(\boldsymbol{r})$ дает

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \frac{\sigma}{\beta}\psi^2(\boldsymbol{r}). \tag{34.87}$$

Подстановка (34.87) в (38.86) превращает $E\{\psi, \rho\}$ в функционал, зависящий только от $\psi(\boldsymbol{r})$:

$$E\{\psi\} = \int \left[\frac{\hbar^2}{2m^*}(\nabla\psi)^2 - \frac{\sigma^2}{2\beta}\psi^4(\boldsymbol{r}) + U(\boldsymbol{r})\psi^2(\boldsymbol{r})\right] d^3r. \tag{34.88}$$

Предположим для определенности, что потенциальная энергия имеет кулоновский вид

$$U(\boldsymbol{r}) = -\frac{Ze^2}{\varepsilon r}, \tag{34.89}$$

где Ze — эффективный заряд локального центра, ε — диэлектрическая проницаемость кристалла. В этом случае минимум функцио-

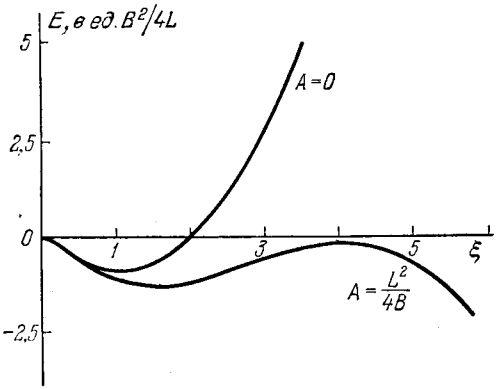


Рис. 46. Энергия локализации электрона вблизи дефекта в ковалентном кристалле.

нала (34.88) легко найти прямым вариационным методом. Полагая для простоты, что пробная функция

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \left(\frac{\mu\sqrt{2}}{a}\right)^{3/2} \exp\left[-\pi\left(\frac{\mu r}{a}\right)^2\right] \tag{34.90}$$

зависит только от одного вариационного параметра μ, преобразуем (34.90) к виду

$$E(\mu) = L\mu^2 - A\mu^3 - B\mu, \tag{34.91}$$

где

$$L=\frac{3\pi\hbar^2}{2m^*a^2},\quad A=\frac{\sigma^2}{2\beta a^2},\quad B=\frac{Ze^2\sqrt{2}}{\varepsilon}. \tag{34.92}$$

Функционал (34.91) в единицах $B^2/4L$ изображен на рис. 46 как функция $\xi=2L/B$. Кривая при $A=0$ не учитывает локальной деформации кристалла, вызванной взаимодействием электрона с акустическими колебаниями. Вторая кривая соответствует значению $A=L^2/4B$.

Естественно, что проведенные вычисления справедливы только для значений $\mu\lesssim 0{,}1$ (что соответствует $\xi\lesssim 0{,}2L/B$), когда еще справедлива континуальная модель и выражение (34.89).

§ 35. Электрон-фононное взаимодействие в ионных кристаллах

При исследовании акустических колебаний в ионных кристаллах (гл. III) отмечалось, что они не отличаются от соответствующих колебаний в ковалентных кристаллах. Взаимодействие электронов с акустическими колебаниями в ионных кристаллах также описывается потенциалом деформации. Такому взаимодействию соответствует оператор (34.18), согласно которому во взаимодействии участвуют только продольные фононы.

Взаимодействия электронов с оптическими фононами в ионных и ковалентных кристаллах существенно различаются, так как оптические колебания в ионных кристаллах связаны с относительным смещением электрических зарядов кристалла — его поляризацией. Взаимодействие электрона с поперечными оптическими колебаниями решетки играет значительную роль только при исследовании квантовых переходов электрона. Взаимодействие же с продольными оптическими колебаниями ионных кристаллов проявляется и при исследовании стационарных состояний электронов. В этом параграфе мы исследуем такое взаимодействие.

Взаимодействие электронов с продольными оптическими фононами осуществляется через электрическое поле поляризации, создаваемой электроном. Такое взаимодействие сказывается и на больших расстояниях.

В этом параграфе мы рассмотрим квазиклассическое описание взаимодействия электронов со статическим (поляризационным) смещением ионов из их равновесных положений. Предположим (в каких случаях это предположение оправдывается, будет видно ниже), что движение электрона локализовано в небольшой области кристалла. Создаваемое электроном среднее кулоновское поле вызывает локальную поляризацию кристалла. Электрическое поле поляризации в свою очередь оказывает силовое воздействие на электрон.

Неинерционное взаимодействие электрона с ионами кристалла включено в определение среднего периодического поля кристалла,

которое характеризует одноэлектронные состояния квазичастицы-электрона. Поэтому при исследовании влияния локальной поляризации кристалла следует учитывать только инерционную часть взаимодействия *), которое не успевает следить за быстрым движением электрона.

Инерционная часть поляризации определяется смещением ионов из равновесных положений и той частью их внутренней ионной поляризуемости, которая стационарно поддерживается смещенными ионами.

Дипольный момент единицы объема изотропного кристалла $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r})$, обусловленный инерционной поляризацией, определяется разностью

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{P}_0(\boldsymbol{r}) - \boldsymbol{P}_\infty(\boldsymbol{r}),$$

где

$$\boldsymbol{P}_0 = \frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi\varepsilon_0}\boldsymbol{D}$$

и

$$\boldsymbol{P}_\infty = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi\varepsilon_\infty}\boldsymbol{D},$$

соответственно, удельные дипольные моменты статической и высокочастотной поляризации; ε_0 — статическая диэлектрическая проницаемость; ε_∞ — диэлектрическая проницаемость в поле частоты, превышающей частоты колебаний ионов, но меньшей частот колебаний электронов, входящих в состав ионов. Таким образом,

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{D}(\boldsymbol{r})/4\pi\tilde{\varepsilon}, \tag{35.1}$$

где

$$\frac{1}{\tilde{\varepsilon}} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \tag{35.2}$$

— важный параметр, характеризующий взаимодействие электронов с длинноволновыми продольными колебаниями ионов в решетке. Для иллюстрации возможных значений $1/\tilde{\varepsilon}$ они приведены для некоторых кристаллов в табл. 11 наряду со значениями ε_0, ε_∞ и отношением m^*/m эффективной массы к массе свободного электрона.

Инерционная поляризация (35.1) создает скалярное электрическое поле в кристалле. Энергия электрона в этом поле

$$e\varphi(r) = -e\int \frac{\operatorname{div}\boldsymbol{P}(r)}{|r-r'|}\,d^3r', \qquad e>0. \tag{35.3}$$

*) Необходимо, однако, отметить общую неоднозначность определения электрон-фононного взаимодействия. Его вид зависит от того, какая часть истинного взаимодействия была включена в определение соответствующих квазичастиц — электронов, дырок и фононов.

Потенциальная энергия инерционной поляризации кристалла определяется выражением

$$U = \frac{1}{2}\int \boldsymbol{D}(\boldsymbol{r})\,\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r})\,d^3r = 2\pi\tilde{\varepsilon}\int \boldsymbol{P}^2(\boldsymbol{r})\,d^3r. \qquad (35.4)$$

Если инерционная поляризация локальна, то потенциальная энергия (35.3) имеет вид «ямы». В достаточно глубокой яме происходит автолокализация электрона. Электрон находится в яме в состояниях с дискретной энергией и своим средним полем поддерживает поляризацию решетки. Такое автолокализованное состояние электрона было названо *поляроном*. Идея об автолокализации электрона в идеальном ионном кристалле впервые была высказана Ландау [122] и интенсивно затем разрабатывалась Пекаром [123], Тябликовым [124, 125] и другими [126 — 128].

Таблица 11

Диэлектрические проницаемости и эффективная масса электронов в ионных кристаллах

	Cu_2O	NaI	KCl	NaCl	PbS	KBr	KI	NaBr	PbCl
ε_0	9	6,6	4,78	5,8	17,9	4,81	5,2	6,39	5,2
ε_∞	4	2,91	2,17	2,3	2,51	2,36	2,65	2,6	2,18
$1/\tilde{\varepsilon}$	0,139	0,192	0,25	0,257	0,3	0,22	0,19	0,23	0,26
m^*/m	1,81	3,25	1,85	2,78	0,46	1,87	2,11	2,96	1,78

Для устойчивости поляронного состояния необходимо, чтобы энергия связи электрона в потенциальной яме превышала среднюю энергию теплового движения ионов в кристалле. В некоторых случаях образующаяся потенциальная яма имеет недостаточную глубину для образования стационарных состояний, однако и в этом случае медленный электрон перемещается в кристалле вместе с полем поляризации.

Грубая модель для оценки радиуса полярона и энергии связи электрона была предложена Фрелихом. Согласно этой модели предполагается, что электрон в связанном $1s$-состоянии с равной вероятностью находится внутри сферы радиуса r_0. Потенциальная энергия электрона заряда e, равномерно распределенного по сфере радиуса r_0 и находящегося в среде с эффективной диэлектрической постоянной $\tilde{\varepsilon}$, равна $-e^2/\tilde{\varepsilon}r_0$, а кинетическая энергия (в приближении эффективной массы) $\hbar^2k^2/2m^*$. По соотношению неопределенности $k = 1/r_0$, поэтому полная энергия

$$E(r_0) = \hbar^2/(2m^*r_0^2) - e^2/\tilde{\varepsilon}r_0.$$

Значение r_0, минимизирующее $E(r_0)$, равно $r_0 = \hbar^2\tilde{\varepsilon}/m^*e^2$. Ему соответствует энергия

$$E_0 = -m^*e^4/(2\hbar^2\tilde{\varepsilon}^2). \tag{35.5}$$

35.1. Адиабатическая теория взаимодействия электронов с оптическими фононами. Используя вариационный принцип, Пекар [123] развил более строгую теорию сильного взаимодействия электронов с изотропным ионным диэлектриком. Кристалл рассматривался как непрерывная среда, описываемая вектором поляризации $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r})$. Кинетическая энергия движения ионов не учитывалась (адиабатическое приближение).

Следуя Пекару [123], запишем энергию электрона в кристалле в виде суммы трех слагаемых

$$E\{\psi, \boldsymbol{P}\} = \int \psi^*(\boldsymbol{r})\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2\right)\psi(\boldsymbol{r})\,d^3r + \\ + 2\pi\tilde{\varepsilon}\int \boldsymbol{P}^2(\boldsymbol{r})\,d^3r - \int \boldsymbol{P}(\boldsymbol{r})\,\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r})\,d^3r, \tag{35.6}$$

где

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r}) = e\int |\psi(\boldsymbol{r}_1)|^2 \frac{\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}|^3}\,d^3r_1 \tag{35.7}$$

— вектор индукции электрического поля, создаваемого в точке $\boldsymbol{r}$. Два первых слагаемых в (35.6) определяют энергию электрона и поля поляризации, последнее — их взаимодействие.

Выражение (35.6) следует рассматривать как функционал относительно функций $\psi(\boldsymbol{r})$ и $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r})$. В основном состоянии кристалла этот функционал должен иметь абсолютный минимум при независимых вариациях $\psi(\boldsymbol{r})$ и $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r})$ при условии сохранения нормировки

$$\int |\psi|^2\,d^3r = 1. \tag{35.8}$$

Приравнивая нулю вариацию функционала (35.6), обусловленную изменением $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r})$ при фиксированных ψ, получим связь между $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r})$ и $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r})$ в виде

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{D}(\boldsymbol{r})/4\pi\varepsilon, \tag{35.9}$$

где $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r})$ с помощью (35.7) выражается через $\psi(\boldsymbol{r})$. Подставив (35.9) в (35.6), находим функционал, зависящий только от $\psi(\boldsymbol{r})$,

$$J\{\psi(r)\} = \frac{\hbar^2}{2m^*}\int |\nabla\psi|^2\,d^3r - \frac{1}{8\pi\tilde{\varepsilon}}\int \boldsymbol{D}^2(\boldsymbol{r})\,d^3r. \tag{35.10}$$

Функционал (35.10) определяет энергию кристалла, в котором поляризация согласована с состоянием движения электрона, описываемым функцией $\psi(\boldsymbol{r})$. В частности, электрону, находящемуся в зоне проводимости (в приближении эффективной массы),

соответствует функция

$$\psi_k(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}}.$$

В этом состоянии неоднородная поляризация кристалла отсутствует и $J(\psi_k) = \hbar^2 k^2/2m^* \geqslant 0$. Электрону энергетически выгодно находиться не в зоне проводимости, а в состоянии $\psi(\boldsymbol{r})$, соответствующем движению электрона в ограниченной области кристалла. Это наиболее выгодное состояние можно найти из условия минимума функционала (35.10).

Для минимизации функционала (35.10) Пекар [123] применил прямой вариационный метод, аппроксимируя $\psi(\boldsymbol{r})$ функцией, содержащей ряд параметров. В простейшем случае можно использовать функцию, зависящую только от одного параметра. Например, можно выбрать функцию, удовлетворяющую условию нормировки в виде

$$\psi_0 = \frac{1 + r/r_0}{\sqrt{7\pi r_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right). \tag{35.11}$$

Подставив (35.11) в (35.10) и (35.7), из условия минимума находим

$$r_0 = 2\hbar^2 \tilde{\varepsilon}/m^* e^2. \tag{35.12}$$

При этом функции (35.11) соответствует значение функционала

$$J(\psi_0) = -0{,}054 E_a m^*/m\tilde{\varepsilon}^2, \tag{35.13}$$

где $E_a = \frac{me^2}{\hbar^2} \approx 27{,}2$ *эв* — атомная единица энергии. Выражение (35.13) определяет полную энергию кристалла. Ее абсолютное значение соответствует энергии тепловой «диссоциации» полярона, в результате которой электрон переходит на дно зоны проводимости и кристалл деполяризуется.

Связь электрона с продольным полем поляризации считается сильной, если

$$|J(\psi_0)| \equiv 0{,}054 E_a m^*/m\tilde{\varepsilon} \gg \Theta \approx 0{,}025 \text{ эв}.$$

Используя значения $\tilde{\varepsilon}$, из табл. 11 получим для кристаллов NaI и Cu_2O, соответственно, значения $J\{\psi_0\}$, равные 0,2 и 0,05 *эв*.

С помощью (35.9) и (35.7) можно вычислить поляризацию кристалла, соответствующую состоянию (35.11):

$$\boldsymbol{P}_0(\boldsymbol{r}) = \frac{e}{4\pi\tilde{\varepsilon}} \int |\psi_0(\boldsymbol{r}_1)|^2 \frac{\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}|^3} d^3 r_1. \tag{35.14}$$

Подставив это значение в (35.3), находим сферическую потенциальную яму, в которой движется электрон:

$$e\varphi(r) = -\frac{2e^2}{\tilde{\varepsilon} r_0}\left[\frac{r_0}{2r} - \exp\left(-\frac{2r}{r_0}\right)\left(\frac{r_0}{2r} + 0{,}76 + 0{,}52\frac{r}{r_0} + \ldots\right)\right] = \begin{cases} -\dfrac{2e^2}{\tilde{\varepsilon} r_0}\left(0{,}28 - \dfrac{r^2}{2r_0^2}\right) & \text{при } r \ll r_0; \\ -\dfrac{e^2}{\tilde{\varepsilon} r} & \text{при } r \gg r_0. \end{cases} \tag{35.15}$$

Чтобы вычислить энергию основного 1s-состояния полярона в фиксированной потенциальной яме (35.15), надо подставить значения (35.14) и (35.11) в (35.6), тогда получим

$$E_{1s} = -0{,}163\frac{m^*}{m\tilde{\varepsilon}} E_a. \tag{35.16}$$

Значение (35.16) равно энергии, которую надо затратить при «быстром» переводе электрона из поляронного состояния в зону проводимости. При таком переходе электрона поляризация кристалла сохраняет значение, которое она имела в состоянии (35.11). После перехода электрона поляризация исчезнет и выделится энергия

$$J(\psi_0) - E_{1s} = 0{,}109\frac{m^*}{m\tilde{\varepsilon}} E_a. \tag{35.17}$$

Если яма (35.15) достаточно глубока, то в ней возможны и другие дискретные уровни электрона. Они могли бы проявиться при фотопереходах из основного 1s-состояния ψ_0, так как в результате большой массы ионов фотопереходы происходят без изменения положения ионов — принцип Франка — Кондона. Дипольные фотопереходы из основного 1s-состояния возможны только в p-состояния. Энергия и волновая функция нижайшего p-состояния при фиксированной поляризации (35.14), соответствующей 1s-состоянию, могут быть найдены прямым вариационным методом с помощью функционала (35.6), в котором значение $\boldsymbol{P}$ выбирается равным (35.14). В качестве простейшей пробной функции можно взять функцию

$$\psi_p(r, \vartheta) = \left(\frac{2\zeta}{r_0}\right)^3 \frac{2\zeta r}{4!\, r_0}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\vartheta \exp\left(-\frac{\zeta r}{r_0}\right), \tag{35.18}$$

где r_0 совпадает с (35.12); ζ — является вариационным параметром. Функция (35.18) нормирована на единицу и ортогональна к функции основного состояния (35.11).

Подставив (35.18) в функционал

$$E_p\{\zeta, \boldsymbol{P}_0\} = \frac{\hbar^2}{2m^*}\int |\nabla\psi_p|^2\, d^3r + 4\pi\tilde{\varepsilon}\int \boldsymbol{P}_0^2(\boldsymbol{r})\, d^3r - \int \boldsymbol{P}_0\boldsymbol{D}_p\, d^3r,$$

где $\boldsymbol{D}_p(\boldsymbol{r})$ определено выражением (35.7) при $\psi=\psi_p$, мы убедимся, что он имеет минимальное значение при $\zeta_0=1{,}02$. При этом энергия

$$E_p=E\{\zeta_0,\ \boldsymbol{P}_0\}=-0{,}093\,\frac{m^*}{m\tilde{\varepsilon}^2}E_a. \tag{35.19}$$

Частота света, поглощаемого при фотопереходе $\psi_0\to\psi_p$, определена равенством

$$\hbar\omega=E_p-E_0\approx 0{,}05\,\frac{m^*}{m\tilde{\varepsilon}^2}E_a. \tag{35.20}$$

Рассмотренные выше пекаревские поляронные состояния можно рассматривать как связанные состояния электрона и локальной поляризации кристалла. Эти состояния могут обладать одной или несколькими внутренними дискретными энергиями. Они осуществляются только при больших значениях ($>4-5$) безразмерного параметра связи $\alpha=\frac{e^2}{\tilde{\varepsilon}}\sqrt{\frac{m^*}{2\hbar^2\Omega}}$ (см. § 36). Такие связанные состояния — *поляроны*, могут перемещаться через кристалл как единое целое с некоторой эффективной массой — *массой полярона*.

Эффективная масса полярона в его поступательном движении была вычислена Ландау и Пекарем [129] в предположении малой скорости v полярона

$$v\ll\Omega r_0,$$

где r_0 определено выражением (35.12), Ω — частота колебаний ионов.

Для вычисления эффективной массы полярона надо определить зависимость энергии кристалла от скорости полярона v с точностью до членов порядка v^2. При поступательном движении полярона, кроме потенциальной энергии поляризации, необходимо учитывать и ее кинетическую энергию. Если движение происходит вдоль оси x с постоянной скоростью v, то волновая функция ψ, поляризация $\boldsymbol{P}$ и индукция $\boldsymbol{D}$ будут функциями $\xi=\{x-vt,\ y,\ z\}$. При этом при малых скоростях v выражение (35.9) преобразуется к виду

$$\boldsymbol{P}(\xi)=\frac{1}{4\pi\tilde{\varepsilon}}\left(\boldsymbol{D}(\xi)-\beta\,\frac{\partial^2\boldsymbol{D}}{\partial t^2}\right),$$

где β — дополнительный параметр теории. Поскольку применение операции $\frac{\partial}{\partial t}$ к функциям, зависящим от ξ, эквивалентно операции $v\frac{\partial}{\partial x}$, то можно написать

$$\boldsymbol{P}(\xi)=\frac{1}{4\pi\tilde{\varepsilon}}\left(\boldsymbol{D}(\xi)-\beta v^2\,\frac{\partial^2\boldsymbol{D}(\xi)}{\partial x^2}\right). \tag{35.21}$$

При замене значения (35.9) выражением (35.21) функционал (35.10) преобразуется в обобщенный функционал

$$J_v\{\psi\}=\frac{\hbar^2}{2m^*}\int|\nabla\psi|^2\,d^3r-\frac{1}{8\pi\tilde{\varepsilon}}\int \boldsymbol{D}^2\,d^3r-\frac{\beta v^2}{8\pi\tilde{\varepsilon}}\int\left(\frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial x}\right)^2 d^3r. \quad (35.22)$$

При этом энергия кристалла при фиксированной функции ψ будет иметь вид

$$E_v=J_v\{\psi\}+\frac{\beta v^2}{4\pi\tilde{\varepsilon}}\int\left(\frac{\partial \boldsymbol{D}\{\psi\}}{\partial x}\right)^2 d^3r. \quad (35.23)$$

Третье слагаемое в (35.22) можно рассматривать как возмущение. Следовательно, в первом приближении в выражение (35.23) можно подставить нормированную функцию (35.11), минимизирующую функционал (35.22) при $v=0$. Тогда

$$E_v=J\{\psi_0\}+\frac{1}{2}Mv^2, \quad (35.24)$$

где $J\{\psi_0\}$ — полная энергия кристалла (35.13) при неподвижном поляроне;

$$M=\frac{\beta}{4\pi\tilde{\varepsilon}}\int\left(\frac{\partial \boldsymbol{D}(\psi_0)}{\partial x}\right)^2 d^3r \quad (35.25)$$

— *эффективная масса полярона*. Если в (35.25) подставить значение (35.11), то получим

$$M=5{,}8\cdot10^{-3}\left(\frac{m^*e^2}{\hbar^2\tilde{\varepsilon}}\right)^3\frac{e^2\beta}{\tilde{\varepsilon}}\approx 9\cdot10^3\left(\frac{m^*}{m}\right)\frac{\beta}{\tilde{\varepsilon}^4}\ г. \quad (35.26)$$

Согласно Пекару [123] в кристалле NaCl значение $\beta=\Omega^{-2}$. Используя значения m^*/m и $\tilde{\varepsilon}$ из табл. 11 и $\Omega\approx4{,}9\cdot10^{13}$ *гц*, получаем из (34.26), что эффективная масса полярона почти в 140 раз превышает эффективную массу электрона m^*.

В работе Боголюбова [130] вычислялась эффективная масса полярона на основе квантовой теории (см. § 37).

35.2. Адиабатическая теория взаимодействия электронов с оптическими и акустическими фононами. При исследовании вопроса о движении электрона в ионном кристалле основное внимание обычно уделялось учету его взаимодействия с электрическим полем поляризации, которое создается длинноволновыми оптическими фононами. Во всех ионных кристаллах наряду с оптическими ветвями колебаний всегда имеются акустические ветви. Их взаимодействие с электроном значительно слабее, однако оно обладает короткодействующим характером и поэтому может приводить к качественно новым эффектам.

Исследование совместного влияния оптических и акустических колебаний на движение электрона было проведено в работе Тоязавы [131] в адиабатическом приближении для изотропной

континуальной модели ионного кристалла. Пренебрегая (в соответствии с нулевым адиабатическим приближением) кинетической энергией ионов, можно написать энергию взаимодействующей системы в виде

$$E\{\psi, \boldsymbol{P}, \rho\} = \int \left[\frac{\hbar^2}{2m^*}(\nabla\psi(\boldsymbol{r}))^2 - \sigma\psi^2(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}) + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2}\beta\rho^2(\boldsymbol{r}) + 2\pi\tilde{\varepsilon}\boldsymbol{P}^2(\boldsymbol{r}) - \boldsymbol{P}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r})\right] d^3r. \quad (35.27)$$

Первые три слагаемых в этом выражении имеют тот же смысл, как и в функционале (34.50), а два последних, как в функционале (35.6).

Используя соотношения (35.2) и

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r}) = \nabla\left(\frac{e^2\psi^2(\boldsymbol{r}_e)}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_e|}\right), \quad \nabla\varphi(\boldsymbol{r}) = 4\pi\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}),$$

где $\varphi(\boldsymbol{r})$ — скалярное электрическое поле, создаваемое поляризацией, можно преобразовать (35.27) к виду

$$E\{\psi, \varphi, \rho\} = \int \left[\frac{\hbar^2}{2m^*}(\nabla\psi(\boldsymbol{r}))^2 - \sigma\rho(\boldsymbol{r})\psi^2(\boldsymbol{r}) + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2}\beta\rho^2(\boldsymbol{r}) + \frac{\tilde{\varepsilon}}{8\pi}(\nabla\varphi(\boldsymbol{r}))^2 - e\varphi(\boldsymbol{r})\psi^2(\boldsymbol{r})\right] d^3r. \quad (35.28)$$

Выражение (35.28) следует рассматривать как функционал относительно функций $\psi(\boldsymbol{r})$, $\varphi(\boldsymbol{r})$, $\rho(\boldsymbol{r})$. В основном состоянии кристалла он должен иметь абсолютный минимум при независимых вариациях этих трех функций при дополнительном условии

$$\int \psi^2(\boldsymbol{r})\, d^3r = 1.$$

Минимизируя (35.28) по электронной волновой функции $\psi(\boldsymbol{r})$, получим адиабатический потенциал $E\{\rho, \varphi\}$ основного электронного состояния как функционал от $\rho(\boldsymbol{r})$ и $\varphi(\boldsymbol{r})$. Экстремумы этого функционала могут быть найдены и в том случае, когда мы вначале минимизируем (35.28) по $\rho(\boldsymbol{r})$ и $\varphi(\boldsymbol{r})$, а затем по $\psi(\boldsymbol{r})$.

Приравнивая нулю вариации функционала (35.28), обусловленные изменением $\rho(\boldsymbol{r})$ и $\varphi(\boldsymbol{r})$ при фиксированном $\psi(\boldsymbol{r})$, находим

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \frac{\sigma}{\beta}\psi^2(\boldsymbol{r}), \quad \nabla^2\varphi = \frac{4\pi e}{\tilde{\varepsilon}}\psi^2(\boldsymbol{r}). \quad (35.29)$$

После подстановки (35.29) в (35.28) получим функционал $E\{\psi(\boldsymbol{r})\}$, зависящий только от $\psi(\boldsymbol{r})$.

При минимизации функционала $E\{\psi(\boldsymbol{r})\}$ используем простейшую пробную волновую функцию

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \left(\frac{\mu\sqrt{2}}{a}\right)^{3/2}\exp\left[-\pi\left(\frac{\mu r}{a}\right)^2\right].$$

Тогда функционал $E\{\psi(\boldsymbol{r})\}$ будет зависеть только от вариационного параметра μ и содержать три слагаемых

$$E\{\psi(r)\} = E(\mu) = L\mu^2 - A\mu^3 - B\mu, \tag{35.30}$$

где

$$L = \frac{3\pi\hbar^2}{2m^*a}, \quad A = \frac{\sigma^2}{2\beta a^3}, \quad B = \frac{e^2}{a\tilde{\varepsilon}} \tag{35.31}$$

определяют соответственно вклады от кинетической энергии электрона, от деформации решетки, обусловленной относительным изменением объема (акустическая ветвь) и поляризацией решетки (оптическая ветвь).

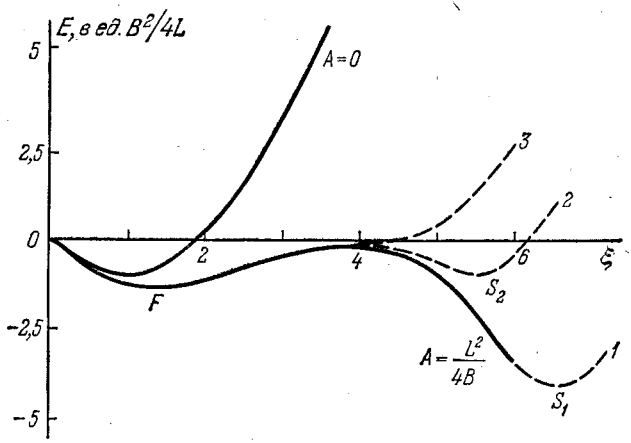


Рис. 47. Энергия локализации электрона при взаимодействии с акустическими и оптическими ветвями колебаний решетки.

На рис. 47 указаны значения $E(\mu)$ в единицах $B^2/4L$ как функции $\xi = 2L/B$ для значений $A = 0$ (отсутствие взаимодействия с акустической ветвью) и $A = L^2/4B$. При возрастании μ уменьшается радиус электронного состояния. Рассматриваемая здесь континуальная модель кристалла применима только при значениях $\mu \lesssim 0{,}1$, т. е. при $\xi \lesssim 0{,}2L/B$. Пунктирные кривые на рис. 47 указывают возможную зависимость $F(\xi)$ при значениях $\xi > 0{,}2L/B$.

Таким образом, учет влияния взаимодействия электрона с акустической ветвью колебаний мало изменяет поляризуемость кристалла вокруг электрона, обусловленную взаимодействием большого радиуса и приводящую к появлению локализованного состояния F сравнительно большого радиуса. Однако в некоторых кристаллах взаимодействие электронов с акустическими фононами может приводить к появлению более устойчивых состояний S_1 малого радиуса (пунктирная кривая *1* на рис. 47), или

метастабильных состояний S_2 (пунктирная кривая *2*). В обоих случаях состояния S отделены от состояния F потенциальным барьером. В некоторых кристаллах состояния малого радиуса вообще не реализуются — пунктирная кривая *3*.

Важность взаимодействия электрона с акустической ветвью колебаний для образования состояний S малого радиуса («самозахват электрона») была впервые указана Тоязавой [120].

Кроме континуальной модели кристалла мы использовали в этом разделе адиабатическое приближение. Поэтому полученные качественные результаты справедливы только в том случае, когда малы параметры неадиабатичности: $\gamma_a = \hbar c_a/(\hbar q_0^2/2m^*)$ для акустических колебаний и $\gamma_0 = \hbar\Omega_0/(\hbar q_0^2/2m^*)$ для оптических колебаний.

Теория, учитывающая одновременное взаимодействие электрона с оптическими и акустическими ветвями колебаний без использования континуальной модели и адиабатического приближения, развивалась в работе Суми и Тоязавы [132] на основе метода фейнмановских интегралов. Было показано, что резкое изменение состояния полярона (наблюдаемое при увеличении связи) от почти свободного типа (F) к самозахваченному типу (S) вызывается взаимодействием малого радиуса (деформационный потенциал акустических колебаний), а не дальнодействующим взаимодействием (поле электрической поляризации оптических колебаний). Такое резкое изменение должно наблюдаться только при малом отношении средней энергии фононов к энергетической ширине электронной зоны в жесткой решетке, т. е. при $\gamma \ll 1$. При $\gamma \geqslant 1$ почти свободное состояние F практически не отличается от самозахваченного состояния S.

§ 36. Квантовая теория взаимодействия электронов с фононами в ионных кристаллах

В предыдущем параграфе при исследовании взаимодействия электронов с колебаниями ионов мы описывали поляризацию кристалла на основе классической электродинамики. Чтобы перейти к квантовому описанию, надо найти гамильтониан системы продольных оптических фононов, взаимодействующих с электроном. Для этого вначале найдем явный вид классической функции Гамильтониана $\mathscr{H}$ как функции обобщенных координат и сопряженных к ним импульсов, а затем перейдем к операторам квантовой механики.

Пусть $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r})$ — вектор удельной поляризации кристалла, его изменение с течением времени определяется частотой Ω (для простоты не учитывается дисперсия оптических колебаний). Поляризация $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r})$ создает плотность связанных электрических зарядов $\rho_c(\boldsymbol{r}) = -\operatorname{div}\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r})$. Поэтому потенциальная энергия взаимо-

действия электрона, находящегося в точке $\boldsymbol{r}$, с полем, создаваемым этими зарядами, определится выражением *)

$$\mathscr{H}_{\text{int}} = -e\varphi(\boldsymbol{r}_e), \quad e>0, \tag{36.1}$$

где потенциал $\varphi(r)$ определяется уравнением Пуассона

$$\nabla^2\varphi(\boldsymbol{r}) = -4\pi\rho_{\text{св}} = 4\pi \operatorname{div} \boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}),$$

или

$$\nabla\varphi(\boldsymbol{r}) = 4\pi\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}). \tag{36.2}$$

Функцию Гамильтона можно записать в виде суммы трех слагаемых

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_{\text{e}} + \mathscr{H}_{\text{ph}} + \mathscr{H}_{\text{int}}, \tag{36.3}$$

где $\mathscr{H}_{\text{int}}$ определено (36.1),

$$\mathscr{H}_e = \frac{1}{2} m^* \dot{\boldsymbol{r}}_e^2 \tag{36.4}$$

— кинетическая энергия электрона с эффективной массой m^*,

$$\mathscr{H}_{\text{ph}} = \frac{1}{2}\mu \int [\dot{\boldsymbol{P}}^2(\boldsymbol{r}) + \Omega^2 \boldsymbol{P}^2(\boldsymbol{r})]\, d^3r \tag{36.4а}$$

— энергия продольных колебаний поляризации кристалла. Значение параметра

$$\mu = 4\pi\tilde{e}/\Omega^2 \tag{36.5}$$

находим при сравнении потенциальной энергии поляризации кристалла в (36.4а) с выражением (35.4).

Импульсы $\boldsymbol{p}_e$ и $\boldsymbol{\Pi}(\boldsymbol{r})$, сопряженные обобщенным «координатам» $\boldsymbol{r}_e$ и $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r})$, определяются выражениями

$$\boldsymbol{p}_e = \frac{\partial\mathscr{H}}{\partial\dot{\boldsymbol{r}}_e} = m^*\dot{\boldsymbol{r}}_e, \quad \boldsymbol{\Pi}(\boldsymbol{r}) = \frac{\partial\mathscr{H}}{\partial\dot{\boldsymbol{P}}(\boldsymbol{r})} = \mu\dot{\boldsymbol{P}}(\boldsymbol{r}).$$

Используя эти значения, из выражений (36.4) и (36.4а) находим классические функции Гамильтона

$$\mathscr{H}_e = \frac{1}{2m^*}\boldsymbol{p}_e^2, \quad \mathscr{H}_{\text{ph}} = \frac{1}{2}\int\left[\frac{1}{\mu}\boldsymbol{\Pi}^2(\boldsymbol{r}) + \mu\Omega^2\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r})\right] d^3r. \tag{36.6}$$

---

*) Легко показать, что (36.1) эквивалентно выражению $-\int \boldsymbol{P}(\boldsymbol{r})\,\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r})\,d^3r$, где $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r}) = \nabla\left(\dfrac{e}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_e|}\right)$ — вектор индукции электрического поля, создаваемого электроном, находящимся в точке $\boldsymbol{r}_e$. Действительно, с учетом (36.2) имеем

$$-\int \boldsymbol{P}(\boldsymbol{r})\,\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r})\,d^3r = -\frac{1}{4\pi}\int \nabla\varphi\nabla\frac{e}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_e|} = -4\pi\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_e).$$

Учитывая равенство $\nabla^2\dfrac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_e|} = -4\pi\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_e)$, получаем

$$\int \boldsymbol{P}(\boldsymbol{r})\,\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r})\,d^3r = e\varphi(\boldsymbol{r}_e).$$

Переход от классических функций (36.6) к квантовым гамильтонианам осуществляется заменой обобщенных координат и импульсов соответствующими операторами, удовлетворяющими перестановочным соотношениям

$$[\hat{r}_{ei},\ \hat{p}_{ej}] = i\hbar\delta_{ij}, \quad [\hat{P}_i(\boldsymbol{r}),\ \hat{\Pi}_j(\boldsymbol{r}')] = i\hbar\delta_{ij}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'). \tag{36.7}$$

В представлении чисел заполнения с бозевскими операторами рождения b_q^+ и уничтожения b_q продольных акустических фононов с волновым вектором $\boldsymbol{q}$ операторы $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r})$ и $\boldsymbol{\Pi}(\boldsymbol{r})$ имеют вид

$$\begin{aligned} \boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}) &= i\sum_{\boldsymbol{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu V\Omega}}\,\frac{\boldsymbol{q}}{|\boldsymbol{q}|}\,e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}}\,(b_{\boldsymbol{q}} + b_{\boldsymbol{q}}^+), \\ \boldsymbol{\Pi}(\boldsymbol{r}) &= \sum_{\boldsymbol{q}} \sqrt{\frac{\hbar\mu\Omega}{2V}}\,\frac{\boldsymbol{q}}{|\boldsymbol{q}|}\,e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}}\,(b_{\boldsymbol{q}} - b_{\boldsymbol{q}}^+). \end{aligned} \tag{36.7a}$$

Бозевские операторы $b_{\boldsymbol{q}}$ удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[b_{\boldsymbol{q}},\ b_{\boldsymbol{q}_1}^+] = \delta_{\boldsymbol{q}\boldsymbol{q}_1}.$$

Переходя в (36.6) к операторам и используя (36.7а), получим гамильтониан колебаний поляризации в кристалле в представлении чисел заполнения

$$H_{\text{ph}} = \sum_{\boldsymbol{q}} \hbar\Omega\,(b_{\boldsymbol{q}}^+ b_{\boldsymbol{q}} + {}^1/_2). \tag{36.8}$$

Для перехода от $\mathscr{H}_e$ и $\mathscr{H}_{\text{int}}$ к операторам в представлении чисел заполнения введем операторные электронные функции (см. § 21)

$$\hat{\Psi}(\boldsymbol{r}_e) = \frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\boldsymbol{k}} a_{\boldsymbol{k}} \exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_e),$$

где $a_{\boldsymbol{k}}$ — операторы, удовлетворяющие фермиевским перестановочным соотношениям

$$\{a_{\boldsymbol{k}},\ a_{\boldsymbol{k}'}\} = 0,\ \{a_{\boldsymbol{k}},\ a_{\boldsymbol{k}'}^+\} \equiv a_{\boldsymbol{k}}a_{\boldsymbol{k}'}^+ + a_{\boldsymbol{k}'}^+ a_{\boldsymbol{k}} = \delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}.$$

Используя правила перевода операторов координатного представления к представлению чисел заполнения (§ 21), получим оператор электронных состояний

$$H_e = \int \hat{\Psi}(\boldsymbol{r}_e)\,\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m^*}\,\hat{\Psi}(\boldsymbol{r}_e)\,d^3r_e = \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m^*}\,a_{\boldsymbol{k}}^+ a_{\boldsymbol{k}}. \tag{36.9}$$

Учитывая равенства (36.2), (36.5) и (36.6), находим

$$-e\varphi = -e\sqrt{\frac{2\pi\hbar\Omega}{V\tilde{\varepsilon}}}\sum_{\boldsymbol{q}} \frac{1}{|\boldsymbol{q}|}\,(b_{\boldsymbol{q}} - b_{-\boldsymbol{q}}^+)\,e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}_e}, \quad e > 0. \tag{36.10}$$

Переходя в (36.10) от координатного представления к представлению чисел заполнения электронных состояний, получим окончательно

$$H_{\text{int}} = -\int \hat{\Psi}(\boldsymbol{r}_e)\, e\varphi(\boldsymbol{r}_e)\, \hat{\Psi}(\boldsymbol{r}_e)\, d^3 r_e = \\ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{q}} F_{\text{ion}}(\boldsymbol{q})\, a^+_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} a_{\boldsymbol{k}} (b_{\boldsymbol{q}} + b^+_{-\boldsymbol{q}}), \quad (36.11)$$

где

$$F_{\text{ion}}(\boldsymbol{q}) = \frac{\Phi}{|\boldsymbol{q}|}, \quad \Phi = -e\sqrt{\frac{2\pi\hbar\Omega}{v\varepsilon}}. \quad (36.12)$$

Если в качестве единицы энергии выбрать энергию фононов $\hbar\Omega$ и волновые векторы электронов и фононов, измерять в единицах $Q_0 = \sqrt{2m^*\Omega/\hbar}$, то полный гамильтониан $H = H_e + H_{\text{ph}} + H_{\text{int}}$ можно записать в безразмерных единицах

$$\frac{H}{\hbar\Omega} = \sum_{\boldsymbol{\xi}} \xi^2 a^+_{\boldsymbol{\xi}} a_{\boldsymbol{\xi}} + \sum_{\boldsymbol{\eta}} \left(b^+_{\boldsymbol{\eta}} b_{\boldsymbol{\eta}} + \frac{1}{2}\right) + \\ + \frac{i}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{\xi},\boldsymbol{\eta}} \sqrt{\frac{4\pi\alpha}{s}} \frac{1}{|\boldsymbol{\eta}|}\, a^+_{\boldsymbol{\xi}+\boldsymbol{\eta}} a_{\boldsymbol{\xi}} (b_{\boldsymbol{\eta}} - b^+_{\boldsymbol{\eta}}), \quad (36.13)$$

где

$$\boldsymbol{\xi} = \frac{\boldsymbol{k}}{Q_0}, \quad \boldsymbol{\eta} = \frac{\boldsymbol{q}}{Q_0}, \quad s = vQ_0^3, \quad \alpha = \frac{e^2}{\varepsilon}\sqrt{\frac{m^*}{2\hbar^2\Omega}}. \quad (36.14)$$

α — введенный Фрелихом безразмерный параметр, характеризующий связь электрона с длинноволновыми продольными оптическими фононами в ионных кристаллах. Значения параметра α для некоторых ионных кристаллов приведены в табл. 12.

Таблица 12

Значения параметра связи электронов с продольными оптическими фононами в ионных кристаллах

	AgBr	NaI	NaCl	KCl	KI	RbCl
m^*/m	1,78	3,25	2,78	1,85	2,11	1,78
α	2,12	8,64	9,19	8,01	8,85	8,51

36.1. Смещение края зоны проводимости ионных кристаллов и изменение эффективной массы электрона. Взаимодействие электрона с продольными оптическими колебаниями в ионных кристаллах так же, как и взаимодействие с акустическими фононами

в ковалентных кристаллах (см. § 34.2), приводит к перенормировке его спектра. Поскольку еще не построена общая теория такой перенормировки без использования теории возмущений (см., однако, §§ 37 и 38), рассмотрим этот эффект методом теории возмущений для кристаллов с малой константой взаимодействия (36.14), когда связанных состояний с дискретной внутренней энергией типа поляронов (§ 35) в кристалле не образуется.

В нулевом приближении состояние электрона и ν_q фононов описывается функцией $|\boldsymbol{k};\ \nu_q\rangle$, соответствующей энергии $\frac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m^*}+$ $+\hbar\Omega\nu_q$ (без учета энергии нулевых колебаний ионов). При учете взаимодействия (36.11) в первом порядке теории возмущений функция $|\boldsymbol{k};\ 0\rangle$ заменяется функцией

$$\psi_{k0}=|\boldsymbol{k};\ 0\rangle+\sum_{\boldsymbol{q}}|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q};\ 1_q\rangle\langle\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q};\ 1_q|H_{\text{int}}|\boldsymbol{k};\ 0\rangle D^{-1}(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{q}), \tag{36.15}$$

где

$$D(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{q})=E(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q})-E(\boldsymbol{k})+\hbar\Omega=\frac{\hbar^2}{2m^*}(\boldsymbol{q}^2+Q_0^2-2\boldsymbol{k}\boldsymbol{q}), \tag{36.16}$$

$$Q_0=\sqrt{\frac{2m^*\Omega}{\hbar}},\qquad \langle\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q};\ 1_q|H_{\text{int}}|\boldsymbol{k};\ 0\rangle=\frac{F}{q\sqrt{N}}. \tag{36.17}$$

Энергия состояния (36.15) определяется выражением

$$\mathscr{E}(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m^*}-\sum_{\boldsymbol{q}(\neq 0)}\frac{1}{D(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{q})}|\langle\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q};\ 1\boldsymbol{q}|H_{\text{int}}|\boldsymbol{k};\ 0\rangle|^2. \tag{36.18}$$

При малых значениях $\boldsymbol{k}$ ($k\ll Q_0$) можно написать

$$\frac{1}{D(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{q})}=\frac{2m^*}{\hbar^2(\boldsymbol{q}^2+\boldsymbol{Q}_0^2)}\left[1+\frac{2\boldsymbol{k}\boldsymbol{q}\mu}{\boldsymbol{q}^2+\boldsymbol{Q}_0^2}+\frac{4q^2\mu^2k^2}{(\boldsymbol{q}^2+\boldsymbol{Q}_0^2)^2}+\ldots\right], \tag{36.19}$$

где μ — косинус угла между $\boldsymbol{k}$ и $\boldsymbol{q}$.

Подставив (36.17) и (36.19) в (36.18) и переходя от суммы к интегралу, получим

$$\mathscr{E}(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m^*}-\frac{m^*|F|^2}{\pi^2\hbar^2}\int_0^{q_m}\left[\frac{1}{\boldsymbol{q}^2+\boldsymbol{Q}_0^2}+\frac{4k^2q^2}{3(\boldsymbol{q}^2+\boldsymbol{Q}_0^2)^3}+\ldots\right]dq.$$

Подставив значение F из (36.12) и полагая $q_m=\infty$, получим

$$\mathscr{E}(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m^*}\left(1-\frac{\alpha}{6}\right)-\alpha\hbar\Omega, \tag{36.20}$$

где α — безразмерный параметр связи (36.14). Из (35.20) следует, что в результате взаимодействия электрона с продольными оптическими фононами дно зоны понижается на величину $\alpha\hbar\Omega$, а его

эффективная масса увеличивается

$$m^* \to m^*/\left(1-\frac{\alpha}{6}\right). \tag{36.21}$$

Естественно, что приведенные формулы справедливы только при слабой связи электронов с фононами, т. е. при значениях $\alpha < 1$.

Увеличение массы электрона обусловлено перемещением вместе с электроном локальной поляризации кристалла, которое на языке теории возмущений рассматривается как поглощение и испускание виртуальных фононов. При этом среднее число виртуальных фононов, сопровождающих движение медленного электрона ($k \ll Q_0$), в состоянии (36.15) определяется выражением

$$\langle \nu \rangle = \langle \Psi_{k0} \left| \sum_q b_q^+ b_q \right| \Psi_{k0} \rangle.$$

Подставив (36.15) и используя приближение

$$\frac{1}{D(k, q)} = \frac{2m^*}{\hbar^2 (q^2 + Q_0^2)^2},$$

после перехода от суммы к интегралу получаем

$$\langle \nu \rangle \approx \frac{1}{2}\alpha. \tag{36.22}$$

36.2. Метод промежуточной связи в теории взаимодействия электронов с фононами. Безразмерный параметр α (36.14), который характеризует силу электрон-фононного взаимодействия, порядка 3—6 для типичных ионных кристаллов. Исследование такого взаимодействия нельзя провести ни методом теории возмущений, справедливой при $\alpha \ll 1$, ни методом сильной связи, справедливой при $\alpha > 6$ и использующей адиабатическое приближение.

В работе Ли, Лоу и Пайнса [133] был развит вариационный метод, применимый к исследованию случая промежуточной связи $\alpha \lesssim 6$, не опирающийся на использование адиабатического приближения. Исследовалось медленное движение электрона, окруженного облаком виртуальных фононов оптической ветви колебаний в ионных кристаллах. Диэлектрик рассматривался как непрерывная колеблющаяся среда с одной ветвью продольных колебаний частоты $\Omega(q) = \Omega$. Действие периодического потенциала решетки на электрон учитывалось путем введения эффективной массы электрона m^*.

В указанных приближениях оператор энергии электрона в координатном представлении

$$H_{\text{el}} = \frac{1}{2m^*}\hat{\boldsymbol{p}}^2;$$

оператор энергии колебаний решетки (без учета нулевых колебаний)

$$H_{\text{ph}} = \sum_{\boldsymbol{q}} \hbar\Omega b_{\boldsymbol{q}}^{+} b_{\boldsymbol{q}}.$$

Оператор электрон-фононного взаимодействия согласно (36.11) можно записать в виде

$$H_{\text{int}} = \sum_{\boldsymbol{q}} F(\boldsymbol{q}) \left[b_{\boldsymbol{q}} e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}} + b_{\boldsymbol{q}}^{+} e^{-i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}} \right],$$

где

$$F(q) = -\frac{e}{|\boldsymbol{q}|} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\Omega}{V\tilde{\varepsilon}}}.$$

С оператором энергии системы

$$H = H_{\text{el}} + H_{\text{ph}} + H_{\text{int}} \tag{36.23}$$

коммутирует оператор полного импульса

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{p} + \sum_{\boldsymbol{q}} \hbar\boldsymbol{q} b_{\boldsymbol{q}}^{+} b_{\boldsymbol{q}}.$$

С помощью канонического преобразования с унитарным оператором

$$S = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \left[\boldsymbol{P} - \sum_{\boldsymbol{q}} \hbar\boldsymbol{q} b_{\boldsymbol{q}}^{+} b_{\boldsymbol{q}} \right] \right)$$

получается новый оператор Гамильтона

$$\mathscr{H} = S^{+} H S = \frac{1}{2m^*} \left(\boldsymbol{P} - \sum_{\boldsymbol{q}} \hbar\boldsymbol{q} b_{\boldsymbol{q}}^{+} b_{\boldsymbol{q}} \right)^2 + \sum_{\boldsymbol{q}} \hbar\Omega b_{\boldsymbol{q}}^{+} b_{\boldsymbol{q}} + \sum_{\boldsymbol{q}} F(\boldsymbol{q}) \left(b_{\boldsymbol{q}} + b_{\boldsymbol{q}}^{+} \right),$$

не содержащей координат электронов.

Далее производится второе каноническое преобразование с унитарным оператором

$$U = \exp\left[\sum_{\boldsymbol{q}} f(\boldsymbol{q}) \left(b_{\boldsymbol{q}}^{+} - b_{\boldsymbol{q}} \right) \right],$$

в котором неизвестные функции выбираются из условия минимума функционала

$$E\{f(\boldsymbol{q})\} = \langle 0 | U^{+} \mathscr{H} U | 0 \rangle = \frac{1}{2m^*} \boldsymbol{P}^2 + 2 \sum_{\boldsymbol{q}} F(\boldsymbol{q}) f(\boldsymbol{q}) + \\ + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\sum_{\boldsymbol{q}} f^2(\boldsymbol{q}) \boldsymbol{q} \right)^2 + \sum_{\boldsymbol{q}} f^2(\boldsymbol{q}) \left(\hbar\omega - \frac{\hbar\boldsymbol{q}\boldsymbol{P}}{m^*} + \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*} \right) \tag{36.24}$$

в состоянии $|0\rangle$ без фононов и с определенным значением полного момента $\boldsymbol{P}$.

Найдя неизвестные функции $f(q)$ из условия

$$\frac{\delta E\{f(q)\}}{\delta f(q)}=0$$

и подставив их в (36.24) после некоторых преобразований, которые изложены в работе [133], получают при условии $P^2<2m^*\hbar\Omega$ следующее выражение для нижайшей энергии, соответствующей малому полному импульсу:

$$E(\boldsymbol{P})=-\alpha\hbar\Omega+P^2/2M^*+\ldots, \tag{36.25}$$

где

$$M^*=m^*(1+{}^1/_6\alpha) \tag{36.26}$$

— эффективная масса электрона, окруженного облаком виртуальных фононов; $\alpha=\frac{e^2}{\tilde{\varepsilon}}\sqrt{\frac{m^*}{2\hbar^2\Omega}}$ — безразмерный параметр связи электронов с фононами. При $\alpha\ll 6$ выражения (36.25) и (36.26) естественно совпадают с (36.20) и (36.21), полученными с помощью теории возмущений. Число виртуальных фононов, окружающих электрон в состоянии (без реальных фононов) с полным импульсом $\boldsymbol{P}$, определяется выражением

$$\langle\nu\rangle\equiv\langle 0\left|\sum_q b_q^+b_q\right|0\rangle=\sum_q f^2(q)=\frac{\alpha}{2}\left(1+\frac{P^2}{2M^*\hbar\Omega\left(1+\frac{\alpha}{6}\right)}\right).$$

§ 37*. Адиабатическая теория возмущений при наличии трансляционной симметрии

В случае сильной связи ($\alpha>1$) исследование взаимодействия электронов и фононов методом теории возмущений невозможно. Однако в связи с малостью отношения масс электронов и ионов можно использовать адиабатическое приближение, при котором в качестве малой величины рассматривается не энергия взаимодействия электрона с фононом, а кинетическая энергия движения ионов в кристалле. Такое приближение было введено в теорию молекул Борном и Оппенгеймером [134] (см. также [5], § 129). В случае кристаллов вследствие наличия трансляционной симметрии адиабатическая теория возмущений потребовала значительных изменений. Такая модификация адиабатической теории была сделана в работах Боголюбова [130] и Тябликова [135]. Ниже мы изложим основные результаты этих работ на примере исследования взаимодействия электронов с полем поляризации продольных оптических фононов в ионных кристаллах.

В координатном представлении гамильтониан электрона в приближении эффективной массы m^* имеет вид

$$H_e=-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2. \tag{37.1}$$

Гамильтониан фононов в представлении чисел заполнения

$$H_{\text{ph}} = \sum_{\boldsymbol{k}} \hbar\Omega_{\boldsymbol{k}} \left(b_{\boldsymbol{k}}^{+} b_{\boldsymbol{k}} + {}^{1}/_{2}\right), \quad \Omega_{\boldsymbol{k}} = \Omega_{-\boldsymbol{k}}. \tag{37.2}$$

Суммирование выполняется по всем значениям волновых векторов в первой зоне Бриллюэна. Гамильтониан взаимодействия электронов и фононов

$$H_{\text{int}} = -e\varphi(\boldsymbol{r}) = -e\sum_{\boldsymbol{k}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\Omega_{\boldsymbol{k}}}{\tilde{\varepsilon} V}} \left(b_{\boldsymbol{k}} + b_{-\boldsymbol{k}}^{+}\right) \frac{\exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r})}{|\boldsymbol{k}|} \tag{37.3}$$

зависит от координат электронов $\boldsymbol{r}$ и бозевских операторов $b_{\boldsymbol{k}}$, $b_{\boldsymbol{k}}^{+}$, удовлетворяющих перестановочным соотношениям

$$[b_{\boldsymbol{k}},\ b_{\boldsymbol{l}}^{+}] = \delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{l}}, \quad [b_{\boldsymbol{k}},\ b_{\boldsymbol{l}}] = 0.$$

Если $\hat{\boldsymbol{p}} = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}$ — оператор импульса электрона, то оператор полного импульса системы

$$\hat{\boldsymbol{P}} = \hat{\boldsymbol{p}} + \hbar\sum_{\boldsymbol{k}} \boldsymbol{k} b_{\boldsymbol{k}}^{+} b_{\boldsymbol{k}}. \tag{37.4}$$

Следуя Боголюбову [130], введем формально малый параметр ξ с помощью равенства

$$\hbar\Omega_{\boldsymbol{k}} = \xi^{2}\epsilon_{\boldsymbol{k}}, \tag{37.5}$$

чтобы в дальнейшем было удобно учитывать малость частот колебаний фононов. Перейдем далее от бозевских операторов $b_{\boldsymbol{k}}$ к комплексным операторам координат

$$Q_{\boldsymbol{k}} = \xi\frac{b_{\boldsymbol{k}} + b_{-\boldsymbol{k}}^{+}}{\sqrt{2}}, \qquad Q_{\boldsymbol{k}}^{+} = Q_{\boldsymbol{k}} \tag{37.6}$$

и канонически сопряженным импульсам

$$\hat{\boldsymbol{p}}_{\boldsymbol{k}} \equiv -i\frac{\partial}{\partial Q_{\boldsymbol{k}}} = \frac{i}{\xi\sqrt{2}}\left(b_{\boldsymbol{k}}^{+} - b_{-\boldsymbol{k}}\right), \quad [\hat{Q}_{\boldsymbol{k}},\ \hat{\boldsymbol{p}}_{\boldsymbol{l}}] = i\delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{l}}.$$

Подставив эти значения в (37.2) — (37.4), получим гамильтониан кристалла

$$H = H_{e} + H_{\text{ph}} + H_{\text{int}} = \\ = -\frac{\hbar^{2}}{2m^{*}}\nabla^{2} + \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{k}} \epsilon_{\boldsymbol{k}} Q_{\boldsymbol{k}} Q_{-\boldsymbol{k}} + \sum_{\boldsymbol{k}} A_{\boldsymbol{k}} Q_{\boldsymbol{k}} e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}} - \frac{1}{2}\xi^{4}\sum_{\boldsymbol{k}} \epsilon_{\boldsymbol{k}} \frac{\partial^{2}}{\partial Q_{\boldsymbol{k}}\,\partial Q_{-\boldsymbol{k}}}, \tag{37.7}$$

где

$$A_{\boldsymbol{k}} = -\frac{e}{|\boldsymbol{k}|}\sqrt{\frac{4\pi\epsilon_{\boldsymbol{k}}}{\tilde{\varepsilon} V}}. \tag{37.7а}$$

Оператор полного импульса (37.4) при этом принимает вид

$$\hat{\boldsymbol{P}}=\hat{\boldsymbol{p}}-i\hbar\sum_k \boldsymbol{k}Q_k\frac{\partial}{\partial Q_k}. \tag{37.8}$$

Оператор (37.7) инвариантен относительно группы преобразований

$$\boldsymbol{r}\to\boldsymbol{r}+\boldsymbol{a},\quad Q_k\to Q_k\exp(-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{a}), \tag{37.9}$$

что соответствует трансляционной инвариантности задачи относительно смещения на произвольный вещественный вектор $\boldsymbol{a}$.

Для дальнейшего удобно с помощью равенств

$$\boldsymbol{r}=\boldsymbol{n}+\boldsymbol{\rho},\quad Q_k=(u_k+\xi q_k)\,e^{-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{n}},\quad q_k=q^*_{-k} \tag{37.10}$$

перейти от переменных $\boldsymbol{r}$, ..., Q_k, ... к новым переменным $\boldsymbol{n}$, $\boldsymbol{\rho}$, ..., q_k, ..., среди которых только вектор $\boldsymbol{n}$ подвергается трансляции при применении группы преобразований (37.9). Так как новых переменных на три больше, чем старых, то необходимо наложить три дополнительных условия. Выберем эти условия в виде

$$\sum_k \boldsymbol{k}v^*_k q_k=0. \tag{37.11}$$

Входящие в (37.10) и (37.11) вспомогательные функции $u_k=u^*_{-k}$ и $v_k=v^*_{-k}$ удовлетворяют условиям ортогональности

$$\sum_k k_j k_l u_k v^*_k=\delta_{ij}. \tag{37.12}$$

Эти функции будут определены ниже. При учете (37.10) дополнительные условия (37.11) принимают вид

$$\sum_k \boldsymbol{k}\,(Q_k e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{n}}-u_k)\,v^*_k=0. \tag{37.13}$$

Из (37.13) следует, что вектор $\boldsymbol{n}$, входящий в (37.10), зависит только от старых переменных Q_k, но не зависит от $\boldsymbol{r}$. Учитывая далее, что $\partial q_k/\partial\boldsymbol{r}=0$, имеем

$$\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}=\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{\rho}}. \tag{37.14}$$

Производные по Q_k выражаются более сложным образом

$$\frac{\partial}{\partial Q_k}=\sum_l\frac{\partial q_l}{\partial Q_k}\frac{\partial}{\partial q_l}+\frac{\partial\boldsymbol{n}}{\partial Q_k}\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{n}}. \tag{37.15}$$

Для определения входящих в это выражение производных $\partial\boldsymbol{n}/\partial Q_k$, продифференцируем (37.13) по Q_k. Тогда имеем

$$\boldsymbol{k}v^*_k e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{n}}+i\sum_l\boldsymbol{l}\left(\boldsymbol{l}\frac{\partial\boldsymbol{n}}{\partial Q_k}\right)v^*_l Q_l\exp(i\boldsymbol{l}\boldsymbol{n})=0.$$

При учете (37.10) и условий ортогональности (37.12) из последнего равенства следует

$$\frac{\partial n}{\partial Q_k} = ikv_k^* e^{ikn} - \xi \sum_l l \left(l \frac{\partial n}{\partial Q_l} \right) v_l^* q_l.$$

Решая это уравнение последовательными приближениями, находим

$$\frac{\partial n}{\partial Q_k} = iv_k^* e^{ikn} \left\{ k - \xi \sum_l l\,(lk)\, v_l^* q_l + \ldots \right\}. \tag{37.16}$$

Оператор полного импульса $\hat{\boldsymbol{P}}$ выражается через производную $-i\hbar \frac{\partial}{\partial n}$. В этом можно убедиться, сравнив выражение (37.8) с равенством, полученным из (37.10):

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial n} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial r} - i \sum_k \hbar k Q_k \left(-i \frac{\partial}{\partial Q_k} \right).$$

Из (37.10), (37.13) и (37.16) также следует

$$-i \frac{\partial q_l}{\partial Q_k} = e^{ikn} \hat{p}'_k \frac{1}{\xi} + \ldots, \tag{37.17}$$

где

$$\hat{p}'_k = \hat{p}_k - v_k^* \sum_l (kl)\, u_l \hat{p}_l. \tag{37.18}$$

Подставив выражения (37.16), (37.17) в (37.15), находим

$$-i \frac{\partial}{\partial Q_k} = e^{ikn} \left[\hat{p}'_k + iv_k^* \left(\frac{1}{\hbar} k \hat{I} \right) \right] \frac{1}{\xi} + \ldots, \tag{37.19}$$

где

$$\hat{I} = \xi \hat{P}. \tag{37.19а}$$

С помощью (37.10), (37.14) и (37.19) можно найти явное выражение оператора энергии (37.7) в новых переменных. С точностью до величин порядка ξ^2 имеем

$$H = H_0 + \xi H_1 + \xi^2 H_2, \tag{37.20}$$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \sum_k \left(A_k u_k e^{ikq} + \frac{1}{2} \epsilon_k \mid u_k \mid^2 \right), \tag{37.21а}$$

$$H_1 = \sum_k q_k (A_k e^{ikq} + \epsilon_k u_k^*), \tag{37.21б}$$

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum_k \epsilon_k \left\{ q_k q_{-k} + \left[\hat{p}'_k + iv_k^* \left(\frac{1}{\hbar} k \hat{I} \right) \right] \left[\hat{p}_{-k} - iv_k \left(\frac{1}{\hbar} k \hat{I} \right) \right] \right\}. \tag{37.21в}$$

Оператор (37.20) содержит только «внутренние» переменные $\rho, \ldots$ $\ldots, q_k, \ldots$ и не содержит переменной трансляционного движения $\boldsymbol{n}$.

Кроме того, в (37.20) входят пока еще неизвестные комплексные функции u_k и v_k. Волновое уравнение

$$(H_0+\xi H_1+\xi^2 H_2-E)\,\psi=0 \qquad (37.22)$$

можно решать методом теории возмущений. Для этого положим

$$\psi=\psi_0+\xi\psi_1+\xi^2\psi_2, \quad E=E_0+\xi E_1+\xi^2 E_2. \qquad (37.23)$$

Тогда получим систему уравнений

$$(H_0-E_0)\,\psi_0=0, \qquad (37.24а)$$

$$(H_0-E_0)\,\psi_1=(E_1-H_1)\,\psi_0, \qquad (37.24б)$$

$$(H_0-E_0)\,\psi_2=(E_2-H_2)\,\psi_0+(E_1-H_1)\,\psi_1. \qquad (37.24в)$$

Поскольку оператор H_0 действует только на переменные $\boldsymbol{\rho}$, то решение уравнения (37.24а) можно искать в виде

$$\psi_{0\nu}=\varphi_\nu(\boldsymbol{\rho})\,\Phi_0(\ldots, q_k, \ldots),$$

где $\Phi_0(\ldots, q_k, \ldots)$ — неизвестная функция, которая будет определена ниже. Функции $\varphi_\nu(\boldsymbol{\rho})$ удовлетворяют уравнению

$$[H_0-E_\nu^0]\,\varphi_\nu(\boldsymbol{\rho})=0, \quad \langle\varphi_\nu(\boldsymbol{\rho})\,|\,\varphi_\nu(\boldsymbol{\rho})\rangle=1. \qquad (37.25)$$

Пусть E_0^0 и $\varphi_0(\boldsymbol{\rho})$ — энергия и волновая функция основного невырожденного дискретного уровня (37.25) уравнения (37.25). В этом случае функция φ_0 может быть выбрана действительной. При этом выполняется тождественно равенство

$$\int\varphi_0(\boldsymbol{\rho})\,[H_0-E_0^0]\,\psi_1(\boldsymbol{\rho}, \ldots, q_k, \ldots)\,d^3\rho=0.$$

При учете этого равенства из (37.24б) следует

$$\int\varphi_0(\boldsymbol{\rho})\,[E_1-H_1]\,\varphi_0(\boldsymbol{\rho})\,d^3\rho=0.$$

Выберем теперь функции u_k, входящие в оператор H_1, так, чтобы выполнялось равенство

$$\int\varphi_0(\boldsymbol{\rho})\,H_1\varphi_0(\boldsymbol{\rho})\,d^3\rho=0.$$

Подставив в это уравнение значение (37.21б), мы убедимся, что оно удовлетворяется, если $E_1=0$ и

$$u_k^*=-A_k J_{00}(\boldsymbol{k})/\epsilon_k, \qquad (37.26)$$

где

$$J_{\nu 0}(\boldsymbol{k})\equiv\int\varphi_\nu(\boldsymbol{\rho})\,e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{\rho}}\varphi_0(\boldsymbol{\rho})\,d^3\rho. \qquad (37.27)$$

Из уравнения (37.24б) находим волновую функцию первого приближения

$$\psi_1=\sum_{\nu\neq 0}\frac{\langle\varphi_\nu\,|\,H_1\,|\,\varphi_\nu\rangle}{E_0-E_\nu}\,\varphi_\nu(\boldsymbol{\rho})\,\Phi_0+\varphi_0(\boldsymbol{\rho})\,\Phi_1, \qquad (37.28)$$

где Φ_1 — произвольная функция переменных $\ldots, q_k, \ldots$

Условие разрешимости уравнения (37.24в) сводится к равенству

$$(\langle\varphi_0|E_2-H_2|\varphi_0\rangle-\langle\varphi_0|H_1|\psi_1\rangle)\,\Phi_0=0.$$

Подставив значение (37.28), получаем уравнение второго приближения

$$\left(\langle\varphi_0|H_2|\varphi_0\rangle+\sum_{\nu\neq 0}\frac{\langle\varphi_0|H_1|\varphi_\nu\rangle\langle\varphi_\nu|H_1|\varphi_0\rangle}{E_0-E_\nu}-E_2\right)\Phi_0(\ldots,q_k,\ldots)=0, \tag{37.29}$$

определяющее функции $\Phi_0(\ldots, q_k, \ldots)$. При учете (37.26) и (37.21б) находим

$$\langle\varphi_1|H_1|\varphi_0\rangle=\sum_k q_k A_k J_{\nu 0}(\boldsymbol{k}).$$

Подставляя это значение и (37.21в) в уравнение (37.29), находим

$$\left\{\frac{1}{2}\sum_k \epsilon_k q_k q_{-k}-\sum_{k,l}B_{kl}q_k q_l+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{2}\sum_k\epsilon_k\left[\hat{p}'_k+iv_k^*\left(\frac{1}{\hbar}\boldsymbol{k}\hat{\boldsymbol{l}}\right)\right]\left[\hat{p}'_{-k}-iv_k\left(\frac{1}{\hbar}\boldsymbol{k}\hat{\boldsymbol{l}}\right)\right]-E_2\right\}\Phi_0=0, \tag{37.30}$$

где

$$B_{kl}\equiv A_k A_l\sum_{\nu\neq 0}\frac{J_{0\nu}(\boldsymbol{k})J_{\nu 0}(\boldsymbol{l})}{E_\nu-E_0}. \tag{37.31}$$

Выберем входящие в уравнение (37.30) неопределенные пока комплексные величины v_k так, чтобы исчезли линейные по импульсам $\hat{p}_k$ члены. Для этого положим в (37.30)

$$\hat{p}_k=\hat{\pi}_k+\hat{a}_k.$$

Тогда условие равенства нулю коэффициентов при π_k принимает вид

$$\epsilon_k\left[\hat{a}'_{-k}-iv_k\left(\frac{1}{\hbar}\boldsymbol{k}\boldsymbol{l}\right)\right]-u_k\sum_l v_l^*(\boldsymbol{kl})\,\epsilon_l\left[\hat{a}'_{-l}-iv_l\left(\frac{1}{\hbar}\boldsymbol{k}\boldsymbol{l}\right)\right]=0, \tag{37.32}$$

где

$$\hat{a}'_k=\hat{a}_k-v_k\sum_l(\boldsymbol{kl})\,u_l\hat{a}_l.$$

Пользуясь свободой выбора $\hat{a}_k$, потребуем, чтобы $\hat{a}'_k=0$. Тогда (37.32) принимает вид

$$\epsilon_k v_k\left(\frac{1}{\hbar}\boldsymbol{k}\boldsymbol{l}\right)-u_k\sum_l v_l^*(\boldsymbol{kl})\,\epsilon_l v_l\left(\frac{1}{\hbar}\boldsymbol{l}\boldsymbol{l}\right)=0.$$

Это уравнение удовлетворяется, если

$$\epsilon_k v_k\left(\frac{1}{\hbar}\,\boldsymbol{kI}\right)=\hbar\,(\boldsymbol{kV})\,u_k, \tag{37.33}$$

где $\boldsymbol{V}$ — вектор скорости, определяемый через вектор полного импульса с помощью уравнения

$$\boldsymbol{I}=\hbar^2\sum_{\boldsymbol{k}}\boldsymbol{k}\,(\boldsymbol{kV})\,|\,u_k\,|^2\,\epsilon_k^{-1}, \tag{37.34}$$

которое получается из (37.33) после умножения его обеих частей на $k_i u_k^*$ и использования соотношений ортогональности (37.12). Функция u_k определена выражением (37.26).

Из равенства (37.34) следует

$$(\boldsymbol{VI})=\hbar^2\sum_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{kV})^2\,|\,u_k\,|^2\,\epsilon_k^{-1}. \tag{37.35}$$

После этих преобразований уравнение (37.30) принимает вид

$$\tilde{H}_2=\frac{1}{2}\,(\boldsymbol{VI})+\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{k}}\epsilon_k\,(q_k q_{-k}+\hat{\pi}'_{-k}\hat{\pi}'_k)-\sum_{\boldsymbol{k},\,\boldsymbol{l}}B_{kl}q_k q_l, \tag{37.36}$$

где

$$\hat{\pi}'_k=\hat{\pi}_k-v_k^*\sum_{\boldsymbol{l}}(\boldsymbol{kl})\,u_l\hat{\pi}_l. \tag{37.36а}$$

Рассмотрим теперь частный случай радиально симметричных решений. В этом случае (37.35) можно записать в виде

$$\boldsymbol{I}=M^*\boldsymbol{V}, \tag{37.37}$$

где

$$M^*=\frac{\hbar^2}{3}\sum_{\boldsymbol{k}}\frac{k^2}{\epsilon_k}\,|\,u_k\,|^2=\frac{\hbar^2}{3}\sum_{\boldsymbol{k}}\frac{k^2}{\epsilon_k^3}\,|\,A_k\,|^2\,|\,J_{00}\,(\boldsymbol{k})\,|^2. \tag{37.38}$$

Согласно (37.37) вектор $\boldsymbol{V}$ определяет скорость перемещения «одетого» электрона. При этом оператор (37.36) принимает вид

$$\tilde{H}_2=\frac{I^2}{2M^*}+\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{k}}\epsilon_k\,(q_k q_{-k}+\hat{\pi}_k\hat{\pi}_{-k})-$$

$$-\sum_{\boldsymbol{k},\,\boldsymbol{l}}(B_{-k,\,l}q_{-k}q_l+C_{kl}\hat{\pi}_{-k}\hat{\pi}_l), \tag{37.39}$$

где

$$[q_k,\ \hat{\pi}_l]=i\delta_{k,\,l},\quad C_{kl}\equiv\frac{\hbar^2 kl}{2M^*}\,u_k u_{-l}. \tag{37.40}$$

Оператор (37.39) преобразуется к диагональной форме

$$\tilde{H}_2=E_2^{(0)}+\sum_{\mu}\mathscr{E}\,(\mu)\,\zeta_\mu^+\zeta_\mu \tag{37.41}$$

путем перехода к бозевским операторам рождения ζ_μ^+ и уничтожения ζ_μ новых фононов, которые выражаются через операторы старых фононов равенствами

$$\zeta_\mu = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_k (\chi_\mu(k)\, q_k + i\varphi_\mu(-k)\, \hat{\pi}_k),$$
$$\zeta_\mu^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_k (\chi_\mu^*(-k)\, q_k - i\varphi_\mu(k)\, \hat{\pi}_k). \tag{37.42}$$

При условиях ортогональности

$$\sum_k \varphi_\mu(k)\, \chi_\nu^*(k) = \delta_{\mu\nu}, \quad \sum_\nu \varphi_\nu(k)\, \chi_\nu^*(l) = \delta_{kl},$$
$$\sum_k \chi_\mu(k)\, \varphi_\nu(k) = 0, \quad \sum_\nu \varphi_\nu(k)\, \varphi_\nu^*(l) = 0 \tag{37.43}$$

новые операторы удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[\zeta_\mu,\ \zeta_\nu^+] = \delta_{\mu\nu}, \qquad [\zeta_\mu,\ \zeta_\nu] = 0.$$

Используя (37.41) и (37.42), вычислим коммутатор

$$[\zeta_\mu,\ \tilde{H}_2] = \mathscr{E}_\mu \zeta_\mu = \frac{1}{\sqrt{2}} \mathscr{E}_\mu \sum_k [\chi_\mu(k)\, q_k + i\varphi_\mu(-k)\, \hat{\pi}_k]. \tag{37.44}$$

С другой стороны, если подставить в коммутатор операторы (37.42) и (37.36), то получим

$$[\zeta_\mu,\ \tilde{H}_2] = \frac{1}{2\sqrt{2}} \sum_k \left\{ \left[\epsilon_k \chi_\mu(k) - \sum_m \chi_\mu(m)\, C_{km} \right] i\hat{\pi}_{-k} + \right.$$
$$\left. + \left[\epsilon_k \varphi(k) - \sum_m B_{k,m} \varphi(-m) \right] q_k \right\}. \tag{37.45}$$

Сравнивая (37.44) с (37.45), находим систему однородных уравнений

$$2\mathscr{E}_\mu \chi_\mu(k) = \epsilon_k \varphi_\mu(k) - \sum_m B_{k,m} \varphi_\mu(-m),$$
$$2\mathscr{E}_\mu \varphi_\mu(k) = \epsilon_k \chi_\mu(-k) - \sum_m C_{km} \chi_\mu(m). \tag{37.46}$$

Из условия разрешимости этой системы уравнений определяется энергия $\xi^2 \mathscr{E}_\mu$ новых фононов.

Обратное к (37.42) преобразование имеет вид

$$q_k = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_\nu [\varphi_\nu^*(k)\, \zeta_\nu + \varphi_\nu^*(-k)\, \zeta_\nu^+],$$
$$\hat{\pi}_k = \frac{i}{\sqrt{2}} \sum_\nu [\chi_\nu(k)\, \zeta_\nu^+ - \chi_\nu(-k)\, \zeta_\nu]. \tag{37.47}$$

Подставив эти значения в (37.39) и сравнив с (37.41), при учете (37.46) находим

$$E_2^{(0)}=\frac{I^2}{2M^*}+\frac{1}{2}\sum_k\left(\epsilon_k-B_{-k,\,k}-\frac{\hbar^2k^2}{M^*}\,|\,u_k\,|^2\right).$$

Итак, во втором приближении теории «одетый» электрон и новые фононы не взаимодействуют между собой. Взаимодействие между ними проявится только в третьем приближении теории. Энергия «одетого» электрона зависит от полного импульса

$$\boldsymbol{P}=\xi^2\boldsymbol{I}.$$

С точностью до второго приближения она равна

$$E(\boldsymbol{P})=E_0+\xi^2E_2^{(0)}=E_0+\frac{1}{2}\,\xi^2\left(\epsilon_k-B_{-k,\,k}-\frac{\hbar^2k^2}{M^*}\,|\,u_k\,|^2\right)+\frac{\boldsymbol{P}^2}{2M_{\text{eff}}},\tag{37.48}$$

где E_0 — собственное значение энергии электрона в нулевом приближении и

$$M_{\text{eff}}=M^*\xi^{-4}\tag{37.49}$$

— *эффективная масса «одетого»* электрона, которая согласно (37.38) и (37.27) выражается через волновые функции и частоты фононов нулевого приближения.

Для нахождения явного вида уравнения, определяющего функции φ_0 и энергии E_0 нулевого приближения, подставим (37.21а) и (37.26) в уравнение (37.25)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}-\sum_k\frac{|\,A_k\,|^2}{\epsilon_k}\int\varphi^2(\boldsymbol{\rho}_1)\,e^{ik(\rho-\rho_1)}\,d^3\rho_1-w\right]\varphi_0(\boldsymbol{\rho})=0,\tag{37.50}$$

где

$$w\equiv E_0+\sum_k\frac{|\,A_k\,|^2}{\epsilon_k}\left[\int\varphi_0^2(\boldsymbol{\rho})\,e^{ik\rho}\,d^3\rho\right]^2.$$

Вместо решения нелинейного интегродифференциального уравнения удобно воспользоваться вариационным принципом, т. е. надо приравнять нулю вариацию функционала

$$J\{\varphi_0\}\equiv\frac{\hbar^2}{2m^*}\int\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\rho}\right)^2d^3\rho-\sum_k\frac{|\,A_k\,|^2}{2\epsilon_k}\int\varphi_0^2(\boldsymbol{\rho}_1)\,e^{ik(\rho-\rho_1)}\varphi_0^2(\boldsymbol{\rho})\,d^3\rho\,d^3\rho_1,$$

при условии

$$\int\varphi_0^2(\boldsymbol{\rho})\,d^3\rho=1.$$

Учитывая равенство $\frac{1}{|r|}=\frac{1}{2\pi^2}\int\frac{\exp(-ikr)}{|k^2}\,d^3k$ и переходя в функционале $J\{\varphi_0\}$ от суммы по $\boldsymbol{k}$ к интегралу, преобразуем его

при учете (37.7а) к виду

$$J\{\varphi_0\}=\frac{\hbar^2}{2m^*}\int\left(\frac{\partial\varphi_0}{\partial\rho}\right)^2 d^3\rho-\frac{e^2}{2\tilde{\varepsilon}}\int\frac{\varphi_0(\rho)\,\varphi_0(\rho_1)}{|\rho-\rho_1|}\,d^3\rho\,d^3\rho_1. \quad (37.51)$$

Если уравнение (37.50) имеет не один выделенный невырожденный дискретный уровень, то для каждого из них можно применить развитую выше теорию.

§ 38*. Метод канонических преобразований в теории взаимодействия электронов с фононами

Взаимодействие электронов с продольными оптическими фононами в ионных кристаллах часто не является слабым. В связи с этим представляет интерес развитие методов изучения этого взаимодействия, не опирающихся на теорию возмущений. Одним из таких методов является метод канонических преобразований, который развивался во многих работах (см., например, [124, 136 — 138]).

Метод канонических преобразований удобен при исследовании стационарных состояний систем взаимодействующих частиц. В связи с этим при исследовании взаимодействия электронов и фононов методом канонических преобразований можно пользоваться только при низких температурах и при малых энергиях электронов, при которых еще невозможно рождение и поглощение реальных фононов. Вблизи порога рождения оптических фононов следует ожидать особенностей, которые не описываются каноническим преобразованием.

Взаимодействие фононов с электронами зоны проводимости с изотропной эффективной массой m^* описывается гамильтонианом *)

$$H=H_0+H_{\text{int}}, \quad (38.1)$$

где

$$H_0=\sum_{\boldsymbol{k}}\omega(\boldsymbol{k})\,a_{\boldsymbol{k}}^+a_{\boldsymbol{k}}+\sum_{\boldsymbol{q}}\Omega_{\boldsymbol{q}}b_{\boldsymbol{q}}^+b_{\boldsymbol{q}}, \quad (38.2)$$

$$H_{\text{int}}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{k},\,\boldsymbol{q}}F(\boldsymbol{k},\,\boldsymbol{q})\,a_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}^+a_{\boldsymbol{k}}(b_{\boldsymbol{q}}-b_{-\boldsymbol{q}}^+), \quad (38.3)$$

где

$$F(\boldsymbol{k},\,\boldsymbol{q})=\sigma\sqrt{\frac{\hbar|\boldsymbol{q}|}{2Mc_{\text{aq}}}} \quad (38.4)$$

при взаимодействии электронов с продольными акустическими волнами (см. § 34); σ — параметр, определяющий деформацион-

*) Здесь и ниже в этом параграфе используются единицы, при которых $\hbar=1$.

ный потенциал (34.13); M — масса атомов, входящих в состав элементарной ячейки кристалла; c_{aq} — скорость продольных звуковых волн;

$$F(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q}) = -\frac{e}{|\boldsymbol{q}|}\left(\frac{2\pi\Omega}{v\tilde{\varepsilon}}\right), \quad e>0, \tag{38.4а}$$

при взаимодействии электрона с продольными оптическими колебаниями в ионных кристаллах (см. § 36); $\tilde{\varepsilon}$ — параметр, определяемый выражением (35.2); v — объем элементарной ячейки, Ω — частота оптических фононов;

$$\omega(\boldsymbol{k}) = \boldsymbol{k}^2/2m^* \tag{38.5}$$

— дисперсия электронов проводимости вблизи центра зоны Бриллюэна в приближении эффективной массы.

Ниже мы будем рассматривать взаимодействие электронов только с продольными оптическими колебаниями в ионных кристаллах и пренебрежем дисперсией оптических фононов, т. е. положим $\Omega_q = \Omega$.

Оператор энергии (38.1) коммутирует с оператором полного импульса

$$\boldsymbol{P} = \sum_{\boldsymbol{k}} \boldsymbol{k} a_{\boldsymbol{k}}^{+} a_{\boldsymbol{k}} + \sum_{\boldsymbol{q}} \boldsymbol{q} b_{\boldsymbol{q}}^{+} b_{\boldsymbol{q}} \tag{38.6}$$

и оператором полного числа электронов

$$N_e = \sum_{\boldsymbol{k}} a_{\boldsymbol{k}}^{+} a_{\boldsymbol{k}}. \tag{38.6а}$$

Следовательно, число электронов и полный импульс являются интегралами движения и их значения можно использовать для характеристики собственных значений и собственных векторов гамильтониана (38.1). Число фононов не сохраняется. Ниже мы рассмотрим только состояния с одним электроном в зоне проводимости.

Вектор состояния $|0\rangle$ описывает систему без частиц. Состояние системы с одним электроном на дне зоны проводимости и без фононов назовем *вакуумным состоянием* с нулевой энергией. Оно характеризуется вектором состояния $\Phi_0 \equiv a_0^{+}|0\rangle$, который определяется равенством

$$a_{\boldsymbol{k}}|\Phi_0\rangle = b_{\boldsymbol{q}}|\Phi_0\rangle = 0$$

для произвольных $\boldsymbol{q}$ и $\boldsymbol{k} \neq 0$.

Без учета взаимодействия возбужденные состояния кристалла характеризуются векторами состояния

$$a_{\boldsymbol{k}}^{+}(n_q!\, n_{q_1}! \ldots)^{-1/2} (b_{\boldsymbol{q}}^{+})^{n_q} (b_{\boldsymbol{q}_1}^{+})^{n_{q_1}} \ldots |0\rangle$$

при произвольных $\boldsymbol{k}$, $\boldsymbol{q}$, $\boldsymbol{q}_1$, ... и целых числах n_q, n_{q_1}, ... Если

$$\max \omega(\boldsymbol{k}) - \min \omega(\boldsymbol{k}) > \Omega, \tag{38.6б}$$

то многие из этих состояний вырождены. Например, векторы состояний $a_{\boldsymbol{k}}^{+}|0\rangle$ и $a_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}}^{+}b_{\boldsymbol{q}}^{+}|0\rangle$ соответствуют одной энергии, если выполняется равенство

$$\omega_{\boldsymbol{k}} = \omega_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} + \Omega.$$

Такое вырождение не позволяет использовать теорию возмущений для изучения энергетических состояний гамильтониана (38.1). Ниже будет изложен метод канонических преобразований, предложенный в работе автора и Пестрякова [137, 138], который позволит получить низкоэнергетическую часть одночастичных элементарных возбуждений системы при любой величине параметра взаимодействия F в (38.3).

Взаимодействие (38.3) снимает вырождение. В кристалле возникают новые элементарные возбуждения, которые являются сложной суперпозицией прежних одноэлектронных и фононных состояний. Электрон движется в кристалле вместе с локальной поляризацией кристалла. Образно говоря, электрон окружен облаком виртуальных фононов. Дисперсия новых одночастичных элементарных возбуждений — «одетых электронов» такова, что всегда выполняется неравенство

$$E(\boldsymbol{k}) - E(\boldsymbol{k}_1) < \Omega$$

для любых значений $\boldsymbol{k}$ и $\boldsymbol{k}_1$, лежащих в первой зоне Бриллюэна. При энергии возбуждения $E(\boldsymbol{k}) - \min E(\boldsymbol{k}) > \Omega$ состояния системы не будут стационарными одночастичными — возможен их распад на более простые одночастичные состояния *).

Новые одночастичные (нераспадающиеся) элементарные возбуждения можно получить путем диагонализации оператора (38.1) при его каноническом преобразовании

$$\alpha_{\boldsymbol{k}} = e^{S(a,\,b)} a_{\boldsymbol{k}} e^{-S(a,\,b)}, \quad \beta_{\boldsymbol{q}} = e^{S(a,\,b)} b_{\boldsymbol{q}} e^{-S(a,\,b)}, \tag{38.7}$$

которое генерируется антиэрмитовым оператором

$$S(a,\ b) \equiv \sum_{\boldsymbol{k},\,\boldsymbol{q}} \Phi(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{q})\,(a_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}^{+} a_{\boldsymbol{k}} b_{\boldsymbol{q}} - a_{\boldsymbol{k}}^{+} a_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} b_{\boldsymbol{q}}^{+}). \tag{38.8}$$

Неизвестные вещественные функции $\Phi(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{q})$, входящие в (38.8), выбираются так, чтобы после перехода к новым операторам $\alpha_{\boldsymbol{k}}$ и $\beta_{\boldsymbol{q}}$ в гамильтониане не содержались члены, линейные по новым фононным операторам $\beta_{\boldsymbol{q}}$.

Для преобразования гамильтониана (38.1) к новым операторам введем вначале вспомогательный оператор

$$\tilde{H}(\alpha,\ \beta) = e^{S(a,\,b)} H(a,\ b)\, e^{-S(a,\,b)}.$$

*) При взаимодействии с акустическими фононами такими предельными энергиями элементарных одноэлектронных возбуждений будут энергии $E(\boldsymbol{k})$, при которых скорость электрона сравнивается со скоростью звука в кристалле.

С помощью (38.7) получаем

$$\tilde{H}(\alpha,\ \beta)=\sum_k \omega(k)\,\alpha_k^+\alpha_k+\sum_q \Omega_q\beta_q^+\beta_q+$$
$$+\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{k,\ q} F(k,\ q)\,(\alpha_{k+q}^+\alpha_k\beta_q-\alpha_k^+\alpha_{k+q}\beta_q^+). \quad (38.9)$$

Тогда первоначальный гамильтониан (38.1) выражается через новые операторы α_k, β_k с помощью унитарного преобразования

$$H(\alpha,\ \beta)=e^{-S(\alpha,\ \beta)}\tilde{H}(\alpha,\ \beta)\,e^{S(\alpha,\ \beta)}, \quad (38.10)$$

где

$$S(\alpha,\ \beta)=\sum_{k,\ q}\Phi(k,\ q)\,(\alpha_{k+q}^+\alpha_k\beta_q-\alpha_k^+\alpha_{k+q}\beta_q^+). \quad (38.11)$$

Мы интересуемся только собственными значениями (38.10), соответствующими одноэлектронным и однофононным возбуждениям, поэтому в (38.10) опустим члены, содержащие произведения четырех и большего числа операторов α_k, которые описывают остаточное взаимодействие новых элементарных возбуждений, определяемых собственными функциями типа $\alpha_k^+|0\rangle$, $\alpha_{k-q}^+\beta_q^+|0\rangle$ и т. д. В этом приближении

$$H(\alpha,\ \beta)=\sum_k E(k)\,\alpha_k^+\alpha_k+\sum_q \Omega_q\beta_q^+\beta_q+$$
$$+\sum_{k,\ q}\Big(\Phi(k,\ q)\,\alpha_{k+q}^+\alpha_k\beta_q\Big\{[\omega(k+q)-\omega(k)-\Omega]\,\Phi(k,\ q)+$$
$$+\frac{F(k,\ q)}{\sqrt{N}}-[D(k+q)-D(k)]\,\Phi(k,\ q)\Big\}+\text{э. с.}\Big), \quad (38.12)$$

где

$$E(k)=\omega(k)-2D(k)+\sum_q \Phi^2(k-q,\ q)[\omega(k-q)-\omega(k)+\Omega], \quad (38.13)$$

$$D(k)=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_q F(k-q,\ q)\,\Phi(k-q,\ q), \quad (38.14)$$

$$\Omega_q=\Omega\Big\{1+\sum_k[\Phi^2(k-q,\ q)-\Phi^2(k,\ q)]\,\alpha_k^+\alpha_k\Big\}\approx\Omega. \quad (38.14\text{a})$$

Приравнивая нулю в (38.12) множитель, стоящий перед операторами, линейными относительно β_q, получаем уравнение

$$[\omega(k+q)-\omega(k)-\Omega]\,\Phi(k,\ q)+$$
$$+\frac{1}{\sqrt{N}}F(k,\ q)=\Phi(k,\ q)\,[D(k+q)-D(k)], \quad (38.15)$$

из которого в первом приближении следует

$$\Phi_1(k,\ q)=\frac{1}{\sqrt{N}}F(k,\ q)\,[\omega(k)+\Omega-\omega(k+q)]^{-1}. \quad (38.16)$$

Уравнения (38.13)—(38.15) определяют функцию $\Phi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q})$ и энергии новых элементарных возбуждений системы. Заменим в (38.13) функцию $\Phi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q})$ приближенным выражением (38.16), тогда при учете (38.14) получаем

$$E(\boldsymbol{k}) = \omega(\boldsymbol{k}) - D(\boldsymbol{k}). \tag{38.17}$$

При учете (38.17) уравнение (38.15) преобразуется к виду

$$\Phi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q}) = \frac{1}{\sqrt{N}} F(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q}) [E(\boldsymbol{k}) - E(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}) + \Omega]^{-1}. \tag{38.18}$$

Подставив (38.18) в (38.14), мы получим следующее нелинейное дисперсионное уравнение, определяющее энергии новых элементарных возбуждений:

$$E(\boldsymbol{k}) - \omega(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{q}} F^2(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}) [E(\boldsymbol{k}) - E(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}) - \Omega]^{-1}. \tag{38.19}$$

С помощью (38.7) легко установить связь между собственными состояниями полного гамильтониана (38.1) и гамильтониана H_0 (38.2)

$$\alpha_{\boldsymbol{k}}^{+} |0\rangle \approx \left[1 - \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{q}} \Phi^2(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q})\right] a_{\boldsymbol{k}}^{+} |0\rangle - \sum_{\boldsymbol{k}} \Phi(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}) a_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}}^{+} b_{\boldsymbol{q}}^{+} |0\rangle, \tag{38.20}$$

$$\beta_{\boldsymbol{q}}^{+} |0\rangle = b_{\boldsymbol{q}}^{+} |0\rangle. \tag{38.21}$$

Соотношение (38.20) указывает, что новое элементарное возбуждение, порождаемое оператором $\alpha_{\boldsymbol{k}}^{+}$, можно рассматривать как электрон, движущийся с импульсом $\boldsymbol{k}$ в окружении виртуальных фононов. Поэтому состояние $\alpha_{\boldsymbol{k}}^{+} |0\rangle$ будем называть *«одетым» электроном*.

Состояния $\alpha_{\boldsymbol{k}}^{+} |0\rangle$ и $\beta_{\boldsymbol{q}}^{+} |0\rangle$ являются одночастичными. Они обладают, соответственно, энергиями $E(\boldsymbol{k})$ и Ω и импульсами $\boldsymbol{k}$ и $\boldsymbol{q}$ и соответствуют гамильтониану

$$H_1 = \sum_{\boldsymbol{k}} E(\boldsymbol{k}) \alpha_{\boldsymbol{k}}^{+} \alpha_{\boldsymbol{k}} + \Omega \sum_{\boldsymbol{q}} \beta_{\boldsymbol{q}}^{+} \beta_{\boldsymbol{q}}, \tag{38.22}$$

полученному при частичной диагонализации полного гамильтониана (38.1).

Из уравнения (38.19) следует, что даже при большой дисперсии электронов, т. е. при

$$\max \omega(\boldsymbol{k}) - \min \omega(\boldsymbol{k}) > \Omega,$$

и при большой силе связи $F(\boldsymbol{q})$ энергии $E(\boldsymbol{k})$ новых одночастичных элементарных возбуждений удовлетворяют неравенству

$$\max E(\boldsymbol{k}) - \min E(\boldsymbol{k}) < \Omega. \tag{38.23}$$

Поэтому функции (38.18), определяющие каноническое преобразование (38.7), всегда остаются ограниченными для всех значений $\boldsymbol{k}$ и $\boldsymbol{q}$. Если же использовать каноническое преобразование (38.10) с функциями $\Phi_1(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q})$ (38.16), содержащими в знаменателе неперенормированные энергии электронов $\omega(\boldsymbol{k})$, то для некоторых значений $\boldsymbol{k}$ и $\boldsymbol{q}$ выполняется равенство

$$\omega(\boldsymbol{k}) - \omega(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}) - \Omega = 0$$

и каноническое преобразование теряет смысл. Этот недостаток имеет также каноническое преобразование Фрелиха [139], с помощью которого получался основной гамильтониан теории сверхпроводимости (см. § 39).

В первом приближении дисперсионное уравнение (38.19) заменяется уравнением

$$E_1(\boldsymbol{k}) - \omega(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{q}} F^2(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q})\,[E_1(\boldsymbol{k}) - \omega(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}) - \Omega]^{-1}, \qquad (38.24)$$

которое тождественно с дисперсионным уравнением, возникающим в однофононном приближении в методе функций Грина [140, 141]. Однако в этом случае при условии (38.6б) неравенство (38.23) для функции $E_1(\boldsymbol{k})$ удовлетворяется не всегда.

В случае локальных электронных состояний дисперсия отсутствует, т. е. $\omega(\boldsymbol{k}) = \omega_0$. Следовательно, $F(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q}) = F(\boldsymbol{q})$ и выражения (38.16), (38.14) и (38.17) заменяются, соответственно,

$$\Phi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q}) = F(\boldsymbol{q})/\Omega\sqrt{N}, \quad D = \frac{1}{N\Omega}\sum_{\boldsymbol{q}} F^2(\boldsymbol{q}),$$

$$E = \omega_0 - \frac{1}{N\Omega}\sum_{\boldsymbol{q}} F^2(\boldsymbol{q}).$$

В этом случае каноническое преобразование (38.10), где

$$\tilde{H} = \omega_0 \sum_{\boldsymbol{k}} \alpha_{\boldsymbol{k}}^{+}\alpha_{\boldsymbol{k}} + \Omega \sum_{\boldsymbol{q}} \beta_{\boldsymbol{q}}^{+}\beta_{\boldsymbol{q}} + \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{k},\,\boldsymbol{q}} F(\boldsymbol{q})\,[\alpha_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}^{+}\alpha_{\boldsymbol{k}}\beta_{\boldsymbol{q}} + \alpha_{\boldsymbol{k}}^{+}\alpha_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}\beta_{\boldsymbol{q}}^{+}]$$

и

$$S(\alpha\beta) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{k},\,\boldsymbol{q}} F(\boldsymbol{q})\,[\alpha_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}^{+}\alpha_{\boldsymbol{k}}\beta_{\boldsymbol{q}} - \alpha_{\boldsymbol{k}}^{+}\alpha_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}\beta_{\boldsymbol{q}}^{+}], \qquad (38.25)$$

осуществляет точное приведение оператора Гамильтона к диагональному виду

$$H(\alpha, \beta) = \left[\omega_0 - \frac{1}{\Omega N}\sum_{\boldsymbol{q}} F^2(\boldsymbol{q})\right]\sum_{\boldsymbol{k}} \alpha_{\boldsymbol{k}}^{+}\alpha_{\boldsymbol{k}} + \Omega \sum_{\boldsymbol{q}} \beta_{\boldsymbol{q}}^{+}\beta_{\boldsymbol{q}}. \qquad (38.26)$$

Каноническое преобразование с антиэрмитовым оператором типа (38.25) использовалось в работах [142, 143]. Однако такое преобразование оправдывается только при $\omega(\boldsymbol{k}) = \omega_0$.

Решение нелинейного интегрального уравнения (38.19) может быть найдено методом последовательных приближений

$$E(\boldsymbol{k}) = \lim E_n(\boldsymbol{k}), \qquad n \to \infty,$$

где

$$E_n(\boldsymbol{k}) - \omega(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{q}} F^2(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q})\,[E_n(\boldsymbol{k}) - E_{n-1}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}) - \Omega]^{-1}$$

при $E_0(\boldsymbol{k}) = \omega(\boldsymbol{k})$.

На рис. 48 приведено решение (полученное в [30]) нелинейного уравнения (38.19) для одномерного случая при $F(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q}) = \Omega$ и $\omega(k) = \omega_0 - L\cos ka$. Значение L/Ω принято равным 2,5. Вследствие взаимодействия с фононами дно зоны понижается на величину $\sim 0{,}6\Omega$, и размах дисперсии со значения 5Ω уменьшается до $0{,}97\Omega$.

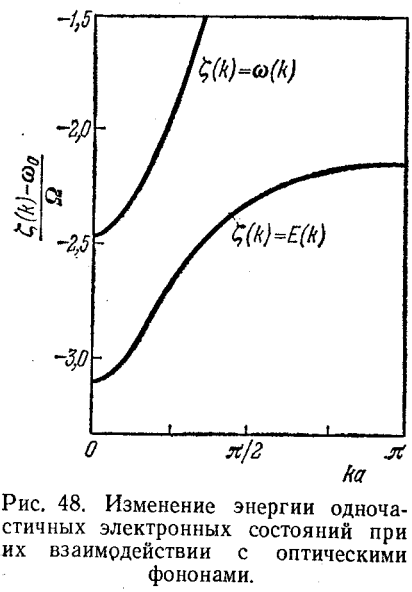


Рис. 48. Изменение энергии одночастичных электронных состояний при их взаимодействии с оптическими фононами.
$\omega(k) = \omega_0 - L\cos ka$, $L/\Omega = 2{,}5$.

§ 39. Сверхпроводимость

Сверхпроводящее состояние некоторых металлов было открыто Камерлинг—Оннесом в 1911 г. Природа этого замечательного явления долгое время оставалась неясной. Только в 1950 г. Фрелих [144] обосновал предположение, что объяснение этого явления следует искать на пути исследования электрон-фононного взаимодействия. Микроскопическая теория сверхпроводимости была создана в пятидесятых годах работами Бардина, Купера и Шриффера [145—147] и Боголюбова [148, 149]. Явление сверхпроводимости представляет собой замечательный пример проявления квантовых эффектов в макроскопическом масштабе [150].

Наиболее поразительное свойство сверхпроводников состоит в том, что их сопротивление электрическому току равно нулю. Например, ток, наведенный в кольце из чистого олова при температуре, близкой к абсолютному нулю, циркулирует в нем несколько лет без заметного затухания. Последние измерения Файла и Миллса [151] показали, что в сверхпроводящем кольце время существования тока составляет около 10^5 лет.

Критическая температура T_c перехода в сверхпроводящее состояние в металлах и сплавах заключена в интервале 0,1—21 °К (см. табл. 13). Наиболее высокая критическая температура перехода 20,4 °К получена в соединениях Nb_3Al — Nb_3Ge.

В 1933 г. Мейсснер и Оксенфельд [152] обнаружили, что массивный сверхпроводник является идеальным диамагнетиком.

Таблица 13

Некоторые параметры сверхпроводящих металлов

Металл	T_c, °К	T_D, °К	Δ, °К
Cd	0,56	164	0,9
Al	1,2	375	2,4
Sn	3,75	195	6,0
Pb	7,22	96	15,9

T_c — критическая температура, T_D — температура Дебая, Δ — ширина энергетической щели (в градусах Кельвина)

Магнитное поле проникает в сверхпроводник на малую глубину, а из остальной массы вещества оно выталкивается. При абсолютном нуле глубина проникновения магнитного поля в металлах Al, Sn, Pb равна соответственно 160, 340, 370 Å. С ростом температуры глубина проникновения магнитного поля возрастает по закону

$$L(T) = L(0)\sqrt{1-(T/T_c)^4}.$$

Явление выталкивания магнитного поля сверхпроводником получило название *эффекта Мейсснера*. Этот эффект обнаруживается только в магнитных полях малой напряженности. Если металл без магнитного поля находился в сверхпроводящем состоянии при температуре T, то всегда имеется критическое поле $B_c(T)$, выше которого металл переходит в нормальное состояние. При понижении напряженности магнитного поля ниже критического металл снова возвращается в сверхпроводящее состояние. Кривая зависимости критического поля от температуры определяется эмпирическим законом (рис. 49)

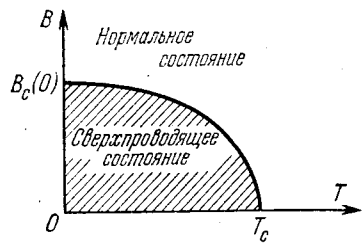


Рис. 49. Фазовая диаграмма сверх проводящего состояния в плоскости B — T.

$$B_c(T) = B_c(0)[1 - T/T_c].$$

Развитию микроскопической теории предшествовало создание феноменологических двухжидкостных моделей. Эти модели — особенно модель Гортера — Казимира [153] и модель Гинзбурга — Ландау [154] сыграли чрезвычайно важную роль, заложив основу нашего современного понимания сверхпроводимости.

Теперь установлено, что нормальное состояние металла отличается от сверхпроводящего характером энергетического спектра электронов вблизи поверхности Ферми. В нормальном состоянии при низких температурах электронное возбуждение соответствует переходу электрона из первоначально занятого состояния $\boldsymbol{k}$ ($<k_F$) под поверхностью Ферми в свободное состояние $\boldsymbol{k}_1$ ($>k_F$) над поверхностью Ферми. Энергия, необходимая для возбуждения такой электронно-дырочной пары в случае сферической поверхности Ферми, равна $E_{kk_1}=\hbar^2(k_1^2-k^2)/2m^*$. Поскольку $\boldsymbol{k}$ и $\boldsymbol{k}_1$ могут лежать достаточно близко к поверхности Ферми, то $E_{kk_1}\geqslant 0$.

Наиболее характерным свойством металла в сверхпроводящем состоянии является то, что энергия возбуждения электронно-дырочной пары всегда превышает некоторую определенную величину 2Δ, которую называют *энергией спаривания* *). Другими словами, в спектре энергий возбуждения со стороны малых энергий имеется щель. Например, для металлов Hg, Pb, V, Nb значение 2Δ соответствует тепловой энергии при температурах 18 °K, 29 °K, 18 °K и 30 °K.

Величина энергии спаривания измеряется непосредственно на опыте: при исследовании экспоненциального изменения теплоемкости $\sim\exp(-\Delta/\Theta)$, при исследовании поглощения электромагнитного излучения — поглощается только излучение с частотой $\hbar\omega\geqslant 2\Delta$, при исследовании экспоненциального изменения затухания звука и др.

Возможность появления энергетической щели в спектре элементарных возбуждений металла, по-видимому, впервые была указана Купером [145], он показал, что основное состояние металла, соответствующее заполнению всех одноэлектронных состояний вплоть до энергии Ферми, является неустойчивым при наличии слабого притяжения между электронами. Такое притяжение может приводить к группировке электронов в пары (*эффект Купера*) с выделением энергии спаривания, которая близка по величине энергии щели. Электроны, входящие в отдельную пару, сравнительно далеко разнесены в пространстве ($\sim 10^{-4}$ *см*). Таким образом, внутри объема, занимаемого одной парой, оказываются центры масс около 10^6 других пар.

*) Известны, однако, примеры, когда сверхпроводимость обнаруживалась и в случае отсутствия щели в спектре элементарных возбуждений [155—157]. Однако такие случаи обычно связаны с неоднородностью кристалла: поверхность, магнитные примеси и др. [158]. Простейшим примером может служить «*поверхностная сверхпроводимость*».

В обычном электронном газе единственным взаимодействием между электронами является кулоновское отталкивание. Электроны в металле взаимодействуют не только между собой, но и с положительно заряженными ионами. Положительные ионы экранируют кулоновское отталкивание. При некоторых условиях смещение ионов из их равновесных положений приводит к образованию слабого положительно заряженного облака между электронами, которое и обусловливает их притяжение. Величина притяжения зависит от частот смещения ионов из их равновесных положений. Поскольку частоты зависят от массы ионов, то два металла, состоящих из разных изотопов одного и того же элемента, должны иметь разные температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Этот *изотопный эффект* был обнаружен экспериментально [159, 160]. Открытие изотопического эффекта подтвердило гипотезу Фрелиха [144] о важном вкладе колебаний решетки в электрон-электронное взаимодействие.

Ниже мы рассмотрим только основные идеи теории сверхпроводимости со слабыми токами и в отсутствие магнитных полей. Для более полного знакомства можно рекомендовать книги [161—165].

39.1. Эффективное взаимодействие между электронами, обусловленное фононами металла. Фрелих [144] показал, что взаимодействие электронов с фононами может приводить к эффективному взаимодействию между электронами. Ниже мы изложим основные положения его теории.

В идеальной решетке движение электрона в зоне проводимости определяется блоховской функцией (см. § 19)

$$\varphi_{k\sigma} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ikr} u_k(r) \chi_\sigma, \tag{39.1}$$

которая представляет плоскую волну, модулированную функцией $u_k(r)$, удовлетворяющей условию периодичности $u_k(r) = u_k(r+n)$, где n — вектор решетки, k — волновой вектор; χ_σ — функция спинового состояния. Ее явный вид и вид функции $u_k(r)$ нам далее не потребуется.

Электронная волновая функция всего металла, содержащего N электронов в объеме V, является антисимметричным произведением N функций $\varphi_{k,\sigma}$. Основное состояние соответствует заполнению состояний, лежащих в k-пространстве внутри поверхности Ферми. Будем предполагать, что эта поверхность лежит далеко от границы зоны и изотропна, т. е. представляет собой сферу радиуса k_0. При возбуждении электроны из состояний $|k| < k_0$ переходят в состояния $|k| > k_0$.

Если ϵ_k — энергия состояния электрона с квазиимпульсом $\hbar k$, то в представлении вторичного квантования гамильтониан системы электронов (с точностью до постоянного слагаемого) имеет

вид

$$H_0 = \sum_{k,\,\sigma} \epsilon_k a^+_{k\sigma} a_{k\sigma}, \tag{39.2}$$

где $a^+_{k\sigma}$, $a_{k\sigma}$ — фермиевские операторы рождения и уничтожения квазичастиц.

Для определения оператора взаимодействия с фононами решетки металла учтем, что при смещении положительного иона, занимающего $\boldsymbol{n}$-е место в решетке, на величину ξ_n, энергия взаимодействия электрона с решеткой $\sum_n w(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{n})$ изменится на величину $\sum_n \xi_n \nabla_n w(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{n})$. Следовательно, в представлении вторичного квантования оператор электрон-фононного взаимодействия можно написать в виде

$$H_{\text{int}} = \int \hat{\Psi}^+_{(r)} \sum_n \hat{\xi}_n [\nabla_n w(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{n})]\, \hat{\Psi}(\boldsymbol{r})\, d^3r = \\ = -\int \hat{\Psi}^+(\boldsymbol{r}) \sum_n w(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{n}) (\nabla_n \hat{\xi}_n) \hat{\Psi}(\boldsymbol{r})\, d^3r, \tag{39.3}$$

где $\hat{\Psi}$ — оператор, выражающийся через ферми-операторы $a_{k\sigma}$ и блоховские функции (39.1) с помощью равенства

$$\hat{\Psi} = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{k,\,\sigma} a_{k\sigma} e^{ikr} u_k(\boldsymbol{r})\, \chi_\sigma. \tag{39.4}$$

Оператор смещения ионов $\hat{\xi}_n$ определен (7.22), следовательно,

$$(\nabla_n \hat{\xi}_n) = i \sum_q \sqrt{\frac{\hbar q}{2MNs}} (b_q e^{iqn} - b^+_q e^{-iqn}), \tag{39.5}$$

где b_q, b^+_q — бозе-операторы; s — скорость продольных звуковых волн, соответствующих волновому вектору $\boldsymbol{q}$, так как только продольные волны дают вклад в (39.5) и для них $\omega(\boldsymbol{q}) = sq$.

Подставляя (39.4) и (39.5) в (39.3) и учитывая, что сумма $\sum_n \exp(i\boldsymbol{Qn})$ равна N, если $\boldsymbol{Q}=0$, и равна нулю, если $\boldsymbol{Q}\neq 0$, получаем окончательное выражение операторов электрон-фононного взаимодействия в представлении чисел заполнения

$$H_{\text{int}} = \sum_{q,\,\sigma} H_{q\sigma}, \qquad H_{q\sigma} = \frac{iD(q)}{\sqrt{N}} b_q \rho^+_{q\sigma} + \text{э. с.}, \tag{39.6}$$

где

$$\rho^+_{q\sigma} \equiv \sum_k a^+_{k-q,\,\sigma} a_{k\sigma} \tag{39.7}$$

— сокращенное обозначение сумм произведений ферми-операторов;

$$D(\boldsymbol{q}) = \left(\frac{\hbar q}{2Mvs}\right)^{1/2} \int_{\Omega} u^*_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}} w u_{\boldsymbol{k}}\, d^3r$$

— малая величина, определяющая электрон-фононное взаимодействие. Интегрирование ведется по одной элементарной ячейке. Буквами «э. с.» в (39.6) и в последующих выражениях указываются члены, эрмитово сопряженные ко всем предыдущим.

Оператор взаимодействия (39.6) не зависит от спинового состояния электронов, поэтому в дальнейшем мы не будем явно учитывать спиновый индекс σ во всех выражениях.

Оператор (39.6) получен в предположении, что ионы в решетке движутся как единое целое, что $D(\boldsymbol{q})$ зависит только от $\boldsymbol{q}$ и не зависит от $\boldsymbol{k}$ и что колебания ионов в решетке делятся на продольные и поперечные для всех значений $\boldsymbol{q}$, поэтому взаимодействие (39.6) осуществляется только с продольными фононами. Без этих упрощений вычисления сильно усложняются. Такое усложнение оправдывается только при необходимости получить количественные результаты.

Вследствие взаимодействия электронов с фононами меняются энергетические состояния электронов и фононов. Нас будет интересовать только поведение электронов. Изменение спектра фононов под влиянием электронов будет учитываться только косвенно путем использования экспериментального значения для скорости звука s.

Итак, система электронов, взаимодействующих с фононами, будет описываться оператором Гамильтона

$$H' = H_0 + H_{\text{int}}, \qquad H_0 = \sum_{\boldsymbol{k}} \epsilon_{\boldsymbol{k}} a^+_{\boldsymbol{k}} a_{\boldsymbol{k}} + \hbar \sum_{\boldsymbol{q}} \Omega_{\boldsymbol{q}} b^+_{\boldsymbol{q}} b_{\boldsymbol{q}}. \tag{39.8}$$

H_{int} определяется формулой (39.6).

Для оценки роли электрон-фононного взаимодействия проведем предложенное Фрелихом [144] преобразование оператора (39.8), чтобы исключить возможно большую часть оператора взаимодействия. Преобразованный гамильтониан имеет вид

$$H = e^{-iS} H' e^{iS} = H' + i[H', S] - \frac{1}{2}[[H', S], S] + \ldots \tag{39.9}$$

Оператор преобразования, содержащий малое взаимодействие, выбирается в виде

$$S = S^+ = \sum_{\boldsymbol{q}} S_{\boldsymbol{q}}, \qquad S_{\boldsymbol{q}} = \gamma_{\boldsymbol{q}} b_{\boldsymbol{q}} + \gamma^+_{\boldsymbol{q}} b^+_{\boldsymbol{q}}, \tag{39.10}$$

где

$$\gamma_{\boldsymbol{q}} = \sum_{\boldsymbol{k}} \Phi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q})\, a^+_{\boldsymbol{k}} a_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}}. \tag{39.11}$$

Функции $\Phi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q})$ связаны с взаимодействием. Их явный вид будет определен ниже.

Подставляя (39.8) и (39.10) в (39.9), находим, учитывая (39.6) и собирая члены одинакового порядка малости,

$$H = H_0 + \sum_{\boldsymbol{q}} \{i[H_0, S_q] + H_q\} + i \sum_{\boldsymbol{q}} \left[\left(\frac{i}{2}[H_0, S] + H_q\right), S_q\right] + \ldots \tag{39.12}$$

Оператор (39.12) легко вычисляется, если учесть, что ферми-операторы a_k, a_k^+ коммутируют с бозе-операторами b_q и что из свойств ферми-операторов следует равенство

$$[a_k^+ a^l, a_m^+ a_n] = \delta_{lm} a_k^+ a_n - \delta_{kn} a_m^+ a_l. \tag{39.13}$$

Используя (39.11) и (39.13), вычислим предварительно коммутаторы

$$[a_k^+ a_k, \gamma_q] = \Phi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q}) a_k^+ a_{k-q} - \Phi(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}) a_{k+q}^+ a_k,$$
$$[a_{k-q}^+ a_k, \gamma_q] = \Phi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q})(a_{k-q}^+ a_{k-q} - a_k^+ a_k),$$
$$[a_k^+ a_{k-q}, \gamma_q] = \Phi(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}) a_k^+ a_{k-2q} - \Phi(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}) a_{k+q}^+ a_{k-q},$$
$$[b_q^+ b_q, b_q] = -b_q.$$

Используя найденные соотношения, вычислим в (39.12) члены, линейные относительно энергии взаимодействия:

$$i[H_0, S_q] + H_q =$$
$$= i\left[\sum_{\boldsymbol{k}} (\epsilon_k - \epsilon_{k-q} + \hbar\omega_q)\Phi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q}) + \frac{D(q)}{\sqrt{N}}\right] b_q a_q^+ a_{k-q} + \text{э. с.} \tag{39.14}$$

Выберем функции $\Phi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q})$ так, чтобы все выражения (39.14) обращались в нуль, т. е. положим

$$\Phi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q}) = -\frac{D(q)}{\sqrt{N}} (\epsilon_k - \epsilon_{k-q} + \hbar\Omega_q)^{-1}. \tag{39.15}$$

Используя (39.15), находим

$$\frac{i}{2}[H_0, S_q] + H_q = \frac{i}{2\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}} D(\boldsymbol{q}) b_q a_k^+ a_{k-q} + \text{э. с.}$$

Следовательно,

$$H_{\text{int}} = i \sum_{\boldsymbol{q}} \left[\left(\frac{i}{2}[H_0, S_q] + H_q\right), S_q\right] =$$
$$= -\frac{1}{2\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q}} \{D(\boldsymbol{q})[b_q a_k^+ a_{k-q}, \gamma b_q^+] - D^*(\boldsymbol{q})[b_q a_{k-q}^+ a_k, \gamma b_q] + \text{э. с.}\}.$$

Усредняя полученное выражение по вакуумному состоянию фононов, находим, используя (39.11) и (39.15),

$$\langle 0_{\text{ph}} \mid H_{\text{int}} \mid 0_{\text{ph}} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k,\, q} \frac{|D(q)|^2 a_k^+ a_{k-q} a_{k-q}^+ a_k \hbar\Omega_q}{(\epsilon_k - \epsilon_{k-q})^2 - (\hbar\Omega_q)^2}. \qquad (39.16)$$

Проведенные преобразования Фрелиха имеют смысл только при условии, что функции (39.15) являются малыми, так как в противном случае ряд (39.9) будет расходиться. Чтобы расширить область применимости полученного результата, следует в соответствии с § 38 в (39.15) заменить энергии электронов ϵ_k перенормированными энергиями E_k, которые находятся при решении нелинейного уравнения

$$E_k - \epsilon_k = \frac{1}{N} \sum_q |D(q)|^2 [E_k - E_{k-q} - \hbar\Omega_q]^{-1}.$$

Выражение (39.16) можно сохранить для части H_{int}, не содержащей значений $\boldsymbol{q}$, при которых знаменатель (39.15) близок к нулю. Если выделить в $H_{\text{int}}^{(q)}$ члены, для которых (39.16) не имеет смысла, то гамильтониан электронов металла (с точностью до квадрата параметра взаимодействия) в вакуумном состоянии относительно фононов (низкие температуры) принимает вид

$$H = \sum_k \epsilon_k a_k^+ a_k + \frac{\hbar}{N} \sum_{k,\, q}^{(q)} \frac{|D(q)|^2 \Omega_q a_k^+ a_{k-q} a_{k-q}^+ a_k}{(\epsilon_k - \epsilon_{k-q})^2 - (\hbar\Omega_q)^2} + H_{\text{int}}^{(q)}. \qquad (39.17)$$

Второе слагаемое в (39.17) можно интерпретировать как энергию взаимодействия между электронами, обусловленную обменом виртуальными фононами. При этом каждое слагаемое в сумме соответствует взаимодействию между электронами, имеющими квазиимпульсы $\hbar\boldsymbol{k}$ и $\hbar\boldsymbol{k}' = \hbar(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{q})$. Это взаимодействие соответствует притяжению, если $|\epsilon_{k-q} - \epsilon_k| < \hbar\Omega_q$. Поскольку $\epsilon_k = \epsilon_{-k}$, то для электронов, имеющих противоположно направленные импульсы, т. е. при $\boldsymbol{k}' \equiv \boldsymbol{k} - \boldsymbol{q} = -\boldsymbol{k}$, знаменатель в слагаемых суммы (39.17) принимает минимальное значение $-(\hbar\Omega_q)^2$. В этом случае притяжение между электронами будет максимальным.

Вследствие принципа Паули переход от состояния $\boldsymbol{k}$ возможен только в незанятое состояние $\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{q}$. При абсолютном нуле оно должно быть состоянием с энергией над поверхностью Ферми. Следовательно, условие $\epsilon_k \approx \epsilon_{k'}$ в (39.17) может осуществляться только для электронов с энергией, близкой к энергии Ферми, т. е. при $\epsilon_k \approx \epsilon_{k'} \approx \epsilon_F$.

39.2*. Каноническое преобразование Боголюбова в теории сверхпроводимости. В теории сверхпроводимости учитывается только максимальное эффективное взаимодействие между электронами в состояниях, в которых отсутствуют реальные фононы,

и отбрасываются все другие члены в гамильтониане (39.17). При учете спина электрона наиболее сильное взаимодействие осуществляется между электронами, имеющими противоположно направленные квазиимпульсы и спины, так как только при антипараллельных спинах электроны могут близко подходить друг к другу. Таким образом, в качестве гамильтониана N электронов в металле объема V принимается эффективный гамильтониан

$$H=\sum_{k,\sigma} e(\boldsymbol{k})\, a^{+}_{k\sigma}a_{k\sigma}-\frac{1}{2V}\sum_{k,\,k',\,\sigma} v_{kk'}a^{+}_{k'\sigma}a_{-k',\,-\sigma}a_{-k,\,-\sigma}a_{k\sigma}, \qquad (39.18)$$

где $v_{kk'}$ — фурье-представление энергии взаимодействия двух электронов;

$$e(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar^2k^2}{2m^*}-\mu; \qquad (39.19)$$

μ — определяемый из условия

$$N=\langle\ldots\left|\sum_{k\sigma}a^{+}_{k\sigma}a_{k\sigma}\right|\ldots\rangle$$

химический потенциал, введенный в (39.18) для того, чтобы не вводить дополнительного условия постоянства числа частиц

$$N=\sum_{k\sigma}a^{+}_{k\sigma}a_{k\sigma}.$$

Слагаемые, отличающиеся только значениями σ, дают одинаковый вклад в суммы оператора (39.18), поэтому можно написать

$$H=2\sum_{k}e(\boldsymbol{k})\,a^{+}_{k\,1/2}a_{k\,1/2}-\frac{1}{V}\sum_{k,\,k'}v_{kk'}a^{+}_{k'\,1/2}a^{+}_{-k',\,-1/2}a_{-k,\,-1/2}a_{k\,1/2}. \qquad (39.20)$$

Для исследования спектра собственных значений этого оператора проведем каноническое преобразование ферми-операторов, предложенное Боголюбовым

$$\begin{aligned} a_{k\,1/2}&=u_kA_{k0}+v_kA^{+}_{k1},\\ a_{-k,\,-1/2}&=u_kA_{k1}-v_kA^{+}_{k0}, \end{aligned} \qquad (39.21)$$

где u_k и v_k — вещественные функции, симметричные относительно преобразования $\boldsymbol{k}\to-\boldsymbol{k}$ и удовлетворяющие соотношению

$$u_k^2+v_k^2=1. \qquad (39.22)$$

При выполнении условия (39.22) новые операторы A_{k0} и A_{k1} удовлетворяют обычным перестановочным соотношениям для ферми-операторов.

Переходя с помощью (39.21) к новым ферми-операторам, преобразуем (39.20) к виду

$$H=E_0+H_0^0+H_1+H_2,$$

где

$$E_0 = 2\sum_k e(\boldsymbol{k})\, v_k^2 - \frac{1}{V}\sum_{kk'} v_{kk'} u_k v_k u_k v_k \tag{39.23}$$

— постоянное слагаемое, не зависящее от ферми-операторов и соответствующее энергии основного состояния;

$$H_0^0 = \sum_k \left[e(\boldsymbol{k})(u_k^2 - v_k^2) + \frac{2u_k v_k}{V}\sum_{k'} v_{kk'} u_{k'} v_{k'} \right](A_{k0}^+ A_{k0} + A_{k1}^+ A_{k1}) \tag{39.24}$$

— диагональная часть гамильтониана;

$$H_1 = \sum_k \left[2e(\boldsymbol{k})\, u_k v_k - \frac{1}{V}(u_k^2 - v_k^2)\sum_{k'} v_{kk'} u_{k'} v_{k'} \right](A_{k0}^+ A_{k1}^+ + A_{k1} A_{k0}) \tag{39.25}$$

— недиагональная часть гамильтониана, содержащая произведения двух ферми-операторов. Оператор H_2 содержит произведения четырех новых ферми-операторов. При исследовании возбужденных состояний малой энергии его можно опустить.

До сих пор вещественные функции u_k и v_k канонического преобразования были произвольными при условии выполнения равенства (39.22). Выберем теперь эти функции таким образом, чтобы обратить в нуль оператор (39.25). Для этого достаточно потребовать, чтобы выполнялось равенство

$$2e(\boldsymbol{k})\, u_k v_k = \frac{1}{V}(u_k^2 - v_k^2)\sum_{k'} v_{kk'} u_{k'} v_{k'}. \tag{39.26}$$

Можно убедиться, что это равенство является одновременно условием минимума энергии основного состояния (39.23) при дополнительном равенстве (39.22).

Введем обозначение

$$\Delta_k \equiv \frac{1}{V}\sum_{k'} u_{k'} v_{k'} v_{kk'}, \tag{39.27}$$

тогда из (39.26) и (39.22) можно выразить искомые u_k и v_k через $e(\boldsymbol{k})$ и Δ_k:

$$u_k^2 = \frac{1}{2}\left[1 + \frac{e(\boldsymbol{k})}{\sqrt{\Delta_k^2 + e^2(\boldsymbol{k})}}\right], \qquad v_k^2 = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{e(\boldsymbol{k})}{\sqrt{\Delta_k^2 + e^2(\boldsymbol{k})}}\right]. \tag{39.28}$$

Подставив полученные выражения в (39.26), находим нелинейное уравнение, определяющее величину Δ_k:

$$\Delta_k = \frac{1}{2V}\sum_{k'} \frac{v_{kk'}\Delta_{k'}}{\sqrt{\Delta_{k'}^2 + e^2(\boldsymbol{k}')}}. \tag{39.29}$$

Значение Δ_k зависит от спектра энергий ϵ_k одночастичных состояний электронов без взаимодействия, отсчитанных относительно химического потенциала μ и функций $v_{kk'}$, определяемых силами взаимодействия между электронами.

Подставляя значения (39.27) и (39.28) в (39.24), можно преобразовать диагональную часть оператора Гамильтона к виду

$$H_0^0 = \sum_k \sqrt{e^2(k) + \Delta_k^2}\,(A_{k0}^+ A_{k0} + A_{k1}^+ A_{k1}). \tag{39.30}$$

Таким образом, вследствие взаимодействия между электронами их спектр элементарных возбуждений определяется функцией

$$E(k) = \sqrt{e^2(k) + \Delta_k^2}. \tag{39.31}$$

Каждому значению квазиимпульса $\hbar k$ относящихся к два типа элементарных возбуждений, относящихся к операторам рождения A_{k0}^+ и A_{k1}^+.

Изменение одночастичного спектра, обусловленное взаимодействием, определяется величиной Δ_k, которая является корнем уравнения (39.29). Перейдем к исследованию этого уравнения. Оно имеет тривиальное решение $\Delta_k = 0$ или $u_k v_k = 0$. Выберем это решение в виде

$$\begin{aligned} &u_k = 1, \quad v_k = 0, \quad \text{если} \quad e(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} - \mu > 0; \\ &u_k = 0, \quad v_k = 1, \quad \text{если} \quad e(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} - \mu < 0. \end{aligned} \tag{39.32}$$

Для определения свойств этого решения рассмотрим каноническое преобразование, обратное (39.21):

$$\begin{aligned} A_{k0} &= u_k a_{k\,1/2} - v_k a^+_{-k,\,-1/2}, \\ A_{k1} &= u_k a_{-k,\,-1/2} + v_k a^+_{k\,1/2}. \end{aligned} \tag{39.33}$$

Следовательно, при значениях (39.32) вне сферы Ферми ($e(k) > 0$) операторы $A_{k0} = a_{k\,1/2}$, $A_{k1} = a_{-k,\,-1/2}$. Следовательно, они уничтожают электроны, находящиеся, соответственно, в состояниях $(k, 1/2)$ и $(-k, -1/2)$. Внутри же сферы Ферми ($e(k) < 0$) эти операторы имеют значения $A_{k0} = -a_{-k,\,-1/2}$, $A_{k1} = a^+_{k\,1/2}$. Следовательно, они соответствуют рождению электронов (или уничтожению дырок) в состояниях $(-k, -1/2)$ и $(k, 1/2)$. Таким образом, преобразование (39.33) эквивалентно переходу к дырочному представлению, рассмотренному в § 21.1. В состояниях, соответствующих тривиальному решению уравнения (39.29), спектр одноэлектронных состояний остается неизменным, так как $E(k) = e(k)$. В этом случае металл находится в нормальном состоянии и оказывает сопротивление проходящему току.

При достаточно больших силах притяжения, когда выполняется неравенство

$$\frac{1}{2V}\sum_{k,\,k_1}\frac{\nu_{kk_1}}{|e(k_1)|}>1,$$

наряду с тривиальным решением уравнения (39.29) имеется нетривиальное решение, при котором $\Delta_k\neq 0$ и металл при низких температурах не обладает сопротивлением, если выполняется неравенство $p\hbar k_0<m^*\Delta$, где k_0 — волновой вектор поверхности Ферми, p — средний импульс электрона в токовом состоянии.

Вычислим значение Δ_k для простейшего случая, когда ν_{kk_1} равно постоянному значению ν, если k и k_1 лежат внутри интервала k_0-q, k_0+q (k_0 — волновой вектор сферы Ферми), и равно нулю, когда k и k_1 лежат вне этого интервала. В этом случае согласно (39.27) внутри указанного интервала значение Δ_k также постоянно ($\Delta_k=\Delta$), и уравнение (39.29) принимает вид

$$1=\frac{\nu}{2V}\sum_k[\Delta^2+e^2(k)]^{-1/2},\quad k_0-q\leqslant k\leqslant k_0+q. \tag{39.34}$$

Если Δ больше расстояния между соседними подуровнями зоны проводимости $e(k)$, то сумму можно заменить интегралом, используя равенство

$$\sum_k\ldots=(2\pi)^{-3}V\int\ldots d^3k.$$

Полагая $\mu=\hbar^2k_0^2/2m^*$, имеем

$$e(k)\approx\hbar^2k_0(k-k_0)/m^*.$$

Далее $d^3k=4\pi k_0^2\,dk$ и равенство (39.34) принимает вид

$$1=\frac{\nu k_0^2}{4\pi}\int_{-q}^{q}\left[\Delta^2+\left(\frac{\hbar^2k_0}{m^*}\xi\right)^2\right]^{-1/2}d\xi.$$

Вычисляя интеграл и разрешая полученное уравнение относительно Δ, находим

$$\Delta=\frac{2\hbar^2k_0q}{m^*}\frac{\exp(-G/\nu)}{1-\exp(-G/\nu)},\qquad G=\frac{2\pi^2\hbar^2}{m^*k_0}. \tag{39.35}$$

Непосредственно из (39.35) следует, что это выражение нельзя получить путем вычисления эффекта взаимодействия между электронами методом теории возмущений. Теория возмущений дает поправки к энергии в виде степеней малой энергии взаимодействия ν, а величина Δ стремится к нулю, как $\exp(-G/\nu)$, и при значениях $\nu\approx 0$ не может быть разложена в ряд.

С целью выяснения физического смысла величины Δ выразим энергию основного состояния E_0 через Δ. Подставляя (39.27) и

(39.28) в (39.23), находим

$$E_0 = \sum_k \frac{e(k)\left[\sqrt{e^2(k)+\Delta_k^2} - e(k)\right] - \frac{1}{2}\Delta_k}{\sqrt{e^2(k)+\Delta_k^2}}.$$

Если $\Delta_k = 0$, то $E_0 = 0$ и функции канонического преобразования сводятся к (39.32) для тривиального решения уравнения (39.29). Если $\Delta_k \neq 0$, то $E_0 < 0$. Таким образом, при $\Delta_k \neq 0$ нетривиальные решения (39.29) энергетически выгоднее тривиальных.

Возбужденные состояния системы соответствуют «рождению» квазичастиц, зависимость энергии которых от импульса определяется формулой (39.31). Последнюю при $\mu = \hbar^2 k_0^2/2m^*$ можно записать в виде

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2m^*}\sqrt{(k^2 - k_0^2)^2 + \left(\frac{2m^*\Delta_k}{\hbar^2}\right)^2}. \qquad (39.36)$$

При больших разностях $k^2 - k_0^2$ зависимость энергии квазичастиц от импульса такая же, как для свободных частиц с массой m^*. Однако при приближении $|k|$ к значению k_0 (граничный волновой вектор сферы Ферми) энергия возбуждения стремится не к нулю, а к конечному пределу

$$\lim E(k) = \Delta_{k_0} \quad \text{при} \quad |k| \to |k_0|.$$

Следовательно, величина Δ_{k_0} определяет разность энергии между основным и первым возбужденными состояниями системы электронов. Если $\Delta_{k_0} \neq 0$, т. е. при наличии энергетической щели, основное состояние более устойчиво по отношению к внешним воздействиям. В этом случае электрон может отдавать и получать энергию порциями, не меньшими Δ_{k_0}.

При $\Delta_k \neq 0$ функции (39.28) канонического преобразования одновременно отличны от нуля, следовательно, новые фермиевские операторы A^+ и A, соответствующие рождению новых элементарных возбуждений (квазичастиц), относятся к состояниям, являющимся суперпозицией электронных и дырочных состояний одноэлектронного приближения. Такие элементарные возбуждения являются коллективными сильно скоррелированными состояниями двух электронов, обусловленными их спариванием. Рассеяние (торможение) электронов требует разрыва пары. Следовательно, оно возможно только в том случае, когда кинетическая энергия электронов, связанная с появлением тока, будет превышать энергию спаривания. Если p — средний импульс электрона в токовом состоянии, то изменение энергии $\epsilon(k) = \hbar^2 k^2/2m^*$ по абсолютной величине будет равно $p\frac{\partial \epsilon(k)}{\hbar\,\partial k} = p\hbar k/m^*$, поскольку $k \leqslant k_0$, то сверхпроводимость должна наблюдаться при $p\hbar k_0/m^* < \Delta$.

Сверхпроводящее состояние возникает только в таких металлах, для которых энергия электрон-фононного взаимодействия достаточно велика. С другой стороны, чем больше электрон-фононное взаимодействие, тем больше сопротивление металла в нормальном состоянии, так как при этом велика вероятность рассеяния электронов с испусканием и поглощением фононов. Этим качественно объясняется известный факт, что хорошие проводники (серебро, медь, золото) не переходят в сверхпроводящее состояние. Сильное электрон-фононное взаимодействие, приводящее к большому сопротивлению в нормальном состоянии, способствует образованию сверхпроводящего состояния, лишенного сопротивления.

Выше рассматривались основные черты микротеории сверхпроводимости без учета кулоновского взаимодействия между электронами. Последовательная теория сверхпроводимости металлов с учетом кулоновского взаимодействия была развита Боголюбовым [148, 149]. С этой теорией можно познакомиться по работам [165, 166].

ГЛАВА VIII

ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

§ 40. Структура краев зоны проводимости и валентной зоны некоторых полупроводников

К полупроводникам относится множество материалов. Наиболее широко в технике в последнее время используются германий и кремний. Эти моноатомные кристаллы являются полупроводниками уже в чистом состоянии, так как у них дно зоны проводимости отделено от потолка валентной зоны сравнительно малым энергетическим расстоянием. Некоторые полупроводники представляют собой бинарные химические соединения. Например, полупроводники типа $A_{III}B_V$, состоящие из одного элемента третьей и одного элемента пятой группы периодической системы.

Проводимость, обусловленная электронами и дырками, возникающими при переброске электронов из валентной зоны в зону проводимости, называется *собственной проводимостью*. Большинство других полупроводников относится к типу легированных, т. е. содержат те или иные примесные атомы. Они обладают *несобственной* или *примесной проводимостью*, так как их проводимость обусловлена природой и количеством примесей.

Электрические, оптические и многие другие свойства полупроводников зависят от структуры краев их зоны проводимости и валентной зоны. Рассмотрим несколько примеров хорошо изученных структур.

Кремний (Si). Кристалл кремния имеет решетку типа алмаза и относится к кубической сингонии. Атом кремния имеет 14 электронов в конфигурации $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^2$. В кристалле восемь уровней $3s$, $3p$ расщепляются на две подгруппы, по четыре уровня в каждой. Нижайшие четыре уровня заполнены электронами и образуют валентную зону. На рис. 50 показана зависимость энергии электронов трех полос валентной зоны в окрестности $\boldsymbol{k} \approx 0$ для двух направлений волнового вектора: вдоль ребра [100] и вдоль диагонали [111]. Вследствие условий симметрии имеется шесть эквивалентных направлений типа [100] и восемь эквивалентных направлений типа [111]. Максимальная

энергия электронов в валентной зоне соответствует центру зоны Бриллюэна ($\boldsymbol{k}=0$). Различная кривизна двух верхних полос, смыкающихся в точке $\boldsymbol{k}=0$ (одна из них двукратно вырождена), обусловливает две разные эффективные массы дырок в валентной зоне: тяжелая $m^*_{h1}=0{,}52m$ и легкая $m^*_{h2}=0{,}16m$, где m — масса свободного электрона. Третья полоса опущена вследствие спин-орбитального взаимодействия на величину 0,035 *эв*.

Зона проводимости кристалла кремния также представляет наложение трех энергетических полос. Исключительной особенностью зоны проводимости кремния является то, что минимум энергии зоны приходится не на $\boldsymbol{k}=0$, а на значение $\boldsymbol{k}$ в некоторой точке $\boldsymbol{k}_0$ в направлении ребра куба [100] недалеко от границы зоны. Таким образом, в кристалле имеется шесть одинаковых минимумов, которые иногда называют *долинами*. Электроны, попавшие в зону проводимости, распределяются равномерно между этими шестью долинами. В окрестности минимумов изоэнергетические поверхности имеют форму эллипсоидов вращения с осью, направленной вдоль ребра куба, и двумя эффективными массами: продольной $m^*_l=0{,}98m$ и поперечной $m^*_t=0{,}19m$.

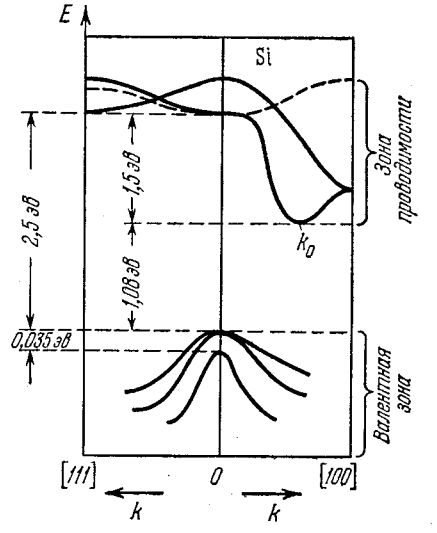


Рис. 50. Зонная структура чистого кристалла кремния.

Германий (Ge). Кристалл германия также имеет решетку типа алмаза. Зонная структура кристалла германия указана на рис. 51 для двух направлений волнового вектора — вдоль ребра [100] и диагонали [111] куба. Валентная зона германия аналогична валентной зоне кремния. Две энергетические полосы смыкаются в точке $\boldsymbol{k}=0$, которой соответствует максимальная энергия электронов. Они характеризуются в окрестности $\boldsymbol{k}=0$ эффективными массами: тяжелой $m^*_{h1}=0{,}34m$ и легкой $m^*_{h2}=0{,}04m$ дырки. Третья полоса также с максимумом при $\boldsymbol{k}=0$ опущена на величину спин-орбитального взаимодействия, равного 0,28 *эв*.

Зона проводимости представляет наложение трех перекрывающихся энергетических полос. В зоне проводимости имеется восемь эквивалентных абсолютных минимумов в направлениях диагоналей куба ([111] и др.), расположенных на самой границе зоны Бриллюэна. В окрестности минимумов (долин) изоэнерге-

тические поверхности являются эллипсоидами вращения с эффективными массами: $m_l^* = 1{,}6m$ и $m_t^* = 0{,}082m$. Поскольку минимумы расположены на границах зоны Бриллюэна, то на первую зону Бриллюэна приходится только по половине эллипсоида.

Сернистый кадмий (CdS). Кристалл сернистого кадмия относится к гексагональной сингонии. Группа симметрии C_{6v}. Пространственная группа кристалла имеет симметрию C_{6v}^4. Схема зонной структуры в окрестности центра зоны Бриллюэна (точка Г), предложенная Томасом и Хопфильдом [167, 168], изображена на рис. 52. Одноэлектронные состояния валентной зоны и зоны проводимости классифицируются при $k = 0$ (точки Г) согласно неприводимым представлениям точечной группы симметрии C_{6v} (табл. 14). Ось z направлена вдоль гексагональной оси C. Верхняя валентная зона образована электронами $3p$-состояний иона серы (S^{--}). Она характеризуется при $k = 0$ двумя эффективными массами дырок: эффективная масса, перпендикулярная оси C, $m_\perp^* = 0{,}7m$ и эффективная масса, параллельная оси C, $m_\parallel^* = 5m$. Более глубокая валентная зона образована из $3s$-состояний иона серы, а самая нижняя — из $5s$-состояний. Зона проводимости образована $5s$-состояниями иона кадмия.

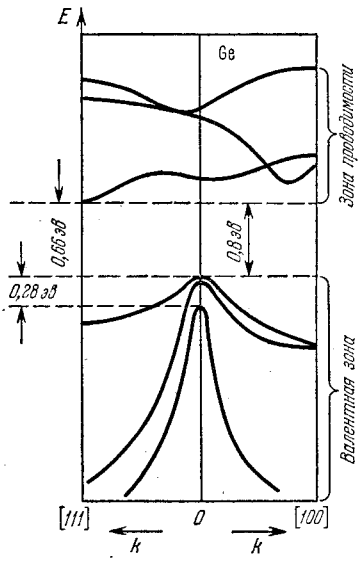


Рис. 51. Зонная структура чистого кристалла германия.

В центре зоны Бриллюэна уровни Γ_7 и Γ_9 дважды вырождены. Это вырождение сохраняется при смещении от центра вдоль k_z и снимается при смещении вдоль k_x и k_y, так как при таких смещениях сохраняются только элементы симметрии σ' и σ''.

Арсенид галлия (GaAs). Структура валентной зоны и зоны проводимости арсенида галлия предложена в работе [169]. Валентная зона состоит из трех полос с максимумами в точке $\boldsymbol{k} = 0$ и эффективными массами дырок: $m_{h_1}^* = 0{,}68m$, $m_{h_2}^* = 0{,}12m$, $m_{h_3}^* = 0{,}20m$. Зона проводимости имеет главный минимум при $\boldsymbol{k} = 0$ с малой эффективной массой $m^* = 0{,}072m$. Имеются также относительные минимумы при значении $\boldsymbol{k} \neq 0$ с тяжелой эффективной массой $m^* = 1{,}2m$. Эта весьма своеобразная особенность структуры зоны проводимости проявляется в ряде специфических явлений. Например, в таком полупроводнике большое электрическое поле переводит электрон из состояний с большой проводимостью (малая эффективная масса при $\boldsymbol{k} \approx 0$) в сос-

Таблица 14

Характеры неприводимых представлений для кристалла CdS

	E	$\bar{E}$	C_2 $\bar{C}_2$	$2C_3$	$2\bar{C}_3$	$2C_6$	$2\bar{C}_6$	$3\sigma'$ $3\bar{\sigma}'$	$3\sigma''$ $3\bar{\sigma}''$
z, Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1
Γ_3	1	1	−1	1	1	−1	−1	−1	1
Γ_4	1	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1
x, y, Γ_5	2	2	−2	−1	−1	1	1	0	0
Γ_6	2	2	2	−1	−1	−1	−1	0	0
Γ_7	2	−2	0	1	−1	3	−3	0	0
Γ_8	2	−2	0	1	−1	−3	3	0	0
Γ_9	2	−2	0	−2	2	0	0	0	0

тояния с малой проводимостью (большая эффективная масса вблизи побочных минимумов). Такое отрицательное сопротивление

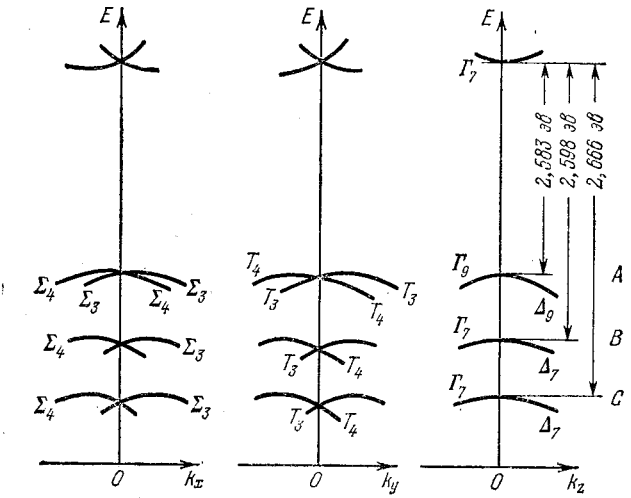


Рис. 52. Структура валентной зоны и зоны проводимости кристалла CdS в окрестности $\boldsymbol{k} = 0$ для различных направлений волнового вектора.

полупроводников может быть использовано для генерации микроволновых колебаний в большом постоянном электрическом поле (*эффект Ганна*).

§ 41. Отклик кристалла на внешнее воздействие

Для вычисления средних значений физических величин, в частности для вычисления отклика кристалла на внешнее воздействие, удобно использовать метод матрицы плотности. В самом

деле, согласно квантовой механике ([5], §§ 14, 33, 102, 105) среднее статистическое значение любой физической величины Φ, соответствующей оператору $\hat{\Phi}$, в системе с гамильтонианом H выражается равенством

$$\langle\Phi\rangle = \mathrm{Sp}\,(\rho\Phi), \quad \mathrm{Sp}\,\rho = 1 \tag{41.1}$$

через *матрицу плотности* (статистический оператор) ρ, удовлетворяющую *уравнению Лиувилля*

$$i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t} = [H,\ \rho] \equiv H\rho - \rho H \tag{41.2}$$

при начальном условии

$$\rho(-\infty) = \rho_0. \tag{41.2a}$$

Если $|s\rangle$ — произвольная полная ортонормированная система функций, то уравнения (41.1) и (41.2) можно написать в матричном виде

$$\langle\Phi\rangle = \sum_{s,\,s_1}\langle s|\rho|s_1\rangle\langle s_1|\Phi|s\rangle \equiv \sum_{s,\,s_1}\rho_{ss_1}\Phi_{s_1s}, \tag{41.3}$$

$$i\hbar\frac{\partial\rho_{ss_1}}{\partial t} = \sum_{s_2}(H_{ss_2}\rho_{s_2s_1} - \rho_{ss_2}H_{s_2s_1}), \tag{41.4}$$

$$\sum_s \rho_{ss} = 1. \tag{41.4a}$$

При этом диагональный матричный элемент ρ_{ss} определяет вероятность найти систему в состоянии $|s\rangle$.

Предположим теперь, что гамильтониан H имеет вид

$$H = H_0 + H_{\mathrm{int}}, \tag{41.5}$$

где H_0 — гамильтониан кристалла,

$$H_{\mathrm{int}} = \hat{B}E_0\exp(-i\omega t) \tag{41.6}$$

— оператор энергии взаимодействия кристалла с внешним полем

$$E(t) = E_0\exp(-i\omega t), \tag{41.6a}$$

гармонически зависящим от времени.

Чтобы вычислить вынужденный отклик системы на внешнее возмущение (41.6), необходимо устранить осциллирующие переходные процессы, возникающие в системе при включении взаимодействия в момент времени $t = -\infty$. Это можно сделать двумя путями.

I. Можно учесть, что кристалл слабо взаимодействует при определенной температуре с диссипативным окружением. Система, взаимодействующая с диссипативным окружением, называется

открытой системой. Такое взаимодействие приводит к затуханию осциллирующих переходных процессов с некоторым феноменологическим временем релаксации τ. Формально учет релаксации осуществляется заменой уравнения Лиувилля (41.2) уравнением для открытой системы

$$i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t}=H\rho-\rho H-\frac{i\hbar}{\tau}(\rho-\rho_0), \tag{41.7}$$

где $\rho_0=\rho(-\infty)$ — равновесное значение $\left(\frac{\partial\rho_0}{\partial t}=0\right)$ матрицы плотности в момент включения взаимодействия с внешним полем. Если система обменивается с окружением только энергией, то равновесная матрица плотности определяется выражением

$$\rho_0=\exp\frac{F-H_0}{\Theta},$$

где

$$F=-\Theta\ln \mathrm{Sp}\exp\left(-\frac{H_0}{\Theta}\right)$$

— свободная энергия системы. Величина τ характеризует время установления стационарного режима, $\Theta=kT$ — температура в энергетических единицах.

II. Переходные осциллирующие процессы можно также устранить, вводя в (41.6) медленное (адиабатическое) включение взаимодействия при $t=-\infty$, т. е. заменяя H_{int} (41.6) на

$$H_1(t)=\hat{B}E_0\exp(-i\omega t+\eta t), \tag{41.8}$$

где η — малая вещественная величина.

Оба метода эквивалентны при выполнении формального равенства $\eta=\tau^{-1}$.

В реальных системах измерения производятся в момент времени, отдаленный не бесконечным, а конечным интервалом от времени включения внешнего возмущения. В этом случае для устранения осциллирующих процессов к моменту измерения необходимо, чтобы τ^{-1} было достаточно большим по сравнению с частотой переходов (вероятностью переходов в единицу времени), обусловленных внешним возмущением.

Интересуясь только установившимися процессами, ниже мы будем пользоваться вторым методом.

Положим

$$\rho(t)=\rho^{(0)}+\rho^{(1)}(t)+\ldots,$$

тогда уравнение (41.2) заменится системой уравнений

$$i\hbar\frac{\partial\rho^{(0)}}{\partial t}=H_0\rho^{(0)}-\rho^{(0)}H_0, \tag{41.9}$$

$$i\hbar\frac{\partial\rho^{(1)}}{\partial t}=H_1\rho^{(0)}-\rho^{(0)}H_1+H_0\rho^{(1)}-\rho^{(1)}H_0, \tag{41.10}$$

. . . . . .

Уравнение (41.10) называется *линеаризованным уравнением Лиувилля.*

Пусть $|s\rangle$ — полная ортонормированная система функций оператора H_0, т. е.

$$(H_0 - \epsilon_s)|s\rangle = 0, \quad \langle s_1|s\rangle = \delta_{s_1 s}. \tag{41.11}$$

Тогда имеют место равенства

$$\rho^{(0)}_{s_1 s} = f_0(\epsilon_s)\,\delta_{s_1 s}, \quad H^{(0)}_{s_1 s} = \epsilon_s \delta_{s_1 s}. \tag{41.12}$$

При одноэлектронной формулировке задачи принцип Паули, обусловленный требованием антисимметрии волновых функций, можно учесть, используя в качестве элементов равновесной матрицы плотности функции распределения Ферми $f_0(\epsilon_s) = \left[\exp\frac{\epsilon_s - \zeta}{\Theta} - 1\right]^{-1}$, определяющие вероятность обнаружения электрона в состоянии $|s\rangle$ с энергией ϵ_s; ζ — химический потенциал, зависящий от концентрации частиц.

При учете (41.12) получаем уравнение (41.10) в матричном виде

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho^{(1)}_{s_1 s}(t) = [f_0(\epsilon_s) - f_0(\epsilon_{s_1})]\,H^{(1)}_{s_1 s}(t) + (\epsilon_{s_1} - \epsilon_s)\,\rho^{(1)}_{s_1 s}(t). \tag{41.13}$$

При временной зависимости (41.8) оператора взаимодействия решение этого уравнения можно искать в виде

$$\rho^{(1)}_{s_1 s}(t) = \rho^{(1)}_{s_1 s}(0)\exp[-i(\omega + i\eta)t]. \tag{41.14}$$

Тогда

$$\rho^{(1)}_{s_1 s}(t) = \frac{[f_0(\epsilon_{s_1}) - f_0(\epsilon_s)]\,B_{s_1 s}}{\epsilon_{s_1} - \epsilon_s - \hbar\omega - i\eta\hbar}E_0\exp[-i(\omega + i\eta)t]. \tag{41.15}$$

Среднее значение любого оператора Φ теперь определяется в линейном приближении выражением

$$\langle\Phi\rangle = \mathrm{Sp}(\rho_0\hat{\Phi}) + \sum_{s_1 s}\frac{[f_0(\epsilon_{s_1}) - f_0(\epsilon_s)]\,B_{s_1 s}}{\epsilon_{s_1} - \epsilon_s - \hbar\omega - i\eta\hbar_i}E_0\exp[-i(\omega + i\eta)t]. \tag{41.16}$$

Сравнивая это значение с определением обобщенной восприимчивости $\varkappa(\omega)$ кристалла по отношению к внешнему полю (41.6а)

$$\langle\Phi\rangle = \langle\Phi\rangle_0 + \varkappa(\omega)\,E_0\exp[-i(\omega + i\eta)t], \tag{41.17}$$

находим явное выражение для обобщенной восприимчивости

$$\varkappa(\omega) = \sum_{s_1,\,s}\frac{[f_0(\epsilon_{s_1}) - f_0(\epsilon_s)]\,B_{s_1 s}\Phi_{s s_1}}{\epsilon_{s_1} - \epsilon_s - \hbar\omega - i\hbar\eta}. \tag{41.18}$$

Используя тождество

$$f_0(\epsilon_{s_1}) - f_0(\epsilon_s) \equiv f_0(\epsilon_{s_1})[1 - f_0(\epsilon_s)] - f_0(\epsilon_s)[1 - f_0(\epsilon_{s_1})],$$

можно преобразовать (41.18) к виду

$$\varkappa(\omega) = -\sum_{s,\, s_1} f_0(\epsilon_s)\,[1 - f_0(\epsilon_{s_1})]\times$$

$$\times\left\{\frac{B_{s_1 s}\Phi_{s s_1}}{\epsilon_{s_1} - \epsilon_s - \hbar\omega - i\hbar\eta} + \frac{B_{s s_1}\Phi_{s_1 s}}{\epsilon_{s_1} - \epsilon_s + \hbar\omega + i\hbar\eta}\right\}.$$

Наконец, учитывая тождество $\operatorname{Im}(x + i\eta)^{-1} \equiv -\pi\delta(x)$ $(\eta \to 0)$, получим

$$\operatorname{Im}\varkappa(\omega) = -\pi\sum_{s_1,\, s} f_0(\epsilon_s)\,[1 - f_0(\epsilon_{s_1})]\times$$

$$\times\{B_{s_1 s}\Phi_{s s_1}\delta(\epsilon_{s_1} - \epsilon_s - \hbar\omega) - B_{s s_1}\Phi_{s_1 s}\delta(\epsilon_{s_1} - \epsilon_s + \hbar\omega)\}. \qquad (41.19)$$

Это равенство называется *формулой Кубо — Гринвуда* [170].

§ 42. Собственное поглощение фотонов в полупроводниках

Поглощение света при переходе электрона из валентной зоны в зону проводимости полупроводника называют *собственным межзонным поглощением*. При поглощении фотона в кристалле образуется пара квазичастиц — электрон в зоне проводимости и дырка в валентной зоне. Для истинного поглощения света необходима диссипативная подсистема, которая изменяла бы состояние электрона и дырки так, чтобы они не могли сразу же аннигилировать с испусканием поглощенного фотона. В кристалле такой подсистемой являются фононы колебаний решетки кристалла. Они обеспечивают процессы релаксации с некоторым эффективным временем τ.

Поглощенная световая энергия монохроматической волны

$$\boldsymbol{E}(\omega) = \boldsymbol{e}E_0 \exp[i(\boldsymbol{Q}\boldsymbol{r} - \omega t)], \qquad (42.1)$$

где $\boldsymbol{e}$ — единичный вектор поляризации, $\boldsymbol{Q}$ — волновой вектор света в кристалле, выделяется в кристалле в виде джоулева тепла. В изотропном немагнитном кристалле с комплексной диэлектрической проницаемостью

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \qquad (42.2)$$

в единицу времени в единице объема выделяется энергия (см. [40], § 61)

$$U = \frac{\omega\varepsilon_2}{8\pi}|\boldsymbol{E}|^2. \qquad (42.3)$$

Диэлектрическая проницаемость связана с проводимостью σ кристалла соотношением

$$\sigma = \frac{\omega\varepsilon_2}{4\pi} - \frac{i\omega}{4\pi}(\varepsilon_1 - 1), \qquad (42.4)$$

поэтому (42.3) можно преобразовать также к виду

$$U = \frac{1}{2} |\boldsymbol{E}|^2 \operatorname{Re} \sigma. \tag{42.5}$$

Введем коэффициент истинного поглощения света, имеющий размерность обратного времени,

$$K(\omega) \equiv \frac{8U\pi}{|\boldsymbol{E}|^2} = 4\pi \operatorname{Re} \sigma(\omega) = \omega \varepsilon_2(\omega). \tag{42.6}$$

Модуль волнового вектора $\boldsymbol{Q}$ в кристалле определяется соотношением

$$|\boldsymbol{Q}| \equiv \frac{\omega}{c}(n + i\varkappa) = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon(\omega)}, \tag{42.7}$$

где c — скорость света в вакууме;

$$n = \sqrt{\frac{1}{2}\left[\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1\right]}, \quad \varkappa = \sqrt{\frac{1}{2}\left[\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1\right]}, \tag{42.8}$$

соответственно, безразмерные *показатель преломления* и *коэффициент поглощения*. Поскольку $\varepsilon_2 = 2n\varkappa$, то согласно (42.6)

$$K(\omega) = 2n\varkappa\omega. \tag{42.9}$$

Плотность потока энергии (вектор Пойнтинга) при прохождении световой волны (42.1) через кристалл изменяется по закону

$$S(z) = S(0) \exp\left(-\frac{\omega \varepsilon_2 z}{c\sqrt{\varepsilon_1}}\right). \tag{42.10}$$

При условии $\varepsilon_2 \ll \varepsilon_1$ $n \approx \sqrt{\varepsilon_1}$ и выражение (42.10) преобразуется к простому виду

$$S(z) = S(0) \exp\left(-\frac{2\omega\varkappa}{c} z\right). \tag{42.10а}$$

В экспериментальных работах обычно измеряется уменьшение потока энергии при прохождении света через кристалл. При этом согласно (42.10) определяется отношение $\varepsilon_2/\sqrt{\varepsilon_1}$, которое при условии $\sqrt{\varepsilon_1} \approx n$ совпадает с $\varkappa(\omega)$. Для определения истинного поглощения света надо согласно (42.6) знать $\varepsilon_2 = 2n\varkappa$, т. е. необходимо еще независимое определение дисперсии показателя преломления. Это обстоятельство и необходимость учета отражения света от границ кристалла затрудняет количественное сравнение результатов теории с экспериментом.

Приведенные выше формулы остаются справедливыми и в случае анизотропных кристаллов, если векторы $\boldsymbol{e}$ и $\boldsymbol{Q}$ направлены вдоль главных направлений тензора диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$.

Перейдем к вычислению тензора проводимости кристалла. Для этого необходимо вычислить в линейном приближении средний ток

$$\langle \boldsymbol{j}(\omega)\rangle = \sigma(\omega)\,\boldsymbol{E}(\omega), \tag{42.11}$$

вызываемый в кристалле электрическим полем световой волны (42.1). Для вычисления (42.11) воспользуемся методом матрицы плотности, изложенным в предыдущем параграфе. При учете только линейных членов по $\boldsymbol{E}(\omega)$ мы автоматически исключаем процессы спонтанного обратного излучения, которое в реальных системах отсутствует вследствие процессов релаксации. Формально процессы релаксации также частично учитываются при адиабатическом включении взаимодействия с малым параметром $\eta = \tau^{-1}$, где τ — эффективное время релаксации.

Полю (42.1) при кулоновской калибровке ($\operatorname{div} \boldsymbol{A} = 0$) соответствует векторный потенциал $\boldsymbol{A} = -\frac{ic}{\omega}\boldsymbol{E}$. Поэтому оператор взаимодействия поля (42.1) с электроном, включаемый адиабатически при $t = -\infty$, в линейном приближении можно записать в виде

$$H_1(t) = -\frac{e}{mc}\boldsymbol{A}\hat{\boldsymbol{p}} = i(\boldsymbol{e}\hat{\boldsymbol{B}})E_0 \exp[-i(\omega + i\eta)t], \tag{42.12}$$

где оператор

$$\hat{\boldsymbol{B}} = \frac{e}{m\omega}e^{i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{r}}\hat{\boldsymbol{p}}, \quad \hat{\boldsymbol{p}} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}, \tag{42.13}$$

e, m — заряд и масса электрона. Оператор плотности тока также выражается через оператор импульса

$$\hat{\boldsymbol{j}} = \frac{e}{mV}\hat{\boldsymbol{p}}, \tag{42.14}$$

здесь V — объем кристалла.

Пусть оператор H_0 является одноэлектронным оператором с собственными функциями Блоха

$$|s\rangle \equiv \psi_{k\alpha}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}}u_{k\alpha}(\boldsymbol{r})$$

и энергиями $\epsilon_s \equiv \epsilon_\alpha(\boldsymbol{k})$. Таким образом, индексу s соответствует два индекса: $\boldsymbol{k}$, α, где $\boldsymbol{k}$ — волновой вектор из первой зоны Бриллюэна, α нумерует энергетические зоны.

Матричные элементы операторов (42.14) и (42.13) имеют, соответственно, вид

$$\boldsymbol{j}_{s_1 s} = \frac{1}{N}\delta_{k_1 k}\boldsymbol{a}_{\alpha_1\alpha}(\boldsymbol{k}), \tag{42.15}$$

где

$$\boldsymbol{a}_{\alpha_1\alpha}(\boldsymbol{k}) = \frac{e}{mv}\int_v u^*_{k\alpha_1}(\boldsymbol{\rho})\left(\hbar\boldsymbol{k} - i\hbar\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{\rho}}\right)u_{k\alpha}(\boldsymbol{\rho})\,d^3\rho; \tag{42.15a}$$

$$\boldsymbol{B}_{s_1 s} = \delta_{k+\boldsymbol{Q},\,k_1}\boldsymbol{b}_{\alpha_1\alpha}(\boldsymbol{k},\,\boldsymbol{Q}), \tag{42.16}$$

где

$$\boldsymbol{b}_{\alpha_1\alpha}(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{Q}) = \frac{e}{mv\omega}\int\limits_v u^*_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q},\,\alpha}(\boldsymbol{\rho})\, e^{i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{\rho}}\left(\hbar\boldsymbol{k} - i\hbar\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{\rho}}\right) u_{k\alpha}(\boldsymbol{\rho})\, d^3\rho, \qquad (42.16a)$$

v — объем элементарной ячейки.

Если d — постоянная решетки, то в длинноволновом приближении $Qd \ll 1$ и матричный элемент (42.16а) можно заменить приближенным выражением

$$\boldsymbol{b}_{\alpha_1\alpha}(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{Q}) \approx \boldsymbol{b}_{\alpha_1\alpha}(\boldsymbol{k},\ 0) = \frac{1}{\omega}\,\boldsymbol{a}_{\alpha_1\alpha}(\boldsymbol{k}). \qquad (42.17)$$

В этом приближении квантовые переходы из зоны α в зону α_1 совершаются при выполнении условия

$$\boldsymbol{k}_1 = \boldsymbol{k}. \qquad (42.18)$$

Если $\alpha_1 \neq \alpha$, то такие квантовые переходы без изменения волнового вектора называются *межзонными прямыми* (или *вертикальными*) *переходами*. При межзонных переходах вследствие ортогональности функций $u_{k\alpha}$ матричные элементы (42.15а) еще более упрощаются:

$$\boldsymbol{a}_{\alpha_1\alpha}(\boldsymbol{k}) = \frac{e}{mv}\int u^*_{k\alpha_1}(\boldsymbol{\rho})\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{\rho}}\right) u_{k\alpha}(\boldsymbol{\rho})\, d^3\rho. \qquad (42.19)$$

Таким образом, в длинноволновом приближении при межзонных переходах

$$\boldsymbol{B}_{s_1 s} = \delta_{\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}}\omega^{-1}\boldsymbol{a}_{\alpha_1\alpha}(\boldsymbol{k}).$$

Рассмотрим среднее значение тока, обусловленное поглощением света при прямом межзонном переходе из валентной зоны $s \equiv (v,\ \boldsymbol{k})$ в зону проводимости $s_1 \equiv (c,\ \boldsymbol{k})$.

Если учесть, что без внешнего поля $\langle \boldsymbol{j}\rangle_0 = 0$, то в нашем случае средний ток, вызываемый полем $\boldsymbol{e}E_0 \exp[-i(\omega + i\eta)t]$ при межзонном переходе, в соответствии с выражением (41.16) будет определяться равенством

$$\langle \boldsymbol{j}\rangle = \frac{i}{\omega N}\sum_{\boldsymbol{k}} \frac{[f_0(E_c(\boldsymbol{k})) - f_0(E_v(\boldsymbol{k}))]\, \boldsymbol{a}_{cv}(\boldsymbol{k})\,(\boldsymbol{a}^*_{cv}(\boldsymbol{k})\,\boldsymbol{e})\, E_0 e^{-i\omega t + \eta t}}{E_c(\boldsymbol{k}) - E_v(\boldsymbol{k}) - \hbar\omega - i\hbar\eta}.$$

Из последнего выражения следует, что тензор проводимости

$$\sigma(\omega) = \frac{i}{\omega N}\sum_{\boldsymbol{k}} \frac{[f_0(E_c(\boldsymbol{k})) - f_0(E_v(\boldsymbol{k}))]\,(\boldsymbol{a}_{cv}(\boldsymbol{k}) \times \boldsymbol{a}^*_{cv}(\boldsymbol{k}))}{E_c(\boldsymbol{k}) - E_v(\boldsymbol{k}) - \hbar\omega - i\hbar\eta}, \qquad (42.20)$$

где использовано обозначение $(\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b})$ для диадного умножения двух векторов. Компоненты диадного произведения определяются равенством $(\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b})_{xy} = a_x a_y$.

Повторяя преобразования предыдущего параграфа, при получении выражения (41.19) из (41.18) находим при $E_c(\boldsymbol{k}) > E_v(\boldsymbol{k})$,

$$\operatorname{Re}\sigma(\omega) = \frac{\pi}{\omega}\sum_{\boldsymbol{k}} f_0(E_v(\boldsymbol{k}))\,[1 - f_0(E_c(\boldsymbol{k})] \times$$

$$\times\,(\boldsymbol{a}_{cv}(\boldsymbol{k}) \times \boldsymbol{a}^*_{cv}(\boldsymbol{k}))\,\delta(E_c(\boldsymbol{k}) - E_v(\boldsymbol{k}) - \hbar\omega). \quad (42.21)$$

Множитель $f_0(E_v(\boldsymbol{k}))\,\{1 - f_0[E_c(\boldsymbol{k})]\}$ определяет вероятность того, что состояние c, $\boldsymbol{k}$ в зоне проводимости свободно, а состояние v, $\boldsymbol{k}$ в валентной зоне занято электроном до перехода. При достаточно низких температурах этот множитель равен единице. В этом случае

$$\operatorname{Re}\sigma(\omega) = \frac{\pi}{\omega N}\sum_{\boldsymbol{k}} (\boldsymbol{a}_{cv}(\boldsymbol{k}) \times \boldsymbol{a}^*_{cv}(\boldsymbol{k}))\,\delta[E_c(\boldsymbol{k}) - E_v(\boldsymbol{k}) - \hbar\omega]. \quad (42.22)$$

При вычислении явной зависимости (42.22) от частоты ω обычно пренебрегают зависимостью $a_{cv}(\boldsymbol{k})$ от волнового вектора. Тогда, переходя от суммы к интегралу, имеем

$$\operatorname{Re}\sigma_0(\omega) = \frac{\hbar\mu\omega_{cv}F_{cv}(0)}{16\pi^2\omega}\int \delta[E_{cv}(\boldsymbol{k}) - \hbar\omega]\,d^3k, \quad (42.23)$$

где

$$E_{cv}(\boldsymbol{k}) = \hbar\omega_{cv} \equiv E_c(\boldsymbol{k}) - E_v(\boldsymbol{k}), \quad (42.24)$$

$$F_{cv}(0) \equiv \frac{2}{\mu\hbar\omega_{cv}}\,(\boldsymbol{a}_{cv}(0) \times \boldsymbol{a}^*_{cv}(0)) \quad (42.25)$$

— сила осциллятора квантового перехода между зонами.

Используя равенство $d^3k = dS\,dE\,(|\operatorname{grad}_{\boldsymbol{k}} E(\boldsymbol{k})|)^{-1}$, можно заменить интегрирование в (42.23) по объему $\boldsymbol{k}$-пространства интегралом по поверхности постоянной энергии $S(E)$ с последующим интегрированием по энергии. Тогда

$$\int \delta[E_{cv}(\boldsymbol{k}) - \hbar\omega]\,d^3k = \left\{\oint_E \frac{dS}{|\operatorname{grad}_{\boldsymbol{k}} E_{cv}(\boldsymbol{k})|}\right\}_{E_{cv}(\boldsymbol{k}) = \hbar\omega}. \quad (42.26)$$

Следовательно, выражение (42.23) преобразуется к виду

$$\operatorname{Re}\sigma_0(\omega) = \frac{\hbar\mu F_{cv}(0)}{16\pi^2}\left\{\oint \frac{dS}{|\operatorname{grad}_{\boldsymbol{k}} E_{cv}(\boldsymbol{k})|}\right\}_{E_{cv}(\boldsymbol{k}) = \hbar\omega}. \quad (42.27)$$

В приближении изотропных эффективных масс электрона и дырки, когда экстремумы обоих зон расположены при $\boldsymbol{k} = 0$, имеем

$$E_c(\boldsymbol{k}) = E_c(0) + \hbar^2\boldsymbol{k}^2/2m_e^*,$$
$$E_v(\boldsymbol{k}) = E_v(0) - \hbar^2\boldsymbol{k}^2/2m_h^*.$$

Поэтому

$$E_{cv}(\boldsymbol{k}) = E_g + \hbar^2\boldsymbol{k}^2/2\mu, \quad (42.28)$$

где

$$E_g = E_c(0) - E_v(0) > 0$$

— энергетическая ширина запрещенной зоны,

$$\mu = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$$

— приведенная масса электрона и дырки. При учете (42.28) выражение (42.27) принимает вид

$$\operatorname{Re}\sigma_0(\omega) = \frac{\mu F_{cv}(0)}{4\pi\hbar^3}\sqrt{2\mu(\hbar\omega - E_g)}.$$

Направим ось x координатной системы вдоль вектора $\boldsymbol{a}_{cv}$, тогда тензор (42.25) будет иметь только одну отличную от нуля компоненту

$$\operatorname{Re}\sigma_0(\omega) = \sigma_{xx}(\omega) = \frac{\mu F_{cv}^{xx}(0)}{4\pi\hbar^3}\sqrt{2\mu(\hbar\omega - E_g)}. \qquad (42.29)$$

В этом случае при прохождении света частоты ω в направлении оси z (или y) поток его энергии изменяется по закону

$$S(z) = S(0)\exp\left[-\frac{4\pi z}{cn}\sigma_{xx}(\omega)\right],$$

где c — скорость света в вакууме, n — показатель преломления. Таким образом, поглощение происходит только при выполнении условия

$$\hbar\omega \geqslant E_g.$$

Если в полупроводнике минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны находятся в различных точках зоны Бриллюэна (как в германии и кремнии), то прямые (вертикальные) переходы начинаются с энергии $\hbar\omega > E_g$. При этом, как и в случае анизотропии, при вычислении вещественной части тензора проводимости надо пользоваться общим выражением (42.23).

Из выражения (42.26) следует, что при выполнении равенства

$$|\operatorname{grad}_{\boldsymbol{k}} E_{cv}(\boldsymbol{k})| \equiv |\operatorname{grad}_{\boldsymbol{k}} E_c(k) - \operatorname{grad}_{\boldsymbol{k}} E_v(\boldsymbol{k})| = 0 \qquad (42.30)$$

тензор проводимости будет иметь особенности [171]. Точки $\boldsymbol{k}$-пространства, в которых выполняется это равенство, называются *критическими точками* или *особенностями Ван-Хова* [172]. Эти критические точки имеют место в центре зоны Бриллюэна и в точках высокой симметрии на ее границах. В этих случаях

$$\operatorname{grad}_{\boldsymbol{k}} E_c(\boldsymbol{k}) = \operatorname{grad}_{\boldsymbol{k}} E_v(\boldsymbol{k}) = 0.$$

Они могут также наблюдаться вдоль осей симметрии третьего или четвертого порядка. В этом случае равны нулю компоненты градиентов, перпендикулярные осям симметрии.

Разлагая $E_{cv}(\boldsymbol{k})$ в окрестности особой точки $\boldsymbol{k}_0$ в ряд по степеням $\boldsymbol{q}=\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0$, можно ввести тензор эффективной массы электрона и дырки. Тогда в главных осях этого тензора

$$E_{cv}(\boldsymbol{k}_0+\boldsymbol{q})=E_g+\frac{\hbar^2}{2}\sum_x q_x^2\mu_x^{-1}+\ldots \qquad (42.31)$$

Частным случаем этого выражения было (42.28). В соответствии со знаком эффективных масс в (42.31) критические точки можно разбить на четыре группы, которые обозначаются буквой M_s, где $s=0,\ 1,\ 2,\ 3$ — число отрицательных эффективных масс в равенстве (42.31). При M_0 критическая точка соответствует минимуму $E_{cv}(\boldsymbol{k})$; при M_3 — максимуму. Точки M_1 и M_2 являются седловыми точками для $E_{cv}(\boldsymbol{k})$.

Согласно (24.1) плотность состояний в единице объема в энергетической шкале (без учета вырождения, т. е. при $g=1$) определяется выражением

$$\rho[E(\boldsymbol{k})]=(2\pi)^{-3}\oint\frac{dS}{|\operatorname{grad}_{\boldsymbol{k}}E(\boldsymbol{k})|}.$$

Поэтому реальную часть тензора проводимости (42.27) можно выразить через плотность состояний:

$$\operatorname{Re}\sigma_0(\omega)=\frac{1}{2}\hbar\pi\mu F_{cv}\rho(\omega) \quad \text{при } \hbar\omega=E_{cv}(\boldsymbol{k}). \qquad (42.32)$$

Вблизи критических точек плотности состояний имеют вид

$$\rho(\omega)\approx\begin{cases} C_0+\operatorname{Re}\sqrt{\hbar\omega-E_g} & \text{для } M_0,\\ C_3+\operatorname{Re}\sqrt{E_g-\hbar\omega} & \text{для } M_3,\\ C_1-\operatorname{Re}\sqrt{E_g-\hbar\omega} & \text{для } M_1,\\ C_2-\operatorname{Re}\sqrt{\hbar\omega-E_g} & \text{для } M_2. \end{cases}$$

Согласно (42.4) мнимая часть диэлектрической проницаемости (42.2) непосредственно связана с (42.32) соотношением

$$\varepsilon_2=\frac{4\pi}{\omega}\operatorname{Re}\sigma.$$

Для вычисления действительной части диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon_1=1+\frac{4\pi}{\omega}\operatorname{Im}\sigma$$

надо знать $\operatorname{Im}\sigma$. Переходя в (42.20) от суммы к интегралу при низких температурах, когда $f_0[E_c(\boldsymbol{k})]-f_0[E_v(\boldsymbol{k})]\approx 1$, и используя тождество

$$\operatorname{Re}\int\frac{\Phi(x)\,dx}{x-i\eta}=\mathscr{P}\int\frac{\Phi(x)\,dx}{x},$$

символ $\mathscr{P}$ указывает, что интеграл вычисляется в смысле главного значения, получим

$$\operatorname{Im}\sigma = \frac{\mathscr{P}}{(2\pi)^3\,\omega}\int d^3k\,\frac{(a_{cv}(k)\times a^*_{cv}(k))}{E_{cv}(k)-\hbar\omega}.$$

42.1. Непрямые межзонные переходы. Наряду с прямыми (вертикальными) фотопереходами в кристалле возможны межзонные переходы электрона из валентной зоны (v, $\boldsymbol{k}$) в зону проводимости (c, $\boldsymbol{k}_1$) при нарушении правила (42.18), т. е. при условии $\boldsymbol{k}_1 \neq \boldsymbol{k}$. Такие фотопереходы называют *непрямыми* (*косыми*). Они осуществляются в том случае, когда в фотопереходе наряду с фотоном и электроном участвует третья квазичастица, принимающая на себя квазиимпульс $\hbar(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_1)$ и соответствующую часть энергии. В качестве третьей квазичастицы может быть: 1) фонон колебаний решетки, 2) ион или иная примесь или дефект решетки, 3) другой электрон или дырка.

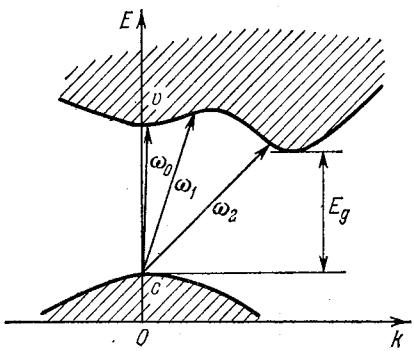


Рис. 53. Схема прямых (ω_0) и непрямых (ω_1, ω_2) межзонных переходов при низкой температуре.
c — валентная зона, v — зона проводимости.

В идеальном кристалле без примесей и носителей тока (электронов и дырок) непрямые переходы возможны только с участием фононов $\hbar\Omega_q$. Последние могут испускаться или поглощаться при выполнении законов сохранения квазиимпульса и энергии:

$$\hbar\boldsymbol{k} = \hbar(\boldsymbol{k}_1 \pm \boldsymbol{q}), \quad \hbar\omega = E_{c\boldsymbol{k}_1} - E_{v\boldsymbol{k}} \pm \hbar\Omega_q.$$

При низкой температуре возможны непрямые переходы только с испусканием фононов. Следовательно, при непрямых переходах происходит поглощение фононов с частотами ω, удовлетворяющими неравенству $\hbar\omega \geqslant E_g$ (рис. 53).

Вероятность непрямых межзонных переходов значительно меньше вероятностей прямых переходов. Поэтому при их вычислениях можно пользоваться теорией возмущений. В теории возмущений фотопереходы из начального состояния $|v, \boldsymbol{k}\rangle$ в конечное состояние $|c, \boldsymbol{k}_1\rangle$ выступают как процессы второго порядка, осуществляемые через промежуточные состояния типа $|c, \boldsymbol{k}\rangle$.

Коэффициент поглощения света при непрямом межзонном фотопереходе в кристаллах с параболическими валентной зоной и зоной проводимости, имеющими экстремумы при $\boldsymbol{k}=0$, вычислялся в работе [173].

Если ν — число фотонов частоты ω в единице объема, а $c/n(\omega)$ — их скорость в кристалле, то коэффициент поглощения определяется выражением

$$\varkappa(\omega) = -\frac{n}{c\nu}\frac{d\nu}{dt}, \tag{42.33}$$

где

$$-\frac{1}{\nu}\frac{d\nu}{dt} = \frac{1}{\nu}\sum_{\boldsymbol{k},\,\boldsymbol{k}_1} w_{c\boldsymbol{k}_1;\,v\boldsymbol{k}},$$

$$w_{c\boldsymbol{k}_1;\,v\boldsymbol{k}} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\frac{\langle f|\hat{F}|s\rangle\langle s|H_1|i\rangle}{E_i - E_s}\right|^2 \delta(E_i - E_f) \tag{42.34}$$

— вероятность фотоперехода электрона в единицу времени из состояния $|i\rangle$ электрона с волновым вектором $\boldsymbol{k}$ в валентной зоне в состояние $|f\rangle$ с волновым вектором $\boldsymbol{k}_1$ в зоне проводимости. Входящие в (42.34) величины имеют следующий смысл: $\langle s|H_1|i\rangle$ — матричный элемент вертикального перехода ($\Delta k = 0$) из начального состояния электрона $|v\boldsymbol{k}\rangle$ в валентной зоне в промежуточное состояние $|c\boldsymbol{k}\rangle$ в зоне проводимости. Квадрат модуля этого матричного элемента, усредненный по направлениям поляризации фотонов, определяется выражением [173]

$$|\langle s|H_1|i\rangle|^2 = \frac{2\pi e^2\hbar\nu}{m^2\omega}\langle|P_{vc}|^2\rangle, \tag{42.35}$$

где $P_{vc} = \langle v\boldsymbol{k}|\hat{p}|c\boldsymbol{k}\rangle$ — матричный элемент оператора импульса; $\langle f|F|s\rangle$ — матричный элемент перехода электрона в зоне проводимости между состояниями $|c\boldsymbol{k}\rangle$ и $|c\boldsymbol{k}_1\rangle$ при поглощении фонона с энергией $\hbar\Omega_q$ и волновым вектором $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{k}_1 - \boldsymbol{k}$; $E_i = \hbar\omega - \frac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m_v^*}$ — энергия начального состояния (электрон в валентной зоне и фотон); $E_s = E_g + \frac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m_c^*}$ — энергия промежуточного состояния $|c\boldsymbol{k}\rangle$ электрона в зоне проводимости; $E_f = E_g + \frac{\hbar^2\boldsymbol{k}_1^2}{2m_c^*} + \hbar\Omega_q$ — энергия конечного состояния — электрон в состоянии $|c\boldsymbol{k}_1\rangle$ и фонон.

Вычисление коэффициента поглощения (42.33) проводилось в работе [173] для двух случаев:

1) Для кристаллов с вырожденными валентными зонами (типа Ge, Si) при неполярном взаимодействии электрона с продольными и поперечными ветвями колебаний решетки использовалось приближение, при котором квадрат модуля матричного элемента взаимодействия просто пропорционален среднему числу фононов частоты Ω_q, т. е. полагалось

$$|\langle f|\hat{F}|s\rangle|^2 = \beta^2\left[\exp\frac{\hbar\Omega_q}{\Theta}\right]^{-1}, \tag{42.36}$$

β — коэффициент пропорциональности.

2) В случае ионных кристаллов наиболее существенно электрон-фононное взаимодействие с продольными оптическими ветвями колебаний (поляризация кристалла), поэтому зависимость матричного элемента от волнового вектора фонона существенна. Предполагалось выполнение равенства

$$|\langle f|\hat{F}|s\rangle|^2=\gamma^2q^2\left[\exp\frac{\hbar\Omega_q}{\Theta}-1\right]^{-1},\quad q=k_1-k. \tag{42.37}$$

В первом случае, при подстановке (42.35) и (42.36) в (42.33) в работе [173] было получено для коэффициента поглощения, обусловленного непрямым переходом электрона, следующее выражение (при $\Omega_q=\Omega$):

$$\varkappa=\frac{A}{\exp(\hbar\Omega_q/\Theta)-1}\left(\frac{\varphi}{\sqrt{\varphi^2-1}}-1\right), \tag{42.38}$$

где

$$\varphi=\frac{2(E_g-\hbar\omega)}{\left[1+(m_v^*/m_c^*)\right](\hbar\omega+\hbar\Omega-E_g)}+1, \tag{42.39а}$$

$$A=\frac{4ne^2(m_v^*m_c^*)^{3/2}|\langle|P_{vc}|\rangle|^2}{\pi c\omega\hbar^6\left[1+m_v^*/m_c^*\right]^2}. \tag{42.39б}$$

Формула (42.38) справедлива и для непрямых переходов дырок, если в (42.39) заменить отношение m_v^*/m_c^* отношением m_c^*/m_v^*. При малых значениях $[\hbar(\omega+\Omega)-E_g]$ коэффициент поглощения пропорционален квадрату этой величины, т. е.

$$\varkappa\sim[\hbar(\omega+\Omega)-E_g]^2 \text{ при } |\hbar(\omega+\Omega)-E_g|\ll\hbar\Omega.$$

В случае ионных кристаллов при вычислении (42.33) следует использовать выражения (42.35) и (42.37), тогда согласно [173] имеем

$$\varkappa=\frac{B[\hbar(\omega+\Omega)-E_g]}{[\exp(\hbar\Omega/\Theta)-1]\,\hbar\Omega\,(\varphi-\psi)}\left[\frac{1}{\sqrt{\psi^2+1}}-\frac{1}{\sqrt{\varphi^2+1}}\right], \tag{42.40}$$

где φ определено выражением (42.39а),

$$\psi=(m_v^*-m_c^*)/(m_v^*+m_c^*),$$

$$B=\frac{4ne^2\langle|P_{vc}|^2\rangle\gamma^2\Omega\sqrt{m_v^3m_c}}{\pi m^2c\hbar^3\omega\,(2+m_v^*/m_c^*)^3}.$$

Выражение (42.40) дает почти линейную зависимость $\varkappa$ от $[\hbar(\omega+\Omega)-E_g]$.

Вероятность непрямых переходов в германии из валентной зоны с экстремумом при $k=0$ в долину зоны проводимости с минимумом при $k_c=2\pi/\lambda_d$ ($\lambda_d=0{,}86$ *мкм*) рассчитывалась в работе [174]. Вероятность переходов в одну секунду при поглощении фотонов с длиной волны $\lambda\geqslant\lambda_d$ оказалась

пропорциональной

$$\frac{1}{\omega}\left[k_c^2+\frac{m_c^*+m_v^*}{\hbar^2}(\hbar\omega-E_g)\right](\hbar\omega-E_g)^2,$$

где $E_g\approx 0{,}7$ *эв* — энергетическая ширина запрещенной зоны (длина волны 1,8 *мкм*), λ_d — длина волны прямого фотоперехода при $k=0$ (энергия 1,45 *эв*).

На рис. 54 приведена (в произвольных единицах) зависимость от длины волны коэффициентов поглощения фотонов в Ge при прямых и непрямых переходах, рассчитанная в работе [174]. Экспериментальные исследования поглощения фотонов при непрямых оптических переходах в германии исследовались в работе [175].

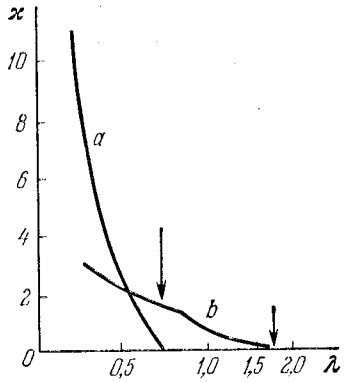


Рис. 54. Коэффициент поглощения $\varkappa$, обусловленный прямыми (*а*) и непрямыми (*б*) переходами в Ge.

Выяснению роли непрямых переходов с участием фононов в уширении полос собственного поглощения в окрестности прямых переходов посвящены многочисленные работы Тайозавы и др. (см., например, [176—179]).

Согласно (42.34) при непрямом межзонном фотопереходе с участием фононов энергия поглощаемого фотона отличается на энергию фонона $\hbar\Omega_q$ от разности энергий конечного и начального состояний электрона, равной

$$E_g+\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{\boldsymbol{k}_1^2}{m_c^*}-\frac{\boldsymbol{k}^2}{m_v^*}\right),\qquad \boldsymbol{q}=\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}. \tag{42.41}$$

С другой стороны, при поглощении фотона при непрямом переходе электрона с участием примеси из-за большой массы последней она практически не принимает на себя энергию. Поэтому энергия поглощаемого фотона равна выражению (42.41). Естественно, что вероятность такого процесса пропорциональна концентрации примеси. Непрямые межзонные переходы при кулоновском взаимодействии электронов с ионизованными примесями исследовались в работе [180].

Выполнение законов сохранения энергии и квазиимпульса при непрямом поглощении или испускании фотонов может обеспечиваться и за счет взаимодействия со свободными носителями тока в зонах. В самом деле, при непрямом межзонном переходе электрона изменение квазиимпульса (и энергии) может быть скомпенсировано за счет соответствующего изменения квазиимпульса одного из свободных электронов (дырок) в зоне проводи-

мости (валентной зоне). При этом соответствующая квазичастица изменит свою энергию, т. е. «нагреется» или «охладится». Вероятность таких переходов пропорциональна концентрации квазичастиц в зонах.

Практический интерес представляют процессы поглощения фотонов с энергией, меньшей ширины запрещенной зоны, сопровождающиеся «охлаждением» электронов в зоне проводимости (или дырок в валентной зоне), так как они не маскируются собственным поглощением при низких температурах кристалла. Впервые такая возможность указана Рывкиным [181], теория явления развивалась в работе [182].

Естественно, что поглощение фотона с энергией $\hbar\omega$, меньшей энергии запрещенной зоны E_g, возможно, если в полупроводнике имеются свободные электроны (дырки) с кинетической энергией, равной $E_g-\hbar\omega$. Одновременно должен выполняться и закон сохранения квазиимпульса. При пренебрежении очень малым квазиимпульсом фотона закон сохранения квазиимпульса сведется к равенству

$$k_e=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m_e^*(E_g-\hbar\omega)}. \tag{42.42}$$

Нужную кинетическую энергию можно сообщить электронам внешним электрическим полем. Одновременное выполнение законов сохранения энергии и квазиимпульса (42.42) будет возможно только в полупроводниках, у которых смещение экстремумов зон в $\boldsymbol{k}$-пространстве меньше (42.42). Если же эти экстремумы сильно смещены (случай германия и кремния), то квазиимпульс электрона нужной энергии в зоне проводимости оказывается слишком малым, чтобы одновременно выполнялся закон сохранения (42.42).

В полупроводниках с экстремумами зон при $k=0$, помещенных в сильное магнитное поле, можно наблюдать непрямые переходы при частотах $\omega>\hbar^{-1}E_g$ с участием третьей квазичастицы (электрона или дырки), обладающей дискретными (квантованными) уровнями энергии Ландау (см. § 42.2). При этом правила отбора квантовых переходов между уровнями Ландау без третьей квазичастицы $\Delta n=0$ дополняются правилом отбора $\Delta n=2, 4, \ldots$ В связи с этим дополнительные максимумы отстоят от главного на удвоенные циклотронные частоты электронов (или дырок). Теория таких магнитопереходов в области $\hbar\omega>E_g$ развивалась Власовым [183], а в области $\hbar\omega<E_g$ — Власовым и Машкевичем [184].

42.2. Осцилляции магнитопоглощения. Если при низкой температуре полупроводник помещен в достаточно сильное магнитное поле $\boldsymbol{B}$, то так же, как и в металле (см. § 29), происходит перестройка энергетических состояний в валентной зоне и зоне проводимости полупроводника. В простейшем случае без учета спина

электронов в изотропном полупроводнике трехмерные квазинепрерывные энергетические зоны превращаются в одномерные подзоны Ландау с волновым вектором $\boldsymbol{k}$ вдоль магнитного поля (рис. 55).

При $k_z=0$ энергии подзон определяются квантовым числом $n=0, 1, 2, \ldots$ с помощью равенства

$$E_n^{(i)}=\hbar\omega_B^{(i)}(n+1/2), \qquad i=e, h, \tag{42.43}$$

где $\hbar\omega_B=eB/m^*c$ — циклотронная частота. В зоне проводимости m^* равно эффективной массе электрона, а в валентной зоне — эффективной массе дырки. Так как обычно в полупроводниках эффективная масса электронов значительно меньше эффективной массы дырок, то $\omega_B^{(e)}>\omega_B^{(h)}$.

Прямые оптические переходы между системами подзон (42.43) при условии $\omega_B\tau=\dfrac{eB}{m^*c}>1$ (τ — время жизни состояния), должны приводить к появлению дискретной структуры края сплошного поглощения света в кристалле. Это явление получило название *эффекта осцилляций магнитопоглощения*. Он был обнаружен в 1957 г. Цвердлингом и Лэксом [185] в германии; Барстейном и Пайкусом [186] в антимониде индия; Гроссом, Захарченей и Павинским [187] в закиси меди.

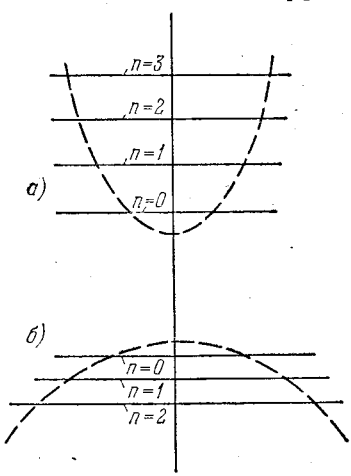


Рис. 55. Изменение зоны проводимости (*а*) и валентной зоны (*б*) в магнитном поле.

Пунктирные параболические кривые обозначают зоны без поля. Горизонтальные — энергии в магнитном поле при $k_z=0$.

Простая картина явления, указанная на рис. 55, значительно усложняется в реальных полупроводниках вследствие: анизотропии кристаллов, вырождения энергетических зон и эффекта кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой. Последний эффект для идеализированного случая простых невырожденных полупроводников и при введении ряда упрощающих предположений рассматривался во многих работах [188 — 191].

§ 43. Экситоны Ванье — Мотта

Оптические свойства полупроводников в предыдущих параграфах рассматривались в рамках одноэлектронной модели. Взаимодействие между электронами и ионами частично принималось во внимание путем использования вместо плоских волн функций

Блоха, учитывающих средний периодический потенциал кристалла. Это приближение основано на допущении, что при поглощении света остаются неизменными все состояния, занятые другими электронами. В действительности же в результате перехода одного электрона из валентной зоны в зону проводимости должны изменяться и состояния всех остальных электронов валентной зоны. Формально такое изменение можно учесть, введя эффективное взаимодействие между электроном и дыркой, образующейся при освобождении одного из валентных состояний. Это взаимодействие является проявлением многочастичности всех электронных состояний кристалла.

В результате взаимодействия электрона и дырки в кристалле возможно появление особых бестоковых связанных состояний электрона и дырки, получивших название *экситонов Ванье — Мотта* [192 — 195]. В диэлектриках и полупроводниках с большой диэлектрической проницаемостью основные особенности таких экситонов могут быть найдены на основе простейшей модели. В этой модели электрон и дырка рассматриваются как квазичастицы с противоположными единичными зарядами с потенциальной энергией взаимодействия $-e^2/\varepsilon r$, где ε — низкочастотная диэлектрическая проницаемость кристалла, и эффективными массами, соответствующими для электрона (m_e^*) дну зоны проводимости и для дырки (m_h^*) — потолку валентной зоны.

В простейшем случае параболических зон с экстремумами, расположенными при $\boldsymbol{k}=0$, энергии электронов проводимости и дырок определяются формулами

$$E_c(\boldsymbol{k}) = E_g + \frac{\hbar k^2}{2m_e^*}, \quad E_v(\boldsymbol{k}) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*}. \tag{43.1}$$

Вводя взаимодействие между электроном и дыркой в виде

$$V(r) = -e^2/\varepsilon r, \qquad r = |\boldsymbol{r}_e - \boldsymbol{r}_h| \tag{43.2}$$

и переходя к системе центра инерции, получим уравнение, определяющее энергию электронно-дырочной пары

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{e^2}{\varepsilon r}\right)\varphi_{nlm}(\boldsymbol{r}) = \left[E_n(\boldsymbol{k}) - E_g - \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e^* + m_h^*)}\right]\varphi_{nlm}, \tag{43.3}$$

где

$$\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \tag{43.3а}$$

— приведенная масса электрона и дырки. В этом случае энергия может быть представлена в виде суммы трех слагаемых

$$E_n(\boldsymbol{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e^* + m_h^*)} - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2 n^2} + E_g, \tag{43.4}$$

где E_g — энергия щели между дном зоны проводимости и потолком валентной зоны; $\hbar\boldsymbol{k}$ — квазиимпульс. Первое слагаемое

в (43.4) соответствует кинетической энергии свободного совместного движения электрона и дырки. При $\boldsymbol{k}=0$ второе слагаемое соответствует дискретным ($n=1, 2, \ldots$) возбужденным состояниям водородоподобного атома (рис. 56) с приведенной массой μ, находящегося в непрерывной среде с диэлектрической проницаемостью ε. Состояние с $n=1$ является наинизшим возбужденным состоянием. Поскольку волновой вектор $\boldsymbol{k}$ пробегает все N значений первой зоны Бриллюэна, то каждому дискретному энергетическому уровню, определяемому вторым слагаемым в (43.4), соответствует энергетическая зона. Эти зоны отвечают состояниям всего кристалла как целого и их не следует путать с энергетическими зонами одноэлектронных состояний, которые рассматривались в предыдущих параграфах этой главы.

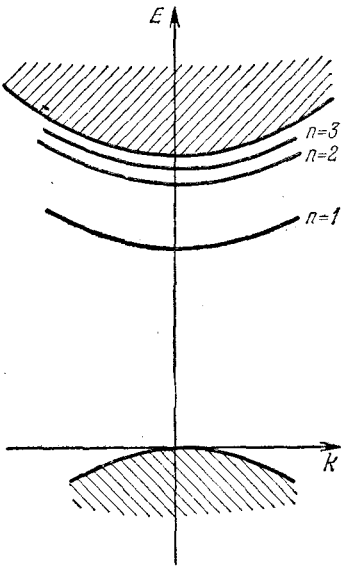


Рис. 56. Энергетические уровни экситона Ванье — Мотта.

Радиус экситона с квантовым числом n выражается формулой

$$R_n=\frac{n^2\varepsilon m}{\mu}a_B, \qquad (43.5)$$

где m — масса свободного электрона, $a_B=\frac{\hbar^2}{me^2}\approx 0{,}5\cdot 10^{-8}$ *см* — боровский радиус атома водорода.

В кристалле германия при значениях $\mu\approx 0{,}2m$ и $\varepsilon\approx 16$ радиус первого состояния $R_1\approx 80a_B$ значительно превышает постоянную решетки, что оправдывает макроскопическое описание взаимодействия между электроном и дыркой по закону Кулона $-e^2/\varepsilon r$, где ε — низкочастотная диэлектрическая проницаемость. Энергии (43.4) соответствует волновая функция

$$|\boldsymbol{k};\ nlm\rangle=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{\rho}}\varphi_{nlm}(\boldsymbol{r}), \qquad (43.6)$$

где $\boldsymbol{\rho}=\frac{m_e^*\boldsymbol{r}_e+m_h^*\boldsymbol{r}_h}{m_e^*+m_h^*}$ — координата центра масс электрона и дырки;

$$\varphi_{nlm}(\boldsymbol{r})=Y_{lm}(\vartheta,\ \varphi)\,f_{nl}(r), \qquad (43.6а)$$

здесь $f_{nl}(r)$ — нормированная условием $\int\limits_0^\infty f_{nl}^2(r)\,r^2\,dr=1$ радиальная волновая функция (см. [5], стр. 179) частицы с приведенной массой (43.3а) и эффективным зарядом $e/\sqrt{\varepsilon}$; $Y_{lm}(\vartheta,\ \varphi)$ — нормированная сферическая функция.

При уточнении расчетов экситонных состояний необходимо учитывать тензорный характер эффективных масс электрона и дырки и диэлектрической проницаемости. Естественно, что взаимодействие между электроном и дыркой описывается оператором $-e^2/\varepsilon r$ только на расстояниях, значительно превышающих постоянную решетку. Вопросу о правильном выборе эффективного потенциала взаимодействия посвящено много работ (см., например, [196, 197]). Строго говоря, значение ε в выражении $-e^2/\varepsilon r$ должно зависеть от r. При малых r надо пользоваться высокочастотной диэлектрической проницаемостью, при больших r — статической диэлектрической проницаемостью (см. § 52).

Основные усилия теоретиков при исследовании экситонов Ванье — Мотта направлялись на вычисление внутренних возбужденных состояний экситонов с учетом сложной структуры валентной зоны и зоны проводимости (наличие вырождения, анизотропия, наличие экстремумов зон при $\boldsymbol{k} \neq 0$ и т. д.) (см., например, работы [194, 198]). Обзор основных методов вычисления этих состояний изложен в монографии Нокса [199].

Уравнение (43.3) не учитывает спиновых состояний электрона и дырки. Поскольку электрон и дырка имеют спин, равный $^1/_2\hbar$, то полный спин экситона равен нулю, либо $\hbar$. В первом случае экситон называется *синглетным* или *параэкситоном*, во втором — *триплетным* или *ортоэкситоном*. Энергия триплетного экситона лежит ниже энергии синглетного экситона на величину, равную удвоенной энергии обменного взаимодействия между электроном и дыркой. Эта энергия рассчитывалась в работах Москаленко и Толпыго [198] и Эллиотта [200]. Обменное взаимодействие по своей природе является контактным, поэтому оно пропорционально квадрату модуля волновой функции в точке $r=0$. Следовательно, оно существенно только в s-состояниях экситона и приближенно пропорционально кубу отношения постоянной решетки к боровскому радиусу экситона.

Первое экспериментальное доказательство существования экситонов Ванье — Мотта путем наблюдения водородоподобного спектра вблизи края собственного поглощения было получено Гроссом с сотрудниками [201 — 204]. Для того чтобы можно было говорить о наличии у кристалла водородоподобного спектра, необходимо, чтобы по крайней мере три уровня энергии кристалла следовали формуле (43.4), исключая уровень с $n=1$.

В спектре закиси меди при 4 °K наблюдались две водородоподобные серии [205 — 208]

$$E_n = 2{,}173 - \frac{0{,}0968}{n^2}\ эв, \qquad n = 2, \ldots, 6,$$
$$E_n = 2{,}306 - \frac{0{,}154}{n^2}\ эв, \qquad n = 2, 3, 4. \tag{43.7}$$

Существование двух серий согласно Эллиотту [195] обусловлено экситонными состояниями, образованными двумя валентными зонами и одной зоной проводимости. На основании этого предположения Эллиотт построил схему зонной структуры Cu_2O вблизи $\boldsymbol{k}=0$ [200].

При исследовании спектров кристаллов CdS Томас и Хопфилд [168, 209, 210] построили зонную структуру, соответствующую трем экситонным сериям. В работе Москаленко и Шмиглюка [211] указана необходимость учета расщепления экситонных термов, обусловленного наличием одинаковых ионов в элементарной ячейке. Собственное поглощение поляризованного света в кристаллах CdS при температуре 20 °K исследовалось в работе Бродина и Страшниковой [212].

Анизотропия кристалла CdS проявляется в анизотропии экситонных состояний. При поглощении света в кристалле CdS наблюдаются три серии экситонных состояний, соответствующих зоне проводимости и трем валентным зонам рис. 52. Они обозначаются буквами A, B и C. Нижайшие энергии этих серий, соответственно, равны 2,55, 2,57 и 2,63 *эв*. Полосы серии A наблюдаются только при напряженности электрического поля фотона, перпендикулярной оси шестого порядка $\boldsymbol{c}$. Первой полосе ($n=1$) этой серии соответствует сила осциллятора 0,026. Полосы серий B и C наблюдаются как при $\boldsymbol{E}\perp\boldsymbol{c}$, так и при $\boldsymbol{E}\parallel\boldsymbol{c}$. Первые полосы серий B этих поляризаций имеют значения сил осцилляторов 0,014 и 0,016, а первые полосы серий C — 0,008 и 0,017.

Приведенные выше значения относятся только к поперечным экситонам. Экситоны с волновым вектором, направленным вдоль $\boldsymbol{c}$, поперечны. Экситоны с волновым вектором, перпендикулярным оси $\boldsymbol{c}$, подразделяются на поперечные и продольные. Энергия продольных экситонов при $n=1$ примерно на 0,001 *эв* выше энергии поперечных. Продольные экситоны не проявляются при взаимодействии со светом, волновой вектор которого направлен вдоль оси $\boldsymbol{c}$. Такой переход становится возможным, если волновой вектор фотона направлен под углом к оси $\boldsymbol{c}$.

Водородоподобный спектр экситонов был обнаружен и у некоторых других кристаллов. Например, в кристалле иодида свинца PbI_2 четыре интенсивные линии спектра описываются формулой

$$E_n = 2{,}568 - \frac{0{,}142}{n^2}\ эв, \qquad n=2,\ 3,\ 4,\ 5. \tag{43.8}$$

Линия, соответствующая $n=1$, лежит на 0,08 *эв* выше, чем следует из формулы (43.8).

Прямое доказательство перемещения экситонов Ванье — Мотта в кристаллах было получено в работе Хопфилда и Томаса [213]. Модель экситонов Ванье — Мотта, по-видимому, пригодна для описания низколежащих возбужденных квазидискретных состояний

в кристаллах с большой диэлектрической проницаемостью. Энергия связи экситона в состоянии с $n=1$ (постоянная Ридберга) равна $\mu e^4/2\varepsilon^2\hbar^2$. Следовательно, она в $\mu/m\varepsilon^2$ раз меньше энергии связи электрона в атоме водорода (~ 13 *эв*). В типичных полупроводниках типа германия ($\mu \approx 0{,}2m$, $\varepsilon \approx 16$) энергия связи составляет около 0,016 *эв*, т. е. меньше средней энергии теплового движения при комнатной температуре. Поэтому экситонные состояния в этих кристаллах при комнатной температуре не имеют практического значения.

В некоторых диэлектриках экситонные состояния могут реализовываться уже при комнатной температуре. Например, в закиси меди экспериментальные значения постоянных Ридберга двух экситонных серий, соответственно, равны 0,1 и 0,15 *эв*. В кристалле сернистого кадмия средняя постоянная Ридберга трех экситонных серий порядка 0,03 *эв*.

Согласно (43.4) наименьшая энергия возбуждения кристалла при образовании экситона определяется равенством

$$E_{1,0}=E_g-\mu e^4/2\varepsilon^2\hbar^2. \tag{43.9}$$

Поэтому при малых значениях разности энергий между зоной проводимости и валентной зоной (E_g) возможно выполнение неравенства

$$E_g-\mu e^4/2\varepsilon^2\hbar^2<0. \tag{43.10}$$

В этом случае диэлектрик окажется неустойчивым относительно образования экситонов, т. е. экситоны должны присутствовать в основном состоянии кристалла. На это обстоятельство было обращено внимание в работах [214]. Для выяснения вопроса о практической реализации этой возможности необходимо учитывать влияние взаимодействия образующихся экситонов и их тепловую диссоциацию.

Использование метода эффективной массы и макроскопической диэлектрической проницаемости в теории экситонов возможно только для потенциалов, плавно изменяющихся с расстоянием. Для кулоновского потенциала вблизи $r=0$ это условие не выполняется, поэтому даже в кристаллах с хорошо выраженными сериями водородоподобного типа (43.7), (43.8) первый уровень с $n=1$ выпадает из сериальной закономерности, поскольку волновая функция электрона в состоянии $1s$ отлична от нуля и при $r=0$.

Если тензор эффективной массы электронов и дырок отрицателен (критическая точка типа M_3, см. § 42), то кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой можно рассматривать как отталкивающее взаимодействие для частицы с положительной массой. В этом случае связанные состояния не возникают, однако такое дополнительное взаимодействие сказывается на частотной зависимости диэлектрической проницаемости кристалла вблизи края собственного поглощения [214].

Вблизи особенностей типа седловых точек M_1 и M_2 (см. § 42) для полупроводников с малой шириной запрещенной зоны уравнение Шредингера имеет эффективные массы, имеющие различные знаки для разных главных направлений. В этом случае даже при наличии цилиндрической симметрии точное решение уравнения Шредингера получить нельзя. В некоторых соединениях группы цинковой обманки и германия реализуется условие $|m_{\parallel}^*| \gg m_{\perp}$. В этих условиях уравнение Шредингера, имеющее вид

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_{\perp}^*}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)-\frac{\hbar^2}{2m_{\parallel}^*}\frac{\partial^2}{\partial z^2}-\frac{e^2}{\varepsilon r}\right\}\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r}), \quad (43.11)$$

можно решить с помощью адиабатического приближения [214, 215].

Если функция φ удовлетворяет уравнению

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_{\perp}^*}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)-\frac{e^2}{\varepsilon\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\right\}\varphi_l(x,\ y;\ z)=E_l(z)\,\varphi_l(xy;\ z), \quad (43.12)$$

где переменная z рассматривается как параметр, то в адиабатическом приближении решение (43.11) можно представить в виде

$$\psi_l(\boldsymbol{r})=\varphi_l(xy;\ z)\,\Phi(z), \quad (43.13)$$

в котором функция $\Phi(z)$ удовлетворяет уравнению

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_{\parallel}^*}\frac{\partial^2}{\partial z^2}+E_l(z)-\mathscr{E}\right]\Phi(z)=0. \quad (43.14)$$

При $z=0$ уравнение (43.12) сводится к уравнению двумерного водородного атома. Его связанные состояния имеют энергии [214]

$$E_l(0)=-2m_{\perp}[\hbar^2\varepsilon^2(2l-1)^2]^{-1}, \qquad l=1,\ 2,\ \ldots$$

Значения $E_l(z)$ получаются при решении уравнения (43.11) методом теории возмущений. После нахождения $E_l(z)$ уравнение (43.14) решается в квазиклассическом приближении. Подробности вычислений изложены в работе [214]. Экситонные состояния, соответствующие особым точкам M_1 и M_2, проявляются в поглощении в виде острых максимумов [216 — 218].

Водородоподобные экситоны не наблюдаются в кристаллах с малой диэлектрической проницаемостью ε и большой эффективной массой (щелочно-галлоидные кристаллы). В этом случае радиус экситонных состояний мал, приближение эффективной массы не выполняется и взаимодействие между электроном и дыркой нельзя аппроксимировать кулоновским потенциалом. В ряде работ для описания экситонов этого типа предлагались различные модели потенциала взаимодействия, отличающиеся друг от друга протяженностью взаимодействия [219 — 221]. С результатами соответствующих вычислений можно познакомиться в монографии Кардона [222] и цитированной выше литературе.

До сих пор мы рассматривали экситоны в кристаллах, в которых максимум зоны проводимости и минимум валентной зоны располагались в одной точке $\boldsymbol{k}$-пространства. В этом случае энергия поглощенного фотона расходуется на образование экситона и его кинетическую энергию $\hbar^2\boldsymbol{k}^2/(m_e^*+m_h^*)$. Спектр поглощения при этом дискретный, так как поглощение происходит при выполнении правила отбора: $\boldsymbol{k}=\boldsymbol{Q}$, где $\boldsymbol{Q}$ — волновой вектор света. Поэтому без участия фононов колебаний решетки в экситонной зоне $E_n(\boldsymbol{k})$ активен только один подуровень с $\boldsymbol{k}=\boldsymbol{Q}\approx 0$. Переходы в эти экситонные состояния называются *прямыми* или *вертикальными переходами*, так как $\boldsymbol{k}\equiv\boldsymbol{k}_e-\boldsymbol{k}_h\approx 0$.

Прямые переходы называются *разрешенными*, если матричные элементы перехода отличны от нуля при значениях $|\boldsymbol{k}_e|\approx|\boldsymbol{k}_h|\approx 0$. Вероятность разрешенных прямых переходов пропорциональна квадрату модуля дипольного момента перехода, построенного на блоховских функциях (при $\boldsymbol{k}=0$) электрона и дырки, и квадрату модуля волновой функции экситона в точке $r=0$, т. е. $|\psi(0)|^2$.

В случае параболических зон (сферическая симметрия) $|\psi(0)|\neq 0$ только в s-состояниях. При этом вероятность перехода пропорциональна кубу отношения постоянной решетки к боровскому радиусу, т. е. $v/n^3R_1^3$, где v — объем элементарной ячейки; $R_1=\varepsilon\hbar^2/\mu e^2$ — боровский радиус экситона.

Переходы называются *дипольно запрещенными*, если матричный элемент перехода пропорционален квадрату волнового вектора электрона. При этом в условиях сферической симметрии возбуждаются только экситоны в «p»-состоянии и вероятность их образования пропорциональна $v(n^2-1)/n^5a^5$.

Если минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны расположены в разных точках $\boldsymbol{k}$-пространства ($\boldsymbol{k}_e^0$ и $\boldsymbol{k}_h^0$), то наименьшему энергетическому зазору между зонами соответствуют непрямые переходы. Холл, Бардин и Блатт [223] и Дрессельхауз [194] показали, что такие переходы становятся возможными, если они сопровождаются образованием (или поглощением) фононов с волновым вектором

$$\boldsymbol{q}=\boldsymbol{k}_e^0-\boldsymbol{k}_h^0+\boldsymbol{Q}\approx\boldsymbol{k}_e^0-\boldsymbol{k}_h.$$

Возбужденные состояния этого типа называются *непрямыми экситонами*.

Если $\hat{B}=\frac{e}{\mu\omega}(\hat{\boldsymbol{e}}\boldsymbol{p})\exp(i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{r})$ — оператор взаимодействия электрона с фотоном, H_{int} — оператор взаимодействия электрона с фононами, то вероятность непрямого перехода в единицу времени пропорциональна

$$\sum_f \frac{\langle 0;\ \nu_{\boldsymbol{q}}|\hat{B}|0f;\ \nu_{\boldsymbol{q}}\rangle\langle 0f;\ \nu_{\boldsymbol{q}}|H_{\text{int}}|\boldsymbol{k},\ n;\ \nu_{\boldsymbol{q}}\pm 1\rangle}{E_{k,\,n}-E_f}\,\delta(E_{k,\,n}-E_0\pm\hbar\Omega_{\boldsymbol{q}}-\hbar\omega),$$

где сумма берется по промежуточным состояниям $|0f\rangle$ (нескольким валентным зонам). Для некоторых частных случаев это выражение вычислялось Эллиоттом [224].

Поскольку испускаться и поглощаться могут фононы с разными волновыми векторами, то в поглощении будут участвовать состояния электронов и дырок со многими волновыми векторами. Поэтому спектр поглощения не будет обладать резкими максимумами [224, 225].

Непрямые переходы возможны и в случае, когда минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны расположены в одной точке $\boldsymbol{k}$-пространства. Однако в этом случае они только сопутствуют более сильным прямым переходам, вызывая уширение соответствующих линий.

В общем случае интенсивность непрямых переходов возрастает с ростом температуры, так как возрастают вероятности испускания и поглощения фононов. При низких температурах происходят только переходы с испусканием фононов. Кроме рассмотренных выше переходов с участием одного фонона в некоторых случаях возможны переходы с одновременным испусканием двух фононов. Такие переходы, по-видимому, наблюдались в работе [225] в кристалле GaP.

43.1. Перенос экситонами энергии электронного возбуждения. Свободные экситоны играют большую роль во многих оптических и фотоэлектрических явлениях в полупроводниковых кристаллах. Они определяют спектры поглощения и излучения полупроводников в области края собственного поглощения.

Экситонное состояние со строго заданным волновым вектором $\boldsymbol{k}$ однородно распределено по всему объему кристалла. Однако в экспериментальных условиях возбуждаются состояния, описываемые волновыми пакетами с большим или меньшим разбросом $\Delta\boldsymbol{k}$ значений $\boldsymbol{k}$ около некоторого среднего значения $\boldsymbol{k}_0$. Такие возбужденные состояния локализованы в кристалле в области с линейными размерами $\Delta x = 2\pi/\Delta\boldsymbol{k}$. Они перемещаются в кристалле с групповой скоростью

$$\boldsymbol{v} = \frac{1}{\hbar}\operatorname{grad}_{\boldsymbol{k}} E(\boldsymbol{k}), \tag{43.15}$$

определяемой структурой энергетической зоны экситона.

При перемещении экситона электронная энергия передается от одних мест кристалла к другим, например, к центрам, ответственным за люминесценцию, или к центрам, обусловливающим фотопроводимость, и т. д.

Вследствие законов сохранения квазиимпульса и энергии свет с волновым вектором $\boldsymbol{Q}$ и энергией $\hbar\omega$ возбуждает в кристалле при бесфононном переходе экситоны с волновым вектором $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{Q}$ и энергией $E(\boldsymbol{Q}) = \hbar\omega$. При обратном переходе экситоны преобра-

зуются в фотоны с той же энергией и волновым вектором. Таким образом, о проявлении бесфононных (прямых) переходов можно судить по резонансному совпадению при низких температурах полос поглощения и люминесценции.

Такое резонансное совпадение наблюдается в кристалле CdS при температуре $T=4{,}2\,^{\circ}\mathrm{K}$ и поляризации света, параллельной гексагональной оси c кристалла в области длин волн $\lambda=4853$ Å и $\lambda=4857$ Å. Эти полосы соответствуют переходам в экситонные состояния $n=1A_L$ и $1A_F$, обусловленные сложной структурой валентной зоны кристаллов CdS [226]. В работе Гросса и Разбирина [227] показано, что эти полосы вследствие анизотропии кристалла обладают тонкой структурой.

Более полное проявление всей экситонной зоны в оптическом спектре возможно только при участии фононов. При низких температурах наряду с бесфононной люминесценцией из состояния $\boldsymbol{k}=\boldsymbol{Q}$ возможно превращение экситона с волновым вектором $\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{Q}$ в фотон с одновременным рождением фонона с волновым вектором $\boldsymbol{q}=\boldsymbol{k}-\boldsymbol{Q}\approx\boldsymbol{k}$. Рождаются фононы, которые наиболее сильно взаимодействуют с экситонами. Например, в кристалле CdS рождаются продольные оптические фононы, взаимодействие которых с экситонами по оценкам, проведенным в работе [228], на три порядка больше взаимодействия с акустическими фононами.

Вероятность рождения экситона $E(\boldsymbol{k})$ одновременно с фононом $q\approx\boldsymbol{k}$ пропорциональна произведению числа экситонов $N(\boldsymbol{q})$ с волновым вектором $\boldsymbol{q}$ на вероятность $w(\boldsymbol{q})$ рождения экситоном фонона. При малой плотности экситоны в зоне распределяются по подуровням $E(\boldsymbol{k})$ по закону Максвелла, т. е.

$$N(\boldsymbol{k})\sim\sqrt{E(\boldsymbol{k})}\exp\left(-E(\boldsymbol{k})/\Theta\right), \tag{43.16}$$

где Θ — температура в энергетических единицах.

При экспериментальном исследовании в кристаллах CdS (в интервале 4—60 °K) люминесценции с рождением фонона установлена зависимость

$$w(k)\,N(k)\sim[E(\boldsymbol{k})]^{3/2}\exp\left(-E(\boldsymbol{k})/\Theta\right). \tag{43.17}$$

Сравнивая зависимости (43.17) и (43.16), авторы приходят к выводу, что вероятность образования фононов экситонами равна

$$w(\boldsymbol{k})\sim E(\boldsymbol{k})\sim\boldsymbol{k}^2.$$

Этот результат подтверждает теоретические расчеты Ансельма и Фирсова [229]. Согласно этим расчетам вероятность образования фонона при малых волновых векторах пропорциональна $\boldsymbol{k}^2$, при увеличении волнового вектора она достигает максимума при $|\boldsymbol{k}|=R_1^{-1}$ (R_1 — радиус экситона), а затем с ростом $\boldsymbol{k}$ убывает.

Возможна также люминесценция с рождением двух фононов. В этом случае должно выполняться равенство

$$\boldsymbol{k}=\boldsymbol{q}_1+\boldsymbol{q}_2.$$

Это равенство может выполняться многими комбинациями $\boldsymbol{q}_1$ и $\boldsymbol{q}_2$. В связи с этим можно ожидать, что средняя вероятность $\overline{w(\boldsymbol{k})} = \overline{w(\boldsymbol{q}_1)}\,\overline{w(\boldsymbol{q}_2)}$ рождения экситоном двух фононов при малых значениях $\boldsymbol{k}$ должна слабо зависеть от $\boldsymbol{k}$.

Время жизни или время свободного пробега экситона в кристалле может быть грубо оценено по измерению уширения бесфононных линий люминесценции из экситонных состояний. В кристалле CdS при 4 °K ширина линии состояния $n=1A_L$ равна примерно 3 $см^{-1}$, что соответствует времени свободного пробега экситона $\sim 10^{-11}$ $сек$. При повышении температуры увеличивается вероятность рассеяния экситона на фононах и время жизни экситона уменьшается. При повышении температуры до 77° время жизни экситона в CdS уменьшается в 5 раз.

43.2. Диамагнитные экситоны. В § 42.2 указывалось, что в сильном магнитном поле при низких температурах трехмерные квазинепрерывные энергетические зоны превращаются в одномерные подзоны Ландау. В 1959 г. Эллиотт и Лаудон [190] показали, что в магнитном поле B, удовлетворяющем условию

$$\frac{\varepsilon^2\hbar^3B}{\mu^2e^3c}\gg 1, \tag{43.18}$$

электроны подзон Ландау зоны проводимости и дырки подзон валентной зоны могут образовывать связанные состояния, которые называются *одномерными экситонами* или *диамагнитными экситонами*.

Условие (43.18) удовлетворяется, когда энергетическое расстояние между подзонами Ландау значительно больше энергии экситона в отсутствие поля. Для кристалла германия ($\varepsilon\approx 16$, $\mu=0{,}03\ m$) соотношение (43.18) выполняется для полей $B>9$ $кэ$.

Собственные функции и собственные значения энергии диамагнитных экситонов определяются уравнением

$$\left\{\frac{1}{2\mu}\left(\hat{\boldsymbol{p}}+\frac{e}{2c}[\boldsymbol{Br}]\right)^2-\frac{e^2}{\varepsilon r}-E\right\}\psi(\boldsymbol{r})=0, \tag{43.19}$$

где $\mu=m_e^*m_h^*/(m_e^*+m_h^*)$ — приведенная масса электрона и дырки. Переходя в (43.19) к цилиндрической системе координат ρ, φ, z (с осью z, направленной вдоль поля), можно представить движение частицы с приведенной массой μ в виде суперпозиции орбитального движения с циклотронной частотой $eB/(\mu c)$ в плоскости, перпендикулярной полю, и одномерного движения в эффективном поле, полученном при усреднении кулоновского поля $e^2/(\varepsilon r)$ на радиальных функциях. При условии (43.18) и разных дополни-

тельных предположениях эта задача решалась в работах [220—232].

Таким образом, в сильных магнитных полях, удовлетворяющих условию (43.18), кулоновское взаимодействие электрона и дырки влияет лишь на их относительное движение вдоль поля, приводя к образованию связанных состояний с дискретными уровнями энергии.

Обычно кинетическая энергия продольного движения значительно меньше энергетических расстояний между уровнями Ландау системы электрон — дырка. Это позволяет провести разделение движения на «быстрое» в плоскости, перпендикулярной полю, и «медленное» — вдоль поля.

Поглощение света кристаллом происходит при рождении диамагнитных экситонов в основном или в возбужденных состояниях. Диамагнитные экситоны могут образовываться любой комбинацией подзон Ландау из зоны проводимости и валентной зоны.

Оптически активными будут только экситонные переходы, в которых участвуют электрон и дырка из подзон одинакового квантового числа n. Другими словами, при поглощении света наиболее вероятно образование диамагнитных экситонов при выполнении правила отбора $\Delta n = 0$. Вероятности переходов с нарушением этого правила ничтожно малы, так как матричные элементы переходов пропорциональны квадрату волнового вектора $\boldsymbol{k}$. Последнее утверждение является следствием предположения, что в образовании диамагнитного экситона участвуют только состояния из двух подзон Ландау.

Теория диамагнитных экситонов, отражающая реальную структуру зон в кристаллах типа InSb, развивалась в работе Жилича [232]. Своеобразный учет смешивания состояний из различных подзон Ландау при образовании диамагнитных экситонов был развит Власовым [233]. Он показал, что при учете этого эффекта наряду с переходами при условии $\Delta n = 0$ становятся разрешенными переходы в экситонные состояния с $\Delta n = \pm 2, \pm 4, \ldots$ С попытками экспериментального обнаружения диамагнитных экситонов можно познакомиться в обзоре Захарченя и Сейсяна [234]. Теория диамагнитных экситонов в анизотропных кристаллах с невырожденными зонами вблизи особых точек разного типа развивалась Рашбой и Эдельманом [235].

Фотовозбуждение диамагнитных экситонов в InSb наблюдалось Джонсоном [236] в полях $(2-4)\cdot 10^4$ э при температуре 20 °K. Были выделены и изучены две пары максимумов поглощения фотонов, поляризованные параллельно полю. Одна пара была сопоставлена с экситоном, образованным тяжелой дыркой и электроном, находящимся на уровне Ландау со спином 1/2, а другая — с экситоном, образованным тяжелой дыркой и электроном на самом нижнем уровне Ландау со спином — 1/2.

43.3. Экситонно-примесные комплексы. Рассмотренные в предыдущем параграфе экситоны Ванье — Мотта представляют собой электронные возбуждения идеальных кристаллов без примесей и дефектов. В реальных кристаллах всегда имеются примеси и дефекты, которые влияют на оптические свойства кристалла.

Обобщая концепцию экситонов Ванье — Мотта, Ламперт [237] рассмотрел возможность существования различных комплексов, состоящих из большего числа частиц, чем электронно-дырочная пара. Эти комплексы могут быть двух типов: подвижные, состоящие только из электронов и дырок, и неподвижные, включающие локальные центры — примеси и дефекты. Комплексы второго типа представляют собой локализацию экситона Ванье — Мотта на заряженной или нейтральной примеси в полупроводниках. Такие образования будут устойчивыми, если энергия связи экситона с примесью больше энергии связи электрона и дырки.

Рассмотрим вначале электронно-дырочную пару (экситон), локализованную вблизи положительного заряженного примесного центра. В связанных состояниях большого радиуса, которые мы будем исследовать, положительный ион можно считать точечным. Предположим далее для простоты, что энергетические зоны электронов и дырок параболические с экстремальными точками при $\boldsymbol{k}=0$. Тогда в приближении эффективной массы электрон и дырка вблизи положительного иона бесконечной массы и единичного заряда e в кристалле с диэлектрической проницаемостью ε будут описываться уравнением Шредингера (без учета спинов)

$$(H-E)\,\psi(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}_2)=0$$

с гамильтонианом

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m_e^*}\Delta_1-\frac{\hbar^2}{2m_h^*}\Delta_2-\frac{e^2}{\varepsilon r_1}+\frac{e^2}{\varepsilon r_2}-\frac{e^2}{\varepsilon r_{12}}, \tag{43.20}$$

где $\boldsymbol{r}_1$ и $\boldsymbol{r}_2$ — координаты электрона и дырки; $r_{12}=|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|$. Выберем в качестве единицы энергии E_0 и единицы длины a_0 величины

$$\begin{aligned} E_0&=\frac{me^4}{\hbar^2}\frac{m_e^*}{m}\frac{1}{\varepsilon^2}\approx 27{,}2\,\frac{m_e^*}{m}\frac{1}{\varepsilon^2}\ эв,\\ a_0&=\frac{\hbar^2}{me^2}\frac{m}{m_e^*}\varepsilon=5{,}3\,\frac{m}{m_e^*}\cdot 10^{-9}\ см, \end{aligned} \tag{43.21}$$

где e и m — заряд и масса свободного электрона. В этих единицах гамильтониан (43.20) принимает вид

$$H=-\frac{1}{2}(\Delta_1+\xi\Delta_2)-\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}-\frac{1}{r_{12}}, \tag{43.22}$$

где $\xi=m_e^*/m_h^*$ — отношение эффективных масс электрона и дырки.

Энергия связи рассматриваемого комплекса максимальна ($0{,}6026\,E_0$) при $\xi=0$, так как в этом случае комплекс делается

аналогичным молекулярному иону H_2^+. При возрастании ξ энергия связи уменьшается.

Для определения энергии основного состояния комплекса при значениях $\xi \neq 0$ можно использовать вариационный метод. В первых работах [238, 239] были найдены, соответственно, значения $\xi \leqslant 0{,}05$ и $\xi \leqslant 0{,}13$, при которых возможно образование устойчивого комплекса. В более точных расчетах [240, 241] значение ξ, обеспечивающее стабильность комплекса, определялось неравенством $\xi \lesssim 0{,}2$. В качестве вариационной функции в работе Зинеца и Сугакова [240] использовалось выражение

$$\Psi_f(r_1, r_2) = A[\exp[-\alpha(r_1 + \beta r_2)] + b\exp[-\alpha(r_{12} + \beta_1 r_2)]]\, r_2^n, \quad (43.23)$$

где α, β, β_1 и n — вариационные параметры, A — коэффициент нормировки. Значения энергии связи и вариационных параметров комплекса, полученных для некоторых значений ξ, указаны в табл. 15.

Таблица 15

Энергия связи E_s и вариационные параметры электрона и дырки вблизи положительного иона по данным работ [242, 243]

ξ	$\alpha \approx \frac{1}{a_0}$	β	β_1	b	n	$-E_s/E_0$
0,2	1,03	0,68	0,99	1,27	1	0,50
0,1	1,09	1,52	1,76	1,49	2	0,52
0,05	1,14	2,35	2,55	1,50	3	0,54
0,02	1,17	3,58	3,72	1,39	4,5	0,56

Приближение точечного положительного иона и кулоновский характер взаимодействия между частицами, использованное при написании гамильтониана (43.22), является очень грубым. В работах [242, 243] найдены поправки к энергии связи, обусловленные отличием потенциала взаимодействия между частицами на близких расстояниях от кулоновского.

Вероятность образования комплекса — электронно-дырочная пара вблизи положительного иона — рассчитывалась Сугаковым с сотрудниками [242, 243]. Если состояние комплекса описывается функцией (43.23), а состояние кристалла без электронно-дырочной пары функцией ψ_0, то вероятность образования комплекса в единицу времени в первом приближении определяется золотым правилом Ферми:

$$\frac{\partial}{\partial t} w_{f_0} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{f_0}|^2 \delta(E_f - \hbar\omega), \quad (43.24)$$

где E_f — энергия, затрачиваемая на образование комплекса;

$$H_{f_0} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\varepsilon\omega V}}\frac{e}{m}\sum_{k} G(k, -k)\langle\psi_e(k)|\hat{ep}|\psi_h(k)\rangle;$$

e — единичный вектор, характеризующий поляризацию фотона; $\hat{p}$ — оператор импульса электрона; e, m — заряд и масса электрона; $\psi(k)$ — блоховские функции электрона и дырки;

$$G(k, -k) = \frac{1}{V}\int \Psi_f(r_1; r_2)\exp[ik(r_e - r_h)]\,d^3r_e d^3r_h$$

— фурье-компонента волновой функции комплекса. Если положить $\langle\psi_e(k)|\hat{ep}|\psi_h(k)\rangle \approx \langle\psi_e(0)|\hat{ep}|\psi_h(0)\rangle$, то

$$\frac{\partial}{\partial t}w_{f_0} = \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{2\pi\hbar}{\varepsilon\omega V}\right)\frac{e^2}{m^2}F(\xi)\,|\langle\psi_e(0)|\hat{ep}|\psi_h(0)\rangle|^2\,\delta(E_f - \hbar\omega). \quad (43.25)$$

Согласно [190] можно положить $\langle\psi_e(0)|\hat{ep}|\psi_h(0)\rangle \approx iemE_g a$, где a — постоянная решетки, E_g — энергия щели между зоной проводимости и валентной зоной. Для функции $F(\xi)$, входящей в (42.25), в работе [242] получено выражение

$$F(\xi) = \left\{\frac{4\pi A\,(n+2)!}{\alpha^{n+3}}\left[\frac{1}{(1+\beta)^{n+3}} + \frac{b}{\beta_1^{n+3}}\right]\right\}^2.$$

В частности, в кристалле GaAs ($m_e^* = 0{,}071m$; $m_h^* = 0{,}68m$; $\varepsilon = 12$) значение $F \approx 60$.

Электронно-дырочная пара (экситон) может образовать комплекс и с отрицательным ионом примеси. Для этого случая сохраняются все предыдущие формулы, если обратить роль электронов и дырок, в частности, параметр ξ будет равен m_h^*/m_e^*. В некоторых кристаллах экситон может связаться и с нейтральной примесью или дефектом кристалла.

Обычно энергия связи экситонно-примесного комплекса чрезвычайно мала — порядка $10^{-2} - 10^{-4}$ *эв*. Если энергия взаимодействия экситона с примесью (заряженной или нейтральной) меньше энергии связи дырки и электрона внутри экситона, то в полупроводниках с экстремумами энергетических зон при $k = 0$ силы осцилляторов (вероятности) дипольно разрешенных прямых оптических переходов имеют аномально большое значение по сравнению с силами осцилляторов переходов в свободное экситонное состояние. Это обстоятельство было отмечено в работе [244] при исследовании кристаллов ZnO и в работе [245] при исследовании кристаллов CdS. Более полное экспериментальное исследование аномальной интенсивности экситонно-примесного поглощения в кристаллах CdS проведено в работе Тимофеева и Яловец [246]. Они обнаружили, что силы осцилляторов слабосвязанных экситонно-примесных комплексов в CdS на три порядка и более превосходят силу осциллятора оптического перехода в нижайшее состояние свободного экситона.

Первое теоретическое объяснение этого интересного явления было дано в работе Рашбы и Гургенишвилли [247]. Они показали, что при образовании экситонно-примесного комплекса в поглощении света участвует и ближайшее окружение кристалла. Чем шире экситонная зона и ближе энергия образования комплекса к нижнему краю экситонной зоны, тем больший вклад вносит в поглощение свободное экситонное состояние. В работе [247] получено простое выражение, связывающее силу осциллятора комплекса (F_{com}) с силой осциллятора свободного экситона (F_{ex})

$$F_{\text{com}} = \left(\frac{\Delta E}{E_s}\right)^{3/2} F_{\text{ex}},$$

в котором ΔE — ширина экситонной зоны, E_s — энергия связи комплекса. Более точные расчеты сил осцилляторов для некоторых типов комплексов в кристаллах были выполнены в работах [248, 249].

Поскольку полупроводниковые кристаллы обычно содержат примеси разного типа, то при достаточно низких температурах ($\Theta \ll E_{\text{com}}$) основная люминесценция кристалла будет происходить при распаде экситонно-примесных состояний. Они лежат ниже по энергии и обладают существенно большими силами осцилляторов.

В работах [250, 251] наблюдалась фотолюминесценция примесных комплексов в кристаллах карбида кремния. Эта люминесценция была связана с излучательной аннигиляцией экситонов на ионизованных (трехчастичный комплекс) и нейтральных (четырехчастичный комплекс) примесных атомах азота, занимающих в решетке три неэквивалентных положения. Спектры поглощения, обусловленные экситонными комплексами в карбиде кремния, впервые были обнаружены в работе Горбаня с сотрудниками [252].

Широко обсуждался в литературе [253 — 257] и вопрос об образовании комплекса из двух экситонов (*биэкситон* или *экситонная молекула*). Энергия связи двух электронов и двух дырок относительно диссоциации на два отдельных экситона существенно зависит от значения $\xi = m_e^*/m_h^*$. При малых значениях этого параметра справедливо использование адиабатического приближения и комплекс напоминает молекулу водорода.

Экситонная молекула, по-видимому, была обнаружена экспериментально Хайнсом [258] в кремнии; Никитиным с сотрудниками [259] в кристалле CuCl; Паккардом с сотрудниками [260] в кристалле ZnO; Гайомом с сотрудниками [261] в Ge и Si. Однако для окончательного выяснения возможности образования биэкситонов в полупроводниках разного типа необходимы дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования. Если масса электрона и дырки одного порядка, то сильно возрастает относительный вклад в полную энергию кинетической энергии дырки и система становится менее устойчивой. В предельном случае

$m_e^* = m_h^*$ биэкситон напоминал бы систему, состоящую из двух позитронов, рассмотренную Хиллерасом и Оре [262]. При $\varepsilon = 10$ энергия связи биэкситона с равными массами электрона и дырки делается столь малой ($\sim 10^{-4}$ *эв*), что он диссоциирует даже при очень низкой температуре.

43.4. Коллективные свойства экситонов. Экситоны в полупроводниках представляют собой довольно рыхлые образования с малой энергией связи ($\sim 10^{-2}$ *эв*) и большим радиусом ($\sim 10^{-6}$ *см*). Тем не менее при очень низких температурах они могут проявлять себя как частицы. В синглетном состоянии экситоны имеют нулевой спин, поэтому они являются нейтральными бозе-частицами. В связи с этим Москаленко [253, 263] и ряд других авторов [264, 265] высказали предположение о возможности бозе-конденсации экситонов.

Если бы систему экситонов можно было рассматривать как слабо неидеальный бозе-газ, то вследствие малой эффективной массы экситонов ($\sim 10^{-27} - 10^{-28}$ *г*) бозе-конденсация наступила бы при концентрации 10^{18} *см*$^{-3}$ уже при 100 °K.

При концентрациях $10^{17} - 10^{18}$ *см*$^{-3}$ среднее расстояние между экситонами делается сравнимым с их радиусом, поэтому взаимодействие между ними становится существенным. Следовательно, поведение системы экситонов не может совпадать с поведением слабо неидеального бозе-газа. Однако, как показали Келдыш и Козлов [266], при малой плотности экситонов, несмотря на слабое притяжение между ними, возможна бозе-конденсация в системе экситонов при достаточно низких температурах.

При исследовании свойств систем экситонов следует учитывать, что из-за их взаимодействия (взаимное экранирование) меняется и энергия связи экситонов. В системах экситонов большого радиуса из-за притяжения между экситонами при больших плотностях и низких температурах возможно образование металлизированных капель. На это обстоятельство впервые обратил внимание Келдыш с сотрудниками [267]. Переход экситонов в такое металлическое состояние исследовался Асниным и Рогачевым [268, 269] в кристаллах германия. Они показали, что конденсация экситонов в капли происходит только при плотности экситонов, превышающей 10^{15} *см*$^{-3}$. По мере роста концентрации число капель быстро растет, а газовая фаза — свободные экситоны — постепенно исчезает.

Когерентные состояния экситон-фотонной системы с учетом фермиевской природы электронов и дырок, образующих экситон, были рассмотрены Келдышем [270]. В частности, им рассмотрен и случай неоднородного распределения экситонов в кристалле. Москаленко с сотрудниками [271] показали, что в некоторых случаях неоднородное распределение дипольно-активных экситонов и фотонов приводит к образованию квантовых вихрей.

ГЛАВА IX

КОЛЛЕКТИВНЫЕ ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

§ 44. Коллективные возбуждения кристалла с неподвижными молекулами

К молекулярным кристаллам относится обширный класс твердых тел, у которых энергия внутримолекулярных связей существенно больше энергии межмолекулярных взаимодействий. В связи с этим молекулы в молекулярных кристаллах характеризуются некоторой обособленностью.

Молекулярные кристаллы образуют почти все органические соединения, за исключением солей органических оснований, гидрогалоидов органических катионов и некоторых ионных оснований. Некоторые неорганические соединения (молекулы азота и кислорода и молекулы, состоящие из азота и фосфора) также образуют молекулярные кристаллы. К молекулярным кристаллам относятся и кристаллы, образованные из атомов инертных газов.

В кристаллах органических соединений расстояния между атомами водорода, принадлежащими разным молекулам, не меньше чем 2,2 — 2,4 Å, в то время как расстояния от этих атомов до химически связанных с ними атомов углерода около 1 Å. Атомы углерода соседних молекул расположены не ближе чем на расстоянии 3,3 Å, внутри же молекул расстояния между атомами углерода 1,2 — 1,5 Å [272].

В большинстве молекулярных кристаллов связь между молекулами осуществляется слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Поэтому теплота сублимации многих из них порядка 10 — 20 *ккал/моль*, что примерно в 10 — 20 раз меньше энергии диссоциации изолированных молекул. Молекулярные кристаллы характеризуются малой теплотой плавления и испарения. При испарении выделяются целые молекулы. Почти все молекулярные кристаллы (за исключением O_2 и NO) в основном состоянии диамагнитны, т. е. суммарный спин их электронов равен нулю.

В этой книге мы будем интересоваться электронными и электронно-колебательными (вибронными) возбужденными состояниями кристаллов. Теория должна объяснить, как изменяются энергетические состояния молекул при образовании кристалла и каковы 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. Исследованиями Китайгородского [272] показано, что в первом приближении пространственное расположение молекул в кристалле определяется *моделью плотной упаковки*. Согласно этой модели атомам, входящим в состав молекул, сопоставляется средний межмолекулярный радиус ($\sim$1,80 Å для углерода; $\sim$1,17 Å для водорода; 1,58 Å для азота; 1,52 Å для кислорода). С помощью этих радиусов молекула моделируется объемной фигурой, поверхность которой окаймляет межмолекулярные радиусы внешних атомов. Тогда структура молекулярного кристалла определяется плотной упаковкой (выступ к впадине) таких объемных моделей молекулы.

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 грубого объяснения некоторых спектральных и оптических свойств молекулярных кристаллов. Однако, как мы увидим далее, 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 возбужденных состояниях кристалла проявляются новые взаимодействия. В частности, большую роль играют резонансные взаимодействия, энергия которых убывает только как третья степень расстояния.

Среди молекулярных кристаллов особое место занимают кристаллы, образованные ароматическими анизотропными молекулами бензола, нафталина, антрацена и др., в состав которых входит кольцо (или несколько колец) атомов углерода (рис. 57). Самые низкие электронные возбуждения ароматических молекул обусловлены квантовыми переходами π-электронов в атомах углерода их ароматических колец. На периферии этих молекул находятся атомы водорода, которые присоединены жесткими σ-связями к атомам углерода. Таким образом, π-электроны в некотором смысле являются «внутренними» электронами молекулы. Поэтому в кристалле перекрывание волновых функций π-электронов соседних молекул исключительно мало.

Рассмотрим возбужденные состояния кристалла, соответствующие внутримолекулярным возбуждениям без учета движения

молекул в кристалле. Другими словами, предположим, что молекулы жестко закреплены в своих равновесных положениях. Пусть в каждой элементарной ячейке кристалла содержится σ-молекул. Положение молекул в кристалле будем определять векторами

$$\boldsymbol{R}_{n\alpha} = \boldsymbol{n} + \boldsymbol{\rho}_\alpha, \ \alpha = 1, 2, \ldots, \sigma, \tag{44.1}$$

где вектор решетки $\boldsymbol{n}$ указывает место элементарной ячейки, а вектор $\boldsymbol{\rho}_\alpha$ — положение молекулы номера α в элементарной

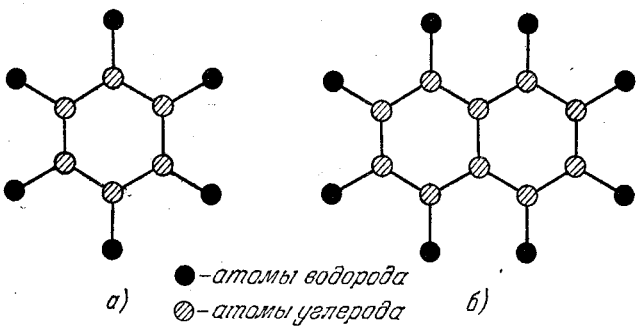


Рис. 57. Структура молекулы бензола (*а*) и нафталина (*б*).

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*.

При исследовании объемных свойств больших кристаллов, содержащих $N (\gg 1)$ элементарных ячеек, выбор граничных условий на поверхности кристалла не играет существенной роли. Для удобства в качестве граничных условий примем условия цикличности с большими периодами (см. § 4).

В координатном представлении оператор энергии кристалла с одинаковыми неподвижными молекулами можно записать в виде

$$H = \sum_n H_n + \frac{1}{2} \sum_{n,m}{}' V_{nm}, \tag{44.2}$$

где $n = \{\boldsymbol{n}, \alpha\}$, $\boldsymbol{m} = \{\boldsymbol{m}, \beta\}$; $\boldsymbol{n}$ и $\boldsymbol{m}$ — векторы решетки; знак штрих у второй суммы указывает, что в сумме нет членов с $\boldsymbol{n},\alpha = \boldsymbol{m},\beta$. Оператор (44.2) определен на пространстве функций, зависящих от внутренних переменных всех молекул кристалла; H_n — оператор энергии, характеризующий внутренние состояния молекулы, занимающей в кристалле место $\boldsymbol{n},\alpha$; V_{nm} — оператор взаимодействия молекул $\boldsymbol{n}\alpha$ и $\boldsymbol{m}\beta$. Таким образом, в отличие от теории экситонов Ванье — Мотта, исследование электронных

состояний молекулярных кристаллов сразу проводится в многоэлектронном приближении.

Точный вид оператора H_n неизвестен, поэтому приходится считать его собственные функции φ_{nf} и собственные значения ε_f параметрами теории. Часто удобно рассматривать операторы H_n как операторы молекул, учитывающих возможные деформации молекул в кристалле, обусловленные их нерезонансным взаимодействием с ближайшим окружением. В частности, операторы H_n должны отражать симметрию не свободных молекул, а местную симметрию молекул, занимающих n-е место в кристалле. В этом случае операторы V_{nm} должны учитывать только остаточную часть взаимодействия между молекулами, которую нельзя включить в операторы H_n.

Если пренебречь перекрыванием волновых функций φ_{nf} соседних молекул, то можно предположить, что удовлетворяются общие условия ортогональности

$$\langle \varphi_{nf} | \varphi_{mg} \rangle = \delta_{fg}\delta_{nm}. \tag{44.3}$$

Будем считать, что значение $f=0$ относится к основному состоянию. Квантовые переходы между основным φ_{n0} и возбужденным φ_{nf} состояниями молекулы, занимающей место n, характеризуются мультипольными моментами. Особенно существенны электрические дипольные моменты переходов, определяемые векторными матричными элементами

$$\boldsymbol{d}_{nf} = e\langle \varphi_{nf} | \boldsymbol{r} | \varphi_{n0} \rangle, \tag{44.4а}$$

направление которых в случае анизотропных молекул определяется ориентацией молекулы n в решетке. Если электрический дипольный момент перехода $\boldsymbol{d}_{nf}$ равен нулю (например, в случае переходов между состояниями одинаковой пространственной четности), то взаимодействие со светом может быть обусловлено магнитным дипольным моментом перехода с компонентами

$$m_{nf}^{(z)} = e\left\langle \varphi_{nf} \left| x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \right| \varphi_{n0} \right\rangle, \ \ldots, \tag{44.4б}$$

или электрическими квадрупольными моментами переходов с компонентами

$$Q_{nf}^{(xy)} = e\langle \varphi_{nf} | xy | \varphi_{n0} \rangle, \ \ldots \tag{44.4в}$$

или переходами более высокой мультипольности (см. [5], § 96).

Для анализа коллективных возбуждений кристалла удобно перейти к представлению вторичного квантования ([273–276]). В представлении вторичного квантования все операторы выражаются через операторы B_{nf}^{+} и B_{nf}. Операторы B_{nf}^{+} характеризуют переход молекулы n из основного в f-е возбужденное состояние; операторы B_{nf} характеризуют обратный переход.

В частности, оператор энергии (44.2) преобразуется к виду

$$H=\mathscr{E}_0+\sum_{n,f}(\Delta\epsilon_f+D_f)\,B^+_{nf}\,B_{nf}+$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{n,m,f,g}{}'\,M^{fg}_{nm}\,(B^+_{nf}+B_{nf})\,(B^+_{mg}+B_{mg}),\quad (44.5)$$

где $\mathscr{E}_0$ — энергия основного состояния кристалла; $\Delta\epsilon_f=\epsilon_f-\epsilon_0$ — энергия перехода молекулы в f-е возбужденное состояние;

$$D_f=\sum_{m\,(\neq n)}\left\{\langle\varphi^f_n\varphi^0_m\,|\,V_{nm}\,|\,\varphi^0_m\varphi^f_n\rangle-\langle\varphi^0_n\varphi^0_m\,|\,V_{nm}\,|\,\varphi^0_m\varphi^0_n\rangle\right\}\quad (44.6)$$

— изменение энергии взаимодействия всех молекул кристалла с одной из них, когда последняя переходит в f-е возбужденное состояние;

$$M^{fg}_{nm}=\langle\varphi^f_n\varphi^0_m\,|\,V_{nm}\,|\,\varphi^g_m\varphi^0_n\rangle,\quad M^{ff}_{nm}\equiv M^f_{nm}\quad (44.7)$$

— матричные элементы обмена возбуждениями между молекулами n и m.

Оператор $B^+_{nf}B_{nf}$ определяет вероятность того, что молекула n находится в f-м возбужденном состоянии. Поскольку каждая молекула может находиться только в одном возбужденном состоянии, а число молекул в кристалле σN, то операторы B_{nf} определены на пространстве функций, для которых справедливы операторные равенства

$$\sum_f B^+_{nf}B_{nf}=1,\quad \sum_{n,f}B^+_{nf}B_{nf}=\sigma N.\quad (44.8)$$

Вследствие условия ортогональности (44.3) операторы B_{nf} удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[B_{nf},\ B_{mg}]=[B_{nf},\ B^+_{mg}]=0,\ \text{если}\ n\neq m,\ \text{или}\ f\neq g.\quad (44.9а)$$

Если же они относятся к одинаковым парам индексов, то выполняются фермиевские соотношения коммутации

$$B_{nf}B^+_{nf}+B^+_{nf}B_{nf}=1,\quad B^2_{nf}=(B^+_{nf})^2=0.\quad (44.9б)$$

Таким образом, это операторы Паули (см. § 17).

Ниже мы будем рассматривать возбужденные состояния кристалла, соответствующие возбуждению только одной молекулы. В этих состояниях среднее значение оператора $B^+_{nf}B_{nf}$ равно $(\sigma N)^{-1}$ и для них с точностью до величин порядка $(\sigma N)^{-1}$ коммутационные соотношения (44.9) можно заменить простыми бозевскими

$$[B_{nf},\ B_{mg}]=\delta_{nm}\delta_{fg}.\quad (44.10)$$

Такое приближение будет использовано в этой книге.

Практически во всех молекулярных кристаллах при электронном возбуждении выполняется неравенство

$$L^{(f)}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k}) \ll \Delta\varepsilon_f + D_f, \tag{44.11}$$

где

$$L^{f}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k}) \equiv \sum_{n,\,m} M^{(f),\,m\beta}_{n\alpha} \exp\left[i\boldsymbol{k}\left(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m}\right)\right]. \tag{44.12}$$

В этом случае, как показано в [276] (гл. III, § 3), можно пользоваться *гайтлер-лондоновским приближением*, при котором оператор энергии (44.5) заменяется более простым оператором

$$H = \mathscr{E}_0 + \sum_{n,\,f} (\Delta\varepsilon_f + D_f)\, B^{+}_{nf} B_{nf} + \sum'_{\substack{n,\,m\\ f,\,g}} M^{fg}_{nm} B^{+}_{nf} B_{mg}. \tag{44.13}$$

Поскольку операторы B^{+}_{nf} и B_{nf} характеризуют состояния отдельных молекул, жестко закрепленных в узлах решетки n, то будем называть представление, в котором все операторы выражаются через операторы B^{+}_{nf} и B_{nf}, *узельным представлением*. Ниже, используя различные приближения, мы исследуем собственные значения оператора энергии кристалла, заданного в узельном представлении выражением (44.13).

44.1. Молекулярные экситоны в кристаллах с одной молекулой в элементарной ячейке. Для кристаллов с одной молекулой в элементарной ячейке индексы n и m заменяются векторами решетки $\boldsymbol{n}$ и $\boldsymbol{m}$ и оператор (44.13) преобразуется к виду

$$H = \mathscr{E}_0 + \sum_{n,\,f} (\Delta\varepsilon_f + D_f)\, B^{+}_{nf} B_{nf} + \sum'_{n,\,m} M^{fg}_{nm} B^{+}_{nf} B_{mg}. \tag{44.14}$$

Рассмотрим два дальнейших упрощения оператора (44.14).

А. Приближение одного возбужденного внутримолекулярного уровня. Рассмотрим случай, когда имеется один или несколько невырожденных внутримолекулярных возбуждений f_0, для которых выполняются неравенства

$$M^{f,\,g}_{n,\,m} \ll M^{f_0 f_0}_{n,\,m} \equiv M^{f_0}_{n,\,m}. \tag{44.15}$$

Тогда каждый из уровней f_0 можно приближенно рассматривать независимо от остальных. Матричный элемент $M^{f_0}_{nm}$ характеризует резонансный обмен возбуждением $\Delta\varepsilon_{f_0}$ между молекулами $\boldsymbol{n}$ и $\boldsymbol{m}$.

Возбуждение кристалла, соответствующее внутримолекулярному возбуждению $\Delta\varepsilon_{f_0}$, определяется гамильтонианом

$$\Delta H_f = H - \mathscr{E}_0 = \sum_{n} (\Delta\varepsilon_f + D_f)\, B^{+}_{nf} B_{nf} + \sum'_{n,\,m} M^{f}_{nm} B^{+}_{nf} B_{mf}. \tag{44.16}$$

Здесь и ниже для упрощения записи индекс 0 у буквы f опущен.

Диагонализация оператора (44.16) осуществляется переходом от бозевских операторов B_{nf}, удовлетворяющих перестановочным

соотношениям

$$[B_{nf},\ B^{+}_{mf}]=\delta_{nm},\quad [B_{nf},\ B_{mf}]=0, \tag{44.17}$$

к новым бозе-операторам $B_f(\boldsymbol{k})$ с помощью унитарного преобразования

$$B_{nf}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{k}} B_f(\boldsymbol{k})\exp(i\boldsymbol{kn}), \tag{44.18}$$

где N — число элементарных ячеек в кристалле; $\boldsymbol{k}$ — волновой вектор, принимающий N дискретных значений в первой зоне Бриллюэна. Операторы $B_f(\boldsymbol{k})$ удовлетворяют бозевским перестановочным соотношениям

$$[B_f[\boldsymbol{k}],\ B^{+}_f(\boldsymbol{k}')]=\delta_{\boldsymbol{kk}'},\quad [B_f(\boldsymbol{k}),\ B_f(\boldsymbol{k}')]=0. \tag{44.19}$$

При этом операторы $B^{+}_f(\boldsymbol{k})$ рождают состояния, характеризующиеся квантовыми числами f и волновыми векторами $\boldsymbol{k}$. Операторы $B_f(\boldsymbol{k})$ уничтожают те же состояния.

Подставив (44.18) в (44.16), находим

$$\Delta H=\sum_{f,\,\boldsymbol{k}}[\Delta\epsilon_f+D_f+L_f(\boldsymbol{k})]\,B^{+}_f(\boldsymbol{k})\,B_f(\boldsymbol{k}), \tag{44.20}$$

где

$$L_f(\boldsymbol{k})=\sum_{m(\neq n)} M^{f}_{nm}\exp[i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})]. \tag{44.21}$$

Оператор (44.20) диагонален относительно операторов $N_f(\boldsymbol{k})=B^{+}_f(\boldsymbol{k})B_f(\boldsymbol{k})$ чисел заполнения возбужденных состояний $\boldsymbol{k}$, f. Его собственными функциями будут $|\ldots, N_f(\boldsymbol{k}), \ldots\rangle$, где квантовые числа $N_f(\boldsymbol{k})=0,\ 1,\ 2,\ \ldots$ указывают число возбуждений типа $\boldsymbol{k}$, f, каждое из которых называется *молекулярным* (или *френкелевским*) *экситоном*. Напомним, что мы рассматриваем только возбужденные состояния кристалла, при которых $N_f(k)\ll N$. Экситонным состояниям соответствует энергия

$$E_f(\boldsymbol{k})=\Delta\epsilon_f+D_f+L_f(\boldsymbol{k}). \tag{44.22}$$

Итак, невырожденному возбужденному состоянию свободной молекулы в кристалле соответствует N различных возбужденных состояний, отличающихся значениями волновых векторов $\boldsymbol{k}$ из первой зоны Бриллюэна. В кристаллах больших размеров (по сравнению с постоянной решетки) они образуют квазинепрерывную полосу возбужденных состояний, состоящую из N подуровней. Каждое возбужденное состояние, относящееся к определенному значению волнового вектора $\boldsymbol{k}$, является коллективным возбужденным состоянием всего кристалла.

Обращая преобразование (44.18), получаем

$$B_f^+(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n B_{nf}^+ \exp(i\boldsymbol{kn}). \qquad (44.23)$$

Из вида этого оператора следует, что в образовании экситонного состояния все молекулы кристалла играют одинаковую роль. Возбуждение «охватывает» весь кристалл целиком.

Явная зависимость энергии экситонных состояний кристалла от волнового вектора определяется суммой (44.21). В кристаллах, с центром симметрии в области малых значений $\boldsymbol{k}$ для каждого заданного единичным вектором $\boldsymbol{s}$ направления, энергия возбуждения (44.22) квадратично зависит от абсолютного значения $\boldsymbol{k}$:

$$E(\boldsymbol{sk}) = E(\boldsymbol{s}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*(\boldsymbol{s})}, \qquad (44.24)$$

где величина $m^*(\boldsymbol{s})$ называется *эффективной массой экситона*. В общем случае и $E(\boldsymbol{s})$, и $m^*(\boldsymbol{s})$ зависят от направления единичного вектора $\boldsymbol{s}$. Поэтому при $\boldsymbol{k}=0$ функция $E(\boldsymbol{sk})$ является неаналитической функцией волнового вектора $\boldsymbol{k}$. Эффективная масса экситона $m^*(\boldsymbol{s})$ может быть как положительной, так и отрицательной. При положительной эффективной массе энергия экситона возрастает при увеличении вектора $\boldsymbol{k}$, при отрицательной — уменьшается.

Б. Учет нескольких близких молекулярных уровней. Предположим, что молекула обладает σ возбужденными уровнями f, $g=1, 2, \ldots, \sigma$, для которых матричные элементы M_{nm}^{fg} имеют абсолютную величину, близкую абсолютной величине матричных элементов M_{nm}^{f} и M_{nm}^{g}, а для всех других возбужденных молекулярных состояний l выполняются неравенства

$$M_{nm}^{fl},\quad M_{nm}^{gl} \ll M_{nm}^{f},\quad M_{nm}^{g}.$$

В этом случае оператор (44.13) можно записать в виде

$$\Delta H = \sum_n \sum_{f=1}^{\sigma} (\Delta\epsilon_f + D_f) B_{nf}^+ B_{nf} + \sum_{n,\, m\, f,}{}' \sum_{g=1}^{\sigma} M_{nm}^{fg} B_{nf}^+ B_{mg}. \qquad (44.25)$$

Диагонализация оператора (44.25) осуществляется в два этапа. Вначале проведем каноническое преобразование

$$B_{nf}^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k B_f^+(\boldsymbol{k}) \exp(i\boldsymbol{kn}). \qquad (44.26)$$

Тогда (44.25) преобразуется к виду

$$\Delta H = \sum_{k,\, g,\, f} \mathscr{L}^{fg}(\boldsymbol{k}) B_f^+(\boldsymbol{k}) B_g(\boldsymbol{k}), \qquad (44.27)$$

где

$$\mathscr{L}^{fg}(\boldsymbol{k}) \equiv (\Delta\epsilon_f + \dot{D}_f)\,\delta_{fg} + L^{fg}(\boldsymbol{k}), \tag{44.28}$$

$$L^{fg}(\boldsymbol{k}) = \sum_{m} M^{fg}_{nm} \exp\left[i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})\right]. \tag{44.28а}$$

Дальнейшая диагонализация оператора (44.27) осуществляется (см. [5], § 52) каноническим преобразованием

$$B_f(\boldsymbol{k}) = \sum_{g} u_{fg}(\boldsymbol{k})\, a_g(\boldsymbol{k}) \tag{44.29}$$

с помощью матрицы $(u_{fg}(\boldsymbol{k}))$, удовлетворяющей условиям унитарности

$$\sum_{f=1}^{\sigma} u_{fg} u^*_{fl} = \delta_{gl}, \quad \sum_{l=1}^{\sigma} u^*_{gl} u_{fl} = \delta_{gl}. \tag{44.30}$$

Новые операторы $a_f(\boldsymbol{k})$ подчиняются бозевским перестановочным соотношениям

$$[a_f(\boldsymbol{k}),\ a^+_g(\boldsymbol{k}')] = \delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}\delta_{fg}, \quad [a_f(\boldsymbol{k}),\ a_g(\boldsymbol{k}')] = 0.$$

С помощью преобразования (44.29) оператор (44.27) преобразуется к диагональному виду

$$\Delta H = \sum_{\boldsymbol{k},\, f} E_f(\boldsymbol{k})\, a^+_f(\boldsymbol{k})\, a_f(\boldsymbol{k}), \tag{44.31}$$

если $E_f(\boldsymbol{k})$ и $u_{fg}(\boldsymbol{k})$ для каждого фиксированного значения $\boldsymbol{k}$ удовлетворяют системе однородных уравнений

$$\sum_{f=1}^{\sigma} (\mathscr{L}^{gf}(\boldsymbol{k}) - E_s(\boldsymbol{k})\,\delta_{gf})\, u_{sf}(\boldsymbol{k}) = 0. \tag{44.32}$$

Условие нетривиальной разрешимости этой системы сводится к уравнению σ-й степени относительно $E(\boldsymbol{k})$:

$$\det\{\mathscr{L}^{gf}(\boldsymbol{k}) - E(\boldsymbol{k})\,\delta_{gf}\} = 0.$$

σ корней $E_s(\boldsymbol{k})$ этого уравнения определяют σ экситонных зон, некоторые из них могут полностью или частично перекрываться.

В частном случае, когда $\sigma = 2$, унитарную матрицу $u_{sf}(\boldsymbol{k})$ удобно искать в виде

$$u_{fs}(\boldsymbol{k}) = \begin{pmatrix} \cos\varphi(\boldsymbol{k}) & -\sin\varphi(\boldsymbol{k}) \\ \sin\varphi(\boldsymbol{k}) & \cos\varphi(\boldsymbol{k}) \end{pmatrix}, \tag{44.33}$$

Тогда система уравнений (44.32) принимает вид

$$(\mathscr{L}^{11}(\boldsymbol{k}) - E)\cos\varphi - L^{12}(\boldsymbol{k})\sin\varphi = 0,$$
$$L^{21}(\boldsymbol{k})\sin\varphi + (\mathscr{L}^{22}(\boldsymbol{k}) - E)\cos\varphi = 0.$$

Следовательно,

$$E_s(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{2}\left\{\mathscr{L}^{11}(\boldsymbol{k}) + \mathscr{L}^{22}(\boldsymbol{k}) - (-1)^s \sqrt{[\mathscr{L}^{11}(\boldsymbol{k}) - \mathscr{L}^{22}(\boldsymbol{k})]^2 + 4|L^{12}(\boldsymbol{k})|^2}\right\}, \tag{44.34}$$

$s = 1,2$. Каждому значению $E_s(\boldsymbol{k})$ соответствует функция $\varphi_s(\boldsymbol{k})$, определяемая равенством

$$\operatorname{tg}\varphi_s(\boldsymbol{k}) = \frac{\mathscr{L}^{11}(\boldsymbol{k}) - E_s(\boldsymbol{k})}{\mathscr{L}^{12}(\boldsymbol{k})}. \tag{44.35}$$

Из (44.34) следует, что вклад второго возбужденного внутримолекулярного уровня в экситонное состояние, соответствующее первому внутримолекулярному $\Delta\epsilon_1$ уровню (или наоборот), имеет существенное значение только при выполнении неравенства

$$(\mathscr{L}^{11}(\boldsymbol{k}) - \mathscr{L}^{22}(\boldsymbol{k}))^2 < |L^{12}(\boldsymbol{k})|^2.$$

Если выполняется обратное неравенство, то роль «смешивания» разных молекулярных состояний малосущественна и можно использовать приближение одного возбужденного уровня.

44.2. Молекулярные экситоны в кристаллах с несколькими молекулами в элементарной ячейке. Рассмотрим оператор (44.13) при условии, когда в возбуждении кристалла существенную роль играет одно из возбужденных внутримолекулярных состояний f и в элементарной ячейке кристалла имеется σ одинаковых молекул. В этом случае гамильтониан возбужденных состояний кристалла имеет вид (индекс f опущен)

$$\Delta H = \sum_n \sum_{\alpha=1}^{\sigma} (\Delta\epsilon + D) B^+_{n\alpha} B_{n\alpha} + \sum_{n,\,m}{}' \sum_{\alpha,\,\beta=1}^{\sigma} M_{n\alpha,\,m\beta} B^+_{n\alpha} B_{m\beta}. \tag{44.36}$$

Диагонализация этого оператора осуществляется также в два этапа. Вначале производим каноническое преобразование

$$B_{n\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}} B_\alpha(\boldsymbol{k}) \exp[i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{n} + \boldsymbol{\rho}_\alpha)] \tag{44.37}$$

к новым операторам $B_\alpha(\boldsymbol{k})$, удовлетворяющим перестановочным соотношениям

$$[B_\alpha(\boldsymbol{k}),\ B^+_\beta(\boldsymbol{k}')] = \delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}\delta_{\alpha\beta}.$$

Обратное к (44.37) преобразование имеет вид

$$B_\alpha(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n B_{n\alpha} \exp[-i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{n} + \boldsymbol{\rho}_\alpha)]. \tag{44.37а}$$

После преобразования оператор (44.36) принимает вид

$$\Delta H = \sum_{\boldsymbol{k}} \sum_{\alpha,\,\beta} \mathscr{L}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k}) B^+_\alpha(\boldsymbol{k}) B_\beta(\boldsymbol{k}), \tag{44.38}$$

где

$$\mathscr{L}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k}) \equiv (\Delta\epsilon + D)\,\delta_{\alpha\beta} + L_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k}), \tag{44.39}$$

$$L_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k}) = \sum_{m}{}' M_{0\alpha,\, m\beta} \exp\left[i\boldsymbol{k}\left(\boldsymbol{m} + \boldsymbol{\rho}_\beta - \boldsymbol{\rho}_\alpha\right)\right] \tag{44.40}$$

— матричные элементы *матрицы резонансного взаимодействия* молекул кристалла.

В кристаллах с центром симметрии матричные элементы $L_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k})$ являются действительными и симметричными относительно индексов α и β.

Оператор (44.38) преобразуется к диагональному виду

$$H_{\text{ex}} \equiv \Delta H = \sum_{\mu=1}^{\sigma} \sum_{\boldsymbol{k}} E_\mu(\boldsymbol{k})\, A_\mu^+(\boldsymbol{k})\, A_\mu(\boldsymbol{k}) \tag{44.41}$$

при каноническом преобразовании

$$B_\alpha(\boldsymbol{k}) = \sum_{\mu=1}^{\sigma} u_{\alpha\mu}^* A_\mu(\boldsymbol{k}), \tag{44.42}$$

если выполняются равенства

$$\sum_{\mu=1}^{\sigma} u_{\alpha\mu}^* u_{\beta\mu} = \delta_{\alpha\beta}, \quad \sum_{\alpha=1}^{\sigma} u_{\alpha\mu}^* u_{\alpha\nu} = \delta_{\mu\nu},$$
$$\sum_{\mu=1}^{\sigma} \mathscr{L}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k})\, u_{\beta\mu}(\boldsymbol{k}) = E_\mu(\boldsymbol{k})\, u_{\alpha\mu}(\boldsymbol{k}). \tag{44.43}$$

Обратное к (44.42) преобразование имеет вид

$$A_\mu(\boldsymbol{k}) = \sum_{\alpha=1}^{\sigma} u_{\alpha\mu}(\boldsymbol{k})\, B_\alpha(\boldsymbol{k}). \tag{44.44}$$

Условие разрешимости σ однородных уравнений (44.43) сводится к решению уравнения степени σ относительно $E(\boldsymbol{k})$:

$$\det\left\{\mathscr{L}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k}) - E(\boldsymbol{k})\,\delta_{\alpha\beta}\right\} = 0. \tag{44.45}$$

Вследствие эрмитовости матричных элементов $\mathscr{L}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k})$ все σ корней $E_\mu(\boldsymbol{k})$ уравнения (44.45) являются действительными функциями волнового вектора $\boldsymbol{k}$. Следовательно, каждому возбужденному состоянию молекулы в кристалле будет соответствовать σ полос квазинепрерывных возбужденных состояний. Каждая полоса имеет N подуровней, различающихся N значениями волнового вектора $\boldsymbol{k}$ в первой зоне Бриллюэна. Некоторые из этих полос могут перекрываться.

Операторы $A_\mu^+(\boldsymbol{k})$ и $A_\mu(\boldsymbol{k})$ действуют в пространстве функций от чисел заполнения $N_\mu(\boldsymbol{k})$, определяющих число экситонов в полосе μ с волновым вектором $\boldsymbol{k}$ и энергией $E_\mu(\boldsymbol{k})$. При этом

оператор $A_\mu^+(\boldsymbol{k})$, действуя на функции $|N_\mu(\boldsymbol{k})\rangle$, увеличивает число $N_\mu(\boldsymbol{k})$ на единицу, а оператор $A_\mu(\boldsymbol{k})$ уменьшает, так что

$$A_\mu^+(\boldsymbol{k})\,|N_\mu(\boldsymbol{k})\rangle = \sqrt{N_\mu(\boldsymbol{k})+1}\,|N_\mu(\boldsymbol{k})+1\rangle,$$
$$A_\mu(\boldsymbol{k})\,|N_\mu(\boldsymbol{k})\rangle = \sqrt{N_\mu(\boldsymbol{k})}\,|N_\mu(\boldsymbol{k})-1\rangle.$$

Экситону с энергией $E_\mu(\boldsymbol{k})$ и квазиимпульсом $\hbar\boldsymbol{k}$ соответствует волновая функция

$$\Psi_\mu(\boldsymbol{k}) = A_\mu^+(\boldsymbol{k})\,|0\rangle. \tag{44.46}$$

Используя преобразования (44.44) и (44.37а), можно выразить функцию (44.46) через операторы узельного представления

$$\Psi_\mu(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{n,\,\alpha}\exp\left[i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{n}+\boldsymbol{\rho}_\alpha)\right]u_{\alpha\mu}^*(k)\,B_{n\alpha}^+\,|0\rangle. \tag{44.47}$$

При этом основное состояние кристалла характеризуется функцией $|0\rangle$.

Если молекулярному возбуждению $\Delta\epsilon_f$ соответствует дипольный электрический момент перехода $\boldsymbol{d}_{n\alpha}$ ($|\boldsymbol{d}_{n\alpha}| = d_f$) молекулы $n\alpha$, то в узельном представлении он описывается оператором

$$\boldsymbol{d}_{n\alpha}B_{n\alpha}^+ + \boldsymbol{d}_{n\alpha}^*B_{n\alpha}.$$

Поэтому оператор удельного электрического дипольного момента перехода в кристалле, соответствующего молекулярному возбуждению $\Delta\epsilon_f$, будет равен

$$\hat{\boldsymbol{P}} = \frac{1}{V}\sum_{n\alpha}(\boldsymbol{d}_{n\alpha}B_{n\alpha}^+ + \boldsymbol{d}_{n\alpha}^*B_{n\alpha}). \tag{44.48}$$

Дипольный электрический момент перехода кристалла из основного $|0\rangle$ в возбужденное состояние (44.47) определяется выражением

$$\boldsymbol{P}_\mu(\boldsymbol{k}) \equiv \langle\Psi_\mu(\boldsymbol{k})\,|\,\hat{\boldsymbol{P}}\,|\,0\rangle = \frac{1}{V}F(\boldsymbol{k})\sum_{\alpha=1}^{\sigma}e^{-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{\rho}_\alpha}u_{\alpha\mu}(\boldsymbol{k})\,\boldsymbol{d}_{n\alpha}, \tag{44.49}$$

где

$$F(\boldsymbol{k}) \equiv \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{n}\exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{n}), \quad F(0) = \sqrt{N}. \tag{44.50}$$

При $N\to\infty$ эта функция имеет простой вид

$$F(\boldsymbol{k}) = \sqrt{N}\,\delta_{0,\,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{g}}, \qquad N\to\infty,$$

где $\boldsymbol{g}$ — вектор обратной решетки.

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. В частности, в кристалле антрацена вектор решетки определяется выражением

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

$i=1, 2, 3$; $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ — три базисных вектора примитивной ячейки, из которых $\boldsymbol{b}$ совпадает с моноклинной осью кристалла; $\boldsymbol{ab}=\boldsymbol{bc}=0$, $\boldsymbol{ac}=\cos 125°$. Центры масс молекул в кристалле определяются векторами

$$\boldsymbol{n}+\boldsymbol{\rho}_\alpha, \quad \alpha=1, 2, \tag{44.51}$$

где

$$\boldsymbol{\rho}_\alpha=\begin{cases} 0 & \text{при} \quad \alpha=1, \\ \frac{1}{2}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}) & \text{при} \quad \alpha=2. \end{cases}$$

В кристаллах этого типа матричные элементы (44.39) образуют квадратную матрицу второго порядка

$$\begin{pmatrix} \Delta\epsilon+D+L_{11}(\boldsymbol{k}), & L_{12}(\boldsymbol{k}) \\ L_{21}(\boldsymbol{k}), & \Delta\epsilon+D+L_{22}(\boldsymbol{k}) \end{pmatrix}. \tag{44.52}$$

Для направлений волнового вектора, перпендикулярных или параллельных плоскости симметрии кристалла, имеется равенство [276]

$$L_{11}(\boldsymbol{k})=L_{22}(\boldsymbol{k}).$$

В этом случае диагонализация матрицы (44.52) осуществляется матрицей преобразования $u_{\alpha\mu}(\boldsymbol{k})$, не зависящей от вектора $\boldsymbol{k}$,

$$u_{\alpha\mu}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}. \tag{44.53}$$

При этом молекулярному возбуждению $\Delta\epsilon_f$ в кристалле соответствуют две полосы возбужденных состояний:

$$\begin{aligned} E_1(\boldsymbol{k})&=\Delta\epsilon+D+L_{11}(\boldsymbol{k})+L_{12}(\boldsymbol{k}), \\ E_2(\boldsymbol{k})&=\Delta\epsilon+D+L_{11}(\boldsymbol{k})-L_{12}(\boldsymbol{k}). \end{aligned} \tag{44.54}$$

При $\boldsymbol{k}\approx 0$ согласно (44.49) этим полосам возбужденных состояний соответствуют удельные дипольные моменты переходов в кристалле

$$\boldsymbol{P}_1=\frac{\boldsymbol{d}_{n1}+\boldsymbol{d}_{n2}}{v\sqrt{2N}}, \quad \boldsymbol{P}_2=\frac{\boldsymbol{d}_{n1}-\boldsymbol{d}_{n2}}{v\sqrt{2N}}, \tag{44.55}$$

где v — объем элементарной ячейки кристалла. Следовательно, возбуждения, соответствующие разным полосам экситонных состояний, хотя и относятся к одному энергетическому невы-

рожденному состоянию в свободной молекуле, имеют не только разную энергию, но и разную поляризацию, так как векторы $\boldsymbol{P}_1$ и $\boldsymbol{P}_2$ взаимно перпендикулярны. Поляризация отражает свойства симметрии кристалла и подчеркивает коллективный характер экситонных состояний, обусловленный взаимодействием между молекулами.

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 [277—281], и обычно его называют (см. [282—289]) «*Давыдовское расщепление*», чтобы отличить это расщепление от исследованного Бете [290] расщепления вырожденных энергетических уровней атомов и молекул в кристаллах под действием внутренних электрических полей кристалла, снимающих вырождение, которое обычно называют «*Бетовское расщепление*».

Если в элементарной ячейке кристалла содержится σ одинаковых молекул, то энергия возбуждения кристалла распадается на σ полос возбужденных состояний. Расстояние между расщепленными полосами пропорционально силе осциллятора внутримолекулярного перехода и зависит от геометрии расположения молекул в кристалле.

Прямое доказательство расщепления невырожденных молекулярных термов при образовании кристалла было получено в работе Броуде и Оноприенко [289]. Исследуя спектры поглощения света твердыми растворами бензола в дейтеробензоле, они обнаружили постепенное развитие резонансного расщепления при возрастании концентрации молекул бензола. При очень малых концентрациях молекулы бензола находятся на большом расстоянии друг от друга, поэтому резонансное взаимодействие отсутствует и полоса поглощения соответствует электронному возбуждению отдельных молекул бензола. При повышении концентрации до 10—15% резонансное взаимодействие становится заметным и полоса поглощения расщепляется на две полосы с разностью частот порядка 3—4 $см^{-1}$. При концентрации около 50% расстояние между полосами достигает 20 $см^{-1}$. Расщепление полос поглощения увеличивается с ростом концентрации почти линейно, достигая 40 $см^{-1}$ при 100% концентрации молекул бензола.

Эффект «*Давыдовского расщепления*» является наиболее прямым доказательством наличия коллективных электронных возбуждений, распределенных по значительной области кристалла. Исследование этого эффекта дает возможность, с одной стороны, изучать возбужденные состояния молекул (симметрию их волновых функций, силы осцилляторов квантовых переходов, внутримолекулярные колебания) и, с другой стороны, является дополни-

тельным методом изучения структуры кристаллов и ее изменений при переходе к другим кристаллическим модификациям, или при механических деформациях.

Это явление позволяет понять причины плеохроизма кристаллов, некоторые особенности люминесценции кристаллов и механизм миграции энергии в молекулярных кристаллах и сложных молекулах.

44.3. Энергетические зоны молекулярных экситонов. В предыдущих разделах этого параграфа было показано (см. (44.54) и др.), что вычисление энергетических зон молекулярных кристаллов сводится к вычислению матричных элементов матрицы резонансного взаимодействия между молекулами $L^f_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k})$, определяемых суммами (44.40). В эти суммы входят матричные элементы M^f_{nm} резонансного обмена возбуждением (44.7) между молекулами n и m. Обычно при вычислении таких матричных элементов оператор энергии взаимодействия V_{nm} двух молекул, характеризующий кулоновское взаимодействие (без запаздывания) 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 взаимодействию. Если дипольный электрический момент перехода (44.4а) отличен от нуля, то при вычислении (44.40) можно учесть только диполь-дипольное взаимодействие, которое характеризуется выражением

$$M_{0\alpha,\, n\beta} = \frac{1}{r^3_{n,\,\alpha\beta}} [(\boldsymbol{d}_\alpha \boldsymbol{d}_\beta) r^2_{n,\,\alpha\beta} - 3 (\boldsymbol{d}_\alpha \boldsymbol{r}_{n,\,\alpha\beta}) (\boldsymbol{d}_\beta \boldsymbol{r}_{n,\,\alpha\beta})], \quad (44.56)$$

где

$$\boldsymbol{r}_{n,\,\alpha\beta} \equiv \boldsymbol{n} + \boldsymbol{\rho}_\beta - \boldsymbol{\rho}_\alpha$$

— радиус-вектор, проведенный от молекулы 0α к молекуле $\boldsymbol{n}\beta$.

Если все молекулы элементарной ячейки кристалла одинаковы, то величина $\boldsymbol{d}^2_\alpha$ 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:

$$\boldsymbol{d}^2_\alpha = e^2\hbar F/2m\omega. \quad (44.57)$$

Из (44.56) следует, что матричные элементы $M_{0\alpha,\, n\beta}$ действительны, симметричны и в дипольном приближении пропорциональны силе осциллятора молекулярного перехода и геометрическому фактору, зависящему от расстояния между молекулами и их взаимной ориентации.

Матричные элементы (44.56) определяют с помощью сумм (44.40) зависимости энергии экситонов от волнового вектора при

учете только одного f-го возбужденного молекулярного уровня, которому соответствует дипольный момент перехода (44.57). На энергию экситонов оказывают влияние и другие возбужденные состояния. Эффективный учет этого влияния, как показали Давыдов и Мясников [291], сводится к уменьшению оператора диполь-дипольного взаимодействия между молекулами на величину диэлектрической проницаемости кристалла $\varepsilon_0(\omega)$ в области частоты ω учитываемого f-го перехода, обусловленную всеми другими электронными состояниями молекулы. Формально грубый учет этого эффекта можно провести заменой (44.57) выражением

$$\boldsymbol{d}_\alpha^2 = \frac{e^2\hbar F}{2m\omega\varepsilon_0(\omega)}. \qquad (44.57а)$$

В кристаллах с одной молекулой в элементарной ячейке $\boldsymbol{r}_{n,\,\alpha\beta} = \boldsymbol{n}$, $\boldsymbol{d}_\alpha = \boldsymbol{d}$ и матричный элемент (44.56) имеет простой вид

$$M_{0n} = \boldsymbol{d}^2 |\boldsymbol{n}|^{-3}(1 - 3\cos^2\varphi), \qquad (44.58)$$

где φ — угол между векторами $\boldsymbol{d}$ и $\boldsymbol{n}$. При этом матрица резонансного взаимодействия $L_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k})$ сводится к одному элементу

$$L(\boldsymbol{k}) = 2\sum_{n\neq 0} M_{0n}\cos(\boldsymbol{kn}). \qquad (44.59)$$

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_{nm} в ряд по обратным степеням расстояния между центрами молекул и учете только первого неисчезающего члена этого ряда. Следует, однако, иметь в виду, что в действительности параметром малости в этом разложении является не отношение размеров молекул к их взаимному расстоянию, а отношение длины дипольного момента $\frac{1}{e}\boldsymbol{d}_\alpha$ к межмолекулярному расстоянию R. В табл. 16 приведены соответствующие величины для некоторых переходов в молекулах ароматических соединений.

Таблица 16

Некоторые характеристики внутримолекулярных переходов

Молекула	Частота перехода, $см^{-1}$	Сила осциллятора	$10^8 \cdot R$, $см$	$\frac{10^8 \cdot d_\alpha}{e}$, $см$	$\frac{d_\alpha}{eR}$
Антрацен	40 000	2,3	9	1,3	0,14
Антрацен	26 000	0,3	9	1,0	0,11
Нафталин	32 000	0,001	7	0,03	0,004

Малость отношения $\frac{d_\alpha}{eR}$ даже для соседних молекул характерна для кристаллов, состоящих из ароматических молекул, в которых за первые возбужденные состояния ответственны π-электроны углеродного каркаса молекулы.

В бесконечном одномерном кристалле с одной молекулой в элементарной ячейке сумма (44.59) имеет значение

$$L(\boldsymbol{k}) = A \sum_{n=1}^{\infty} n^{-3} \cos(n\boldsymbol{k}\boldsymbol{a}) \approx A \cos(\boldsymbol{k}\boldsymbol{a}), \qquad (44.60)$$

где

$$A = \frac{e^2\hbar F}{ma^3\omega}(1 - 3\cos^2\varphi).$$

Следовательно, энергия экситонной зоны согласно (44.22) принимает вид

$$E(\boldsymbol{k}) = \Delta\epsilon + D + A\cos(\boldsymbol{k}\boldsymbol{a}).$$

При значениях $ka \ll 1$ можно написать

$$E(\boldsymbol{k}) = \Delta\epsilon + D + \hbar^2\boldsymbol{k}^2/2m^*,$$

где эффективная масса экситона

$$m^* = -\hbar^2/Aa^2 = -\frac{m\hbar a\omega}{e^2F(1 - 3\cos^2\varphi)}$$

положительна при $\varphi < 54°44'$ и отрицательна при $\varphi > 54°44'$.

Первые теоретические вычисления энергетических уровней экситонов в сложных трехмерных анизотропных молекулярных кристаллах были выполнены в работах [292 — 295] для значений $\boldsymbol{k} = 0$. Вычисления велись численно путем суммирования резонансных взаимодействий некоторой молекулы кристалла со всеми молекулами, лежащими в сферах все возрастающего радиуса. При этом обычно ограничивались учетом ближайших молекул или молекул, находящихся внутри сферы радиуса 20 — 30 Å.

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. 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 $\boldsymbol{k}$ вклад, вносимый в суммы (44.40) молекулами, находящимися на значительном удалении, оказывается весьма большим. При $\boldsymbol{k} = 0$ и

конечных значениях R этот вклад оказывается весьма малым (в простых кубических кристаллах он равен нулю). В связи с этим в кристаллах бесконечных размеров функции $L_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k})$ являются неаналитическими функциями $\boldsymbol{k}$ при $\boldsymbol{k}=0$.

Появление неаналитических слагаемых в $L_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k})$ связано с математической идеализацией задачи, сводящейся к распространению суммы (44.40) на бесконечное число удаленных молекул. Каждое слагаемое в (44.40) 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 (44.40) для конечного, но достаточно большого числа молекул в простых кубических решетках, содержащих по одной молекуле в элементарной ячейке, были проведены Коэном и Кэффером [296]. Они показали, что при учете взаимодействия молекулы со всеми находящимися в сфере радиуса R молекулами простого кубического кристалла с постоянной решетки, равной a при $ka \ll 1$, суммы $L(\boldsymbol{k})$ определяются выражением

$$L_{(R)}(\boldsymbol{k}) = \frac{4\pi d^2}{a^3}\left[\frac{(s\boldsymbol{k})^2}{\boldsymbol{k}^2} - \frac{1}{3}\right]\left(1 - \frac{3j_1(kR)}{kR}\right), \qquad (44.61)$$

где $s=\boldsymbol{d}/|\boldsymbol{d}|$; $j_1(x)$ — 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 любых значениях R

$$\lim L_R(\boldsymbol{k}) = 0 \quad \text{при} \quad k \to 0. \qquad (44.62)$$

С другой стороны, при $x \gg 1$ функция $j(x) = -\frac{\cos x}{x}$, поэтому при малых, но не равных нулю значениях $\boldsymbol{k}$ в кристаллах бесконечных размеров

$$L_\infty(\boldsymbol{k}) = \frac{4\pi d^2}{a^3}\left[\frac{(s\boldsymbol{k})^2}{\boldsymbol{k}^2} - \frac{1}{3}\right]. \qquad (44.63)$$

Функция (44.63) является неаналитической функцией в окрестности $\boldsymbol{k}=0$. При приближении $\boldsymbol{k}$ к нулевому значению $L_\infty(\boldsymbol{k})$ равно $^8/_3\pi\boldsymbol{d}^2a^{-3}$, если $\boldsymbol{k} \parallel \boldsymbol{s}$, и равно $-{}^4/_3\pi\boldsymbol{d}^2a^{-3}$, если $\boldsymbol{k} \perp \boldsymbol{s}$.

Энергия экситонов в кристаллах с одной молекулой в элементарной ячейке определяется формулой (44.22). Следовательно, в случае кубических кристаллов энергия длинноволновых экситонов определяется выражением

$$E_R(\boldsymbol{k}) = \frac{4\pi d^2}{a^3}\left[\frac{(s\boldsymbol{k})^2}{\boldsymbol{k}^2} - \frac{1}{3}\right]\left(1 - \frac{3j_1(kR)}{kR}\right) + \Delta\epsilon + D. \qquad (44.64)$$

Согласно этому выражению в оптически изотропных кубических кристаллах возможны два типа длинноволновых экситонов для любого направления волнового вектора $\boldsymbol{k}$: поперечные экситоны, у которых $\boldsymbol{d} \perp \boldsymbol{k}$, и продольные экситоны, у которых $\boldsymbol{d} \parallel \boldsymbol{k}$. При этом согласно (44.63) в кристаллах бесконечных размеров энергии этих экситонов, соответственно, равны при $ka \ll 1$

$$E_{\infty}^{\perp} = \Delta\epsilon + D - \frac{4\pi d^2}{3a^3}, \quad E_{\infty}^{\parallel} = \Delta\epsilon + D + \frac{8\pi d^2}{3a^3}. \qquad (44.65)$$

При конечных значениях R в точке $\boldsymbol{k}=0$ энергии обоих типов экситонов одинаковы и равны $\Delta\epsilon + D$ (рис. 58). При возрастании $\boldsymbol{k}$ энергии поперечных и продольных экситонов приближаются (тем быстрее, чем больше R) к соответствующим значениям (44.65).

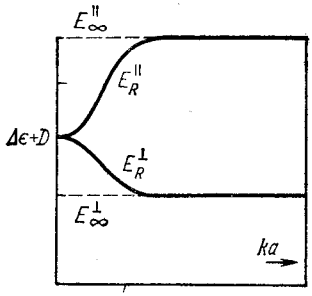


Рис. 58. Энергии продольных и поперечных длинноволновых экситонов в кубических кристаллах конечных и бесконечных размеров.

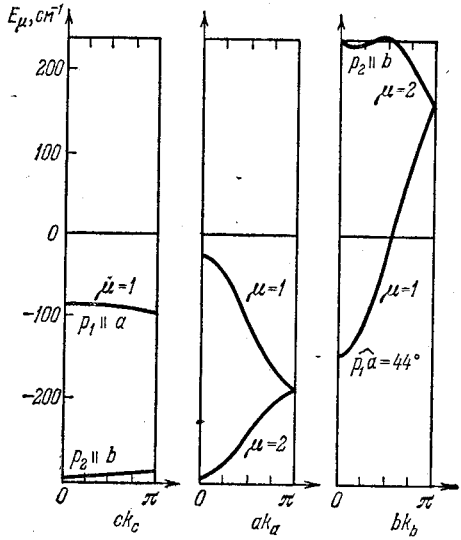


Рис. 59. Энергии первых двух экситонных зон (смещение на величину $\Delta\epsilon + D$) в кристалле антрацена.

Вычисление энергии экситонов для трех направлений волновых векторов в моноклинном кристалле антрацена, соответствующих первому электронному возбуждению молекулы ($\omega \sim 27\,570\ см^{-1}$), было проведено Давыдовым и Шекой [297].

Полученные в [297] значения энергий (44.54) двух экситонных полос $E_\mu(k)$ для трех направлений волнового вектора $\boldsymbol{k}$ изображены на рис. 59. На этом же рисунке указаны направления дипольных электрических моментов $\boldsymbol{p}_\mu$ квантовых переходов в соответствующие состояния в области $\boldsymbol{k} \approx 0$. Экситонная полоса с индексом $\mu=2$ относится к дипольному моменту перехода, направленному вдоль моноклинной оси в кристалле. Энер-

гию экситонов, соответствующую этой зоне в области малых $\boldsymbol{k}$, можно аппроксимировать приближенной формулой

$$E_2(\boldsymbol{k}) = E_0 + A\cos^2\varphi + M_a\cos(\boldsymbol{ka}) + M_b\cos(\boldsymbol{kb}) + M_c\cos(\boldsymbol{kc}), \tag{44.66}$$

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

Поскольку направление электрического момента перехода в анизотропном кристалле определяется симметрией кристалла, то поперечные и продольные экситоны соответствуют только некоторым направлениям волнового вектора. В частности, экситоны энергетической зоны (44.66) поперечны, если волновой вектор перпендикулярен моноклинной оси $\boldsymbol{b}$, и продольны, если он параллелен этой оси. При этом поперечные экситоны имеют положительную эффективную массу, а продольные — отрицательную.

44.4. Экситоны в кристаллах инертных газов. Инертные газы (неон, аргон, криптон, ксенон) кристаллизуются при низких температурах и образуют гранецентрированную кубическую решетку. Каждая ячейка Вигнера — Зейтца содержит один атом. Между атомами действуют слабые ван-дер-ваальсовы силы. Следовательно, по типу связи кристаллы инертных газов относятся к молекулярным кристаллам.

Эти кристаллы являются диэлектриками с широкой щелью (10 — 20 *эв*) между валентной зоной и зоной проводимости. Экспериментальное изучение оптических спектров твердых газов долгое время тормозилось сложными условиями спектроскопии вакуумного ультрафиолета при низких температурах. Лишь в недавнее время начались активные исследования спектров поглощения [298 — 300] и спектров люминесценции [301 — 304] кристаллов инертных газов.

Инертные газы послужили Френкелю [305, 306] первой моделью для построения теории бестоковых коллективных возбуждений в твердых телах (теория экситонов). Однако оказалось, что первоначальные идеи Френкеля применимы к кристаллам инертных газов с очень большими оговорками. В молекулярных кристаллах ароматических соединений первые электронные возбуждения (3 — 4 *эв*) соответствуют квантовым переходам сравнительно хорошо изолированных π-электронов молекул. В атомах же инертных газов первые электронные возбуждения (8,44 *эв* — в ксеноне, 10,03 *эв* — в криптоне, 11,61 *эв* — в аргоне и 17,7 *эв* в неоне) соответствуют квантовым переходам самых внешних электронов. При этих возбуждениях электроны переходят, соответственно, в $6p$-, $5p$-, $4p$- и $3p$-атомные состояния со средним радиусом, значительно превышающим радиус основного состояния атома. В связи с этим межатомное перекрывание возбужденных состояний в кристалле весьма велико. Приближение Гайтлер —

Лондона мало оправдано даже для нижайших возбужденных состояний. Необходимо вводить большие поправки на неортогональность состояний [307]. Кроме того, становится существенным смешивание делокализованных состояний зарядового переноса и первого нейтрального возбужденного состояния [308].

Экспериментальные исследования показали, что только нижним электронным возбужденным состояниям кристалла можно сопоставить электронные возбуждения атома. Энергия возбуждения в кристалле смещена по отношению к энергии возбуждения атома в ксеноне к меньшим значениям на 0,06 *эв*, в криптоне, аргоне и неоне к большим значениям, соответственно на 0,14, 0,5 и 1,1 *эв*. Первые полосы возбуждений в ксеноне, криптоне и аргоне дублетны вследствие спин-орбитального расщепления. Величина расщепления $E_{3/2}-E_{1/2}$, соответственно, равна 1,08; 0,64 и 0,40 *эв*. В неоне первая полоса обладает сравнительно большой шириной 0,5 *эв*. В коротковолновой области спектра за каждой из компонент дублета обнаруживаются группы полос, которым нельзя непосредственно сопоставить возбужденные состояния атома. Они приближенно описываются водородоподобными сериями в соответствии с теорией экситонов Ванье—Мотта

$$E_n = E_g - G/n^2, \tag{44.67}$$

где $G=\mu R/\varepsilon_0^2$, $R=13{,}6$ *эв* — постоянная Ридберга, $\mu=\frac{m_e m_h}{m_e+m_h}$ — приведенная масса электрона и дырки, ε_0 — диэлектрическая проницаемость (она близка к двум для Xe, Kr и Ar), E_g — энергия щели. В кристалле ксенона $E_g=9{,}28$ *эв* и состояниям с квантовыми числами $n=1, 2, 3$ соответствуют энергии 8,38; 9,03; 9,23 *эв*. Радиусы этих состояний определяются выражением $r_n=6{,}2n^2$. Приведенная масса электрона и дырки $\mu=0{,}36m$. Полный момент количества движения равен 3/2. В кристаллах криптона, аргона и неона энергии щели, соответственно, равны 11,6; 14,2 и 21,9 *эв*. В кристаллах аргона и неона значение параметра G в формуле (44.67) равно 2,4 и 5,24 *эв*.

Ресслер [309] провел численные расчеты экситонных состояний в кристаллах инертных атомов. Результаты расчетов сравнительно хорошо согласуются с экспериментальными данными о первых экситонных сериях. Однако многие наблюдаемые в спектрах дискретные полосы еще не нашли удовлетворительного теоретического объяснения.

Радиационное время жизни возбужденных состояний в кристаллах инертных атомов составляет примерно 10^{-9} *сек*. Вследствие сильного взаимодействия электронных возбуждений с колебаниями решетки кристалла экситонные возбуждения быстро ($\sim 10^{-13}$ *сек*) локализуются, образуя центры возбуждения квазиатомного и квазимолекулярного типа. При этом в кристалле вокруг центров

возбуждения образуются микрополости. Образование микрополостей связано с «разбуханием» электронной оболочки возбужденного атома. В связи с этим возникает дополнительное отталкивание соседних атомов, обусловленное обменными силами, связанными с перекрыванием электронных оболочек.

Образование центров возбуждения квазиатомного типа проявляется в спектрах люминесценции кристаллов аргона и неона в виде отдельных узких линий с частотами, удивительно хорошо совпадающими (с точностью до десятка $см^{-1}$) с частотами излучения соответствующих газов.

В кристаллах более тяжелых инертных атомов (ксенона и криптона) при локализации экситонов образуются сложные квазимолекулярные комплексы (эксимеры). Люминесценция из таких состояний проявляется в виде широких бесструктурных максимумов.

§ 45. Взаимодействие экситонов с фотонами. Поляритоны

В предыдущих параграфах при исследовании спектра электронных элементарных возбуждений кристалла (экситонов) принималось во внимание только кулоновское взаимодействие между зарядами. Полное взаимодействие между зарядами включает также взаимодействие с поперечным электромагнитным полем, обмен квантами которого (фотонами) между заряженными частицами полностью определяет их запаздывающее взаимодействие.

Предположим, что поперечное электромагнитное поле заключено в объеме кристалла и удовлетворяет тем же циклическим граничным условиям, что и экситоны. Предположим далее, что экситоны не взаимодействуют с колебаниями решетки — фононами. Оба предположения являются весьма существенными. Только при их выполнении, как мы увидим ниже, взаимодействие экситонов с волновым вектором $\boldsymbol{k}$ происходит с фотоном, имеющим тот же волновой вектор $\boldsymbol{k}$ и ту же поляризацию, что и экситон. В этом случае в системе взаимодействующих экситонов и фотонов возникают новые элементарные возбуждения (стационарные состояния с тем же волновым вектором $\boldsymbol{k}$), которые называют *поляритонами* или *светоэкситонами*.

Если кристалл занимает ограниченную область пространства, а поле, как обычно, находится в неограниченном объеме, то экситон с волновым вектором $\boldsymbol{k}$ взаимодействует с бесконечным числом степеней свободы поперечного электромагнитного поля. Поэтому энергия экситонов распределяется по бесконечному числу степеней свободы поля, что приводит к радиационному затуханию экситонных состояний, если они первоначально возникли в кристалле. Учет взаимодействия экситонов с колебаниями решетки приводит к дополнительному их затуханию (релаксации). Роль

процессов релаксации в реальном поглощении света кристаллом будет обсуждена в других параграфах этой книги.

Как было показано в § 44, оператор, характеризующий дипольные экситонные состояния кристалла с одной молекулой в элементарной ячейке в представлении чисел заполнения экситонов $N_f(\boldsymbol{k})$, имеет вид

$$H_{\text{ex}} = \sum_{k,f} E_f(\boldsymbol{k})\, B^+_{kf} B_{kf}, \tag{45.1}$$

где B^+_{kf} и B_{kf} — бозевские операторы рождения и уничтожения экситонов, соответствующих внутримолекулярному возбуждению $\Delta\epsilon_f = \hbar\omega_f$, квазиимпульсу $\hbar\boldsymbol{k}$ и электрическому дипольному моменту квантового перехода (из основного состояния) $\boldsymbol{d}$*). Суммирование в равенстве (45.1) выполняется по всем значениям $\boldsymbol{k}$, лежащим в первой зоне Бриллюэна $\boldsymbol{k}$-пространства.

В представлении чисел заполнения фотонов оператор энергии поперечного электромагнитного поля (без нулевой энергии поля) можно записать в виде (см. [5], § 80)

$$H_\gamma = \sum_{k,\alpha}^{\infty} \hbar c\,|\boldsymbol{k}|\, a^+_{k\alpha} a_{k\alpha}, \qquad \alpha = 1,\ 2, \tag{45.2}$$

где $c\,|\boldsymbol{k}| = \omega(\boldsymbol{k})$ — частота фотона (c — скорость света); $a^+_{k\alpha}$ и $a_{k\alpha}$ — бозевские операторы рождения и уничтожения фотонов с энергией $\hbar\omega(\boldsymbol{k})$, импульсом $\hbar\boldsymbol{k}$ и единичными векторами поляризации $\boldsymbol{e}_{k\alpha}$ такими, что $(\boldsymbol{e}_{k1}\cdot\boldsymbol{e}_{k2}) = 0$, $(\boldsymbol{k}\boldsymbol{e}_{k\alpha}) = 0$ при $\alpha = 1,2$. Суммирование в (45.2) проводится по всему $\boldsymbol{k}$-пространству.

Оператор векторного потенциала $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$ электромагнитного поля, нормированного для каждой волны с волновым вектором $\boldsymbol{k}$ на один фотон энергии $\hbar\omega(\boldsymbol{k})$ в объеме V кристалла (при кулоновской калибровке $\operatorname{div}\boldsymbol{A} = 0$), выражается через операторы $a_{k\alpha}$ с помощью формулы

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}) = \sum_{k,\alpha}^{\infty} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{V\,|\boldsymbol{k}|}}\, \boldsymbol{e}_{k\alpha}\gamma_{k\alpha} \exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}), \tag{45.3}$$

$$\gamma_{k\alpha} = \gamma^+_{-k,\alpha} \equiv a_{k\alpha} + a^+_{-k,\alpha}, \qquad \alpha = 1,2. \tag{45.4}$$

В координатном представлении оператор взаимодействия электромагнитного поля с молекулами кристалла в дипольном приближении, т. е. когда пренебрегают разностью фаз волны в пределах одной элементарной ячейки, определяется выражением

$$H_{\text{ex},\gamma} = -\frac{e}{mc}\sum_n \boldsymbol{A}(\boldsymbol{n})\,\hat{\boldsymbol{p}}_n + \frac{e^2 S}{2mc^2}\sum_n \boldsymbol{A}^2(\boldsymbol{n}), \tag{45.5}$$

*) Обобщение на случай кристаллов с несколькими молекулами в элементарной ячейке не представляет труда.

где $\hat{\boldsymbol{p}}_{\boldsymbol{n}}$ — суммарный оператор импульса всех S оптически активных электронов нейтральной молекулы, находящейся в узле $\boldsymbol{n}$ кристаллической решетки; e и m — заряд и масса электрона.

Если B^{+}_{nf} — введенный в § 44 оператор перехода $\boldsymbol{n}$-й молекулы из основного $|0\rangle$ в возбужденное $|f\rangle$ состояние, то в представлении вторичного квантования оператор $\hat{\boldsymbol{p}}_{\boldsymbol{n}}$ преобразуется к виду

$$\hat{\boldsymbol{p}}_{\boldsymbol{n}} \to \sum_{f(\neq 0)} (\langle f|\hat{\boldsymbol{p}}_{\boldsymbol{n}}|0\rangle B^{+}_{nf} + \langle 0|\hat{\boldsymbol{p}}_{\boldsymbol{n}}|f\rangle B_{nf}). \tag{45.6}$$

Пусть $H_{\boldsymbol{n}}$ — гамильтониан S оптически активных электронов молекулы $\boldsymbol{n}$, а $\hat{\boldsymbol{d}}_{\boldsymbol{n}}$ — оператор их суммарного дипольного электрического момента. Тогда имеют место перестановочные соотношения

$$[\hat{\boldsymbol{d}}_{\boldsymbol{n}},\ H_{\boldsymbol{n}}] = \frac{ie\hbar}{m}\hat{\boldsymbol{p}}_{\boldsymbol{n}}, \quad [\hat{\boldsymbol{d}}^{x}_{\boldsymbol{n}},\ \hat{\boldsymbol{p}}^{y}_{\boldsymbol{n}}] = ieS\hbar\delta_{xy}.$$

Используя эти перестановочные соотношения, находим

$$\langle f|\hat{\boldsymbol{p}}_{\boldsymbol{n}}|0\rangle = \frac{im\omega_f}{e}\boldsymbol{d}_f, \tag{45.7}$$

$$\sum_{f(\neq 0)} \omega_f d^x_f d^y_f = \frac{e^2\hbar}{2m} S\delta_{xy}, \qquad \boldsymbol{d}_f \equiv e\langle f|\boldsymbol{r}|0\rangle. \tag{45.8}$$

Равенство (45.8) выражает правило сумм *сил осцилляторов* F^x_f переходов в молекуле

$$F^x_f = 2m(d^x)^2\omega_f/e^2\hbar, \quad \sum_f F^x_f = S. \tag{45.9}$$

Подставив значения (45.6) и (45.7) в оператор (45.5), находим оператор взаимодействия экситонов и фотонов в дипольном приближении

$$H_{\text{ex.}\gamma} = -\frac{i}{c}\sum_{nf}\omega_f(\boldsymbol{A}(\boldsymbol{n})\boldsymbol{d}_f)(B^{+}_{nf} - B_{nf}) + \frac{e^2S}{2mc^2}\sum_{\boldsymbol{n}}\boldsymbol{A}^2(\boldsymbol{n}). \tag{45.10}$$

Подставив в это выражение значение (45.3) и переходя к операторам экситонов B_{kf} с помощью канонического преобразования

$$B_{nf} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{k} B_{kf}\exp(i\boldsymbol{kn}),$$

получим окончательное выражение для оператора экситон-фотонного взаимодействия (без учета процессов переброса) в представлении чисел заполнения экситонов и фотонов

$$H_{\text{ex.}\gamma} = \sum_{\boldsymbol{k},\alpha}\frac{\hbar\Omega_p^2 S}{4c|\boldsymbol{k}|}\gamma^{+}_{k\alpha}\gamma_{k\alpha} + \sum_{\boldsymbol{k},\alpha,f} D(\boldsymbol{k},\alpha,f)(B^{+}_{kf} - B_{-k,f})\gamma_{k\alpha}, \tag{45.11}$$

где

$$D(\boldsymbol{k},\ \alpha,\ f) = -i\omega_f\,(\boldsymbol{e}_{k\alpha}\boldsymbol{d}_f)\,\sqrt{\frac{2\pi\hbar}{vc\,|\,\boldsymbol{k}\,|}}, \tag{45.12}$$

$$\Omega_p^2 \equiv 4\pi e^2/mv = \Omega_0^2/S \tag{45.12a}$$

— квадрат плазменной частоты, v — объем элементарной ячейки.

Из выражения (45.11) следует, что экситоны $(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{d}_f)$ взаимодействуют с фотонами $\boldsymbol{Q},\ \boldsymbol{e}_{k\alpha}$ только при условии $\boldsymbol{Q} = \pm\boldsymbol{k}$ и $(\boldsymbol{d}_f\boldsymbol{e}_{k\alpha}) \neq 0$. Продольные экситоны, т. е. экситоны с направлением волнового вектора $\boldsymbol{k}$, параллельным $\boldsymbol{d}_f$, не взаимодействуют с поперечным электромагнитным полем. С учетом (45.1), (45.2) и (45.11) гамильтониан системы взаимодействующих экситонов и фотонов можно написать в виде

$$H = \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{k}} H_{\boldsymbol{k}}, \tag{45.13}$$

где

$$H_{\boldsymbol{k}} = \sum_{\boldsymbol{i}} E_f(\boldsymbol{k})\,(B^+_{kf}B_{kf} + B^+_{-k,f}B_{-k,f}) + \\ + \sum_{\alpha}\hbar c\,|\,\boldsymbol{k}\,|\left(1 + \frac{\Omega_0^2}{2c^2\boldsymbol{k}^2}\right)(a^+_{k\alpha}a_{k\alpha} + a^+_{-k,\alpha}a_{-k,\alpha}) + \\ + \frac{f\Omega_0^2}{2c\,|\,\boldsymbol{k}\,|}\sum_{\alpha}(a_{k\alpha}a_{-k;\alpha} + a^+_{k\alpha}a^+_{-k,\alpha}) + \\ + \sum_{\alpha,f} D(\boldsymbol{k},\ \alpha,\ f)\,[\gamma_{k\alpha}(B^+_{kf} - B_{-k,f}) + \gamma_{-k,\alpha}(B^+_{-k,f} - B_{kf})]. \tag{45.13a}$$

Оператор (45.13а) преобразуется к диагональному виду

$$H_{\boldsymbol{k}} = \hbar\sum_{\mu}\omega_\mu(\boldsymbol{k})\,\xi^+_\mu(\boldsymbol{k})\,\xi_\mu(\boldsymbol{k}) + \mathscr{E}_0(\boldsymbol{k}), \qquad \mu = 1,\ 2,$$

с помощью канонического преобразования Боголюбова — Тябликова

$$B_{kf} = \sum_{\mu}[\xi_\mu(\boldsymbol{k})\,u_{kf,\mu} + \xi^+_\mu(-\boldsymbol{k})\,v_{kf,\mu}], \\ a_{k\alpha} = \sum_{\mu}[\xi_\mu(\boldsymbol{k})\,u_{k\alpha,\mu} + \xi^+_\mu(-\boldsymbol{k})\,v_{k\alpha,\mu}]. \tag{45.14}$$

Функции преобразования u и v удовлетворяют условиям

$$\sum_{l}(u^*_{kl,\mu}u_{kl,\mu_1} - v^*_{kl,\mu}v_{kl,\mu_1}) = \delta_{\mu,\mu_1}; \qquad l = f,\ \alpha,$$

$$\sum_{\mu}(u^*_{kl,\mu}u_{kl_1,\mu} - v^*_{kl,\mu}v_{kl_1,\mu}) = \delta_{ll_1}.$$

Все другие комбинации типа $\sum_l (u_{kl,\mu} v_{kl,\mu_1} - u_{kl,\mu_1} v_{kl,\mu})$ равны нулю. Явные значения этих функций определяются системой уравнений

$$\begin{aligned}
&(\omega_\mu + c\,|\,\boldsymbol{k}\,|)\, v_{k\alpha,\mu} = (c\,|\,\boldsymbol{k}\,| - \omega_\mu)\, u_{k\alpha,\mu},\\
&[\hbar\omega_\mu + E_f(\boldsymbol{k})]\, v_{kf,\mu} = [\hbar\omega_\mu - E_f(\boldsymbol{k})]\, u_{kf,\mu},\\
&[\hbar\omega_\mu - E_f(k)]\, u_{kf,\mu} = \sum_\alpha D(\boldsymbol{k}\alpha f)\,(v_{k\alpha,\mu} + u_{k\alpha,\mu}),\\
&(\omega_\mu - c\,|\,\boldsymbol{k}\,|)\, u_{k\alpha,\mu} = \frac{1}{\hbar}\sum_f D(\boldsymbol{k}\alpha f)\,(v_{kf,\mu} - u_{kf,\mu}) +\\
&\qquad\qquad + \frac{\Omega_0^2}{2c\,|\,\boldsymbol{k}\,|}\,(u_{k\alpha,\mu} + v_{k\alpha,\mu}).
\end{aligned} \tag{45.14a}$$

Система уравнений (45.14а) сводится к уравнению относительно функций $u_{k\alpha,\mu}$ и энергий $\hbar\omega_\mu(\boldsymbol{k})$ новых элементарных возбуждений — поляритонов

$$[\omega_\mu^2 - c^2\boldsymbol{k}^2 - \Omega_0^2]\, u_{k\alpha,\mu} - \sum_\beta T_{\alpha\beta} u_{k\beta,\mu} = 0, \tag{45.15}$$

где $T_{\alpha\beta} = 8\pi \sum_f \frac{\omega_f^2 E_f(\boldsymbol{k})\,(e_{k\alpha} d_f)\,(e_{k\beta} d_f)}{v\,[\hbar^2\omega_\mu^2 - E_f^2(\boldsymbol{k})]}$ — матричные элементы, зависящие от искомой энергии $\hbar\omega_\mu$.

В случае изотропных кристаллов, используя приближенное равенство $\hbar\omega_f \approx E_f(k)$ и правило сумм (45.9), находим

$$T_{\alpha\beta} = \left[-\Omega_0^2 + \omega_\mu^2\Omega_p^2 \sum_f \frac{\hbar^2 F_f^\alpha}{\hbar^2\omega_\mu^2 - E_f^2(\boldsymbol{k})}\right]\delta_{\alpha\beta}.$$

Подставив это выражение в (45.15), получаем уравнение

$$\left[1 - \sum_f \frac{\hbar^2\Omega_p^2 F_f^\alpha}{\hbar^2\omega_\mu^2 - E_f^2(\boldsymbol{k})} - \frac{c^2\boldsymbol{k}^2}{\omega_\mu^2}\right] u_{k\alpha,\mu} = 0, \tag{45.16}$$

определяющее частоты $\omega_\mu(\boldsymbol{k})$ поляритонов и явное выражение оператора энергии (45.13) через операторы рождения $\xi_\mu^+(\boldsymbol{k})$ и уничтожения $\xi_\mu(\boldsymbol{k})$ поляритонов

$$H = \sum_k H_k = \hbar \sum_{\mu,\,k} \omega_\mu(\boldsymbol{k})\, \xi_\mu^+(\boldsymbol{k})\, \xi_\mu(\boldsymbol{k}) + \mathscr{E}_0, \tag{45.17}$$

где $\mathscr{E}_0 = \hbar \sum_{\mu,\,k} \omega_\mu(\boldsymbol{k}) \left[\sum_\alpha |\, v_{k\alpha,\mu}\,|^2 + \sum_f |\, v_{kf,\mu}\,|^2\right]$ — энергия основного состояния.

Условие нетривиальной разрешимости уравнения (45.16) сводится к равенству

$$\frac{c^2k^2}{\omega^2} = 1 - \sum_f \frac{\hbar^2\Omega_p^2 F_f^\alpha}{\hbar^2\omega^2 - E_f^2(k)}. \qquad (45.18)$$

Это равенство является дисперсионным уравнением, определяющим зависимость частот новых элементарных возбуждений в системе взаимодействующих экситонов и фотонов от вещественного волнового вектора.

Если нижняя экситонная зона $E_1(k) = \hbar\Omega(k)$ изолирована от всех остальных, то, интересуясь возбуждениями в области частот $\Omega(k)$, можно выделить в уравнении (45.18) главное резонансное слагаемое и преобразовать его к виду

$$\frac{c^2k^2}{\omega^2} = \varepsilon_0 + \frac{f^2}{\Omega^2(k) - \omega^2}, \qquad (45.19)$$

где

$$f \equiv \Omega_p\sqrt{F_1} = \sqrt{\frac{4\pi e^2}{mv}F_1}$$

— параметр, характеризующий величину взаимодействия света с экситонами, а

$$\varepsilon_0 = 1 + \sum_{f>1} \frac{\Omega_p^2 F_f}{\Omega_f^2(k) - \omega^2}$$

— функция, слабозависящая от частоты в окрестности $\Omega_1(k)$.

Рассматривая ε_0 как постоянную величину, можно найти два положительных корня уравнения (45.19)

$$\omega_{1,2}(k) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[A \mp \sqrt{A^2 - 4\Omega^2(k)\,c^2k^2/\varepsilon_0}\right]^{1/2}, \qquad (45.20)$$

где

$$A \equiv \Omega^2(k) + (c^2k^2 + f^2)/\varepsilon_0. \qquad (45.21)$$

Функции $\omega_{1,2}(k)$ определяют две ветви поляритонов. Им соответствуют волновые функции $\xi_\mu^+(k)\,|\,0\rangle$, имеющие в координатном представлении вид

$$\psi_\mu(k;\ r,\ t) = \frac{1}{\sqrt{V}}\exp\left[i\,(kr - \omega_\mu(k))\,t\right], \qquad \mu = 1,\ 2.$$

Следовательно, такие элементарные возбуждения равномерно распределены по объему V кристалла. На рис. 60 (см. также рис. 83) приведены обе поляритонные ветви в области малых значений волновых векторов (для случая преувеличенно больших значений f). Частота $\omega_2(0) = \sqrt{\Omega^2(0) + f^2/\varepsilon_0}$ называется *частотой продольных экситонов.*

Резонансные значения волнового вектора $k_r = Q$ и частоты Ω_r определяются из условия пересечения дисперсионных кривых

свободных экситонов и фотонов в кристалле, т. е. из равенства

$$\Omega_r = cQ/\sqrt{\varepsilon_0}. \qquad (45.22)$$

Таким образом, в резонансе $A = A_r \equiv 2\Omega_r^2 + f^2/\varepsilon_0$. Поэтому при учете неравенства $\Omega_r\sqrt{\varepsilon_0} \gg f^2$ резонансному значению волнового вектора соответствует два поляритонных возбуждения с частотами

$$\Omega_1(\boldsymbol{Q}) \approx \Omega_r - f/\sqrt{\varepsilon_0}, \quad \Omega_2(\boldsymbol{Q}) \approx \Omega_r + f/\sqrt{\varepsilon_0}. \qquad (45.23)$$

Обратное к (45.14) преобразование в случае изолированной экситонной зоны $E_1(\boldsymbol{k})$ имеет вид

$$\xi_\mu^+(\boldsymbol{k}) = u_{k1,\,\mu} B_{k1}^\dagger - v_{k1,\,\mu}^* B_{k1} + u_{k\alpha,\,\mu}^* a_{k\alpha}^\dagger - v_{k\alpha,\,\mu} a_{k\alpha}. \qquad (45.24)$$

Следовательно, волновые функции $\xi_\mu^+(\boldsymbol{k})\,|0\rangle$ поляритонов содержат суперпозиции состояний экситонов и фотонов поляризации α, электрический вектор которых параллелен электрическому дипольному переходу $\boldsymbol{d}_1$. Относительный вклад экситонов и фотонов в этой суперпозиции определяется значениями функций $u_{kl,\,\mu}$ и $v_{kl,\,\mu}$.

В области волновых векторов, близких резонансному значению $\boldsymbol{Q}$, смешивание экситонов и фотонов особенно велико. Эта область тем больше, чем больше параметр f, характеризующий взаимодействие экситонов с фотонами. При отсутствии такого взаимодействия $f=0$ и из (45.20) следует $\omega_1(\boldsymbol{k}) = c|\boldsymbol{k}|/\sqrt{\varepsilon_0}$, $\omega_2(\boldsymbol{k}) = \Omega(\boldsymbol{k})$.

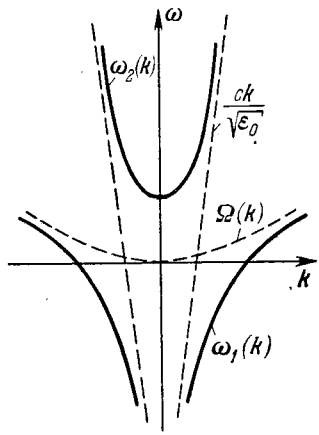


Рис. 60. Две поляритонные ветви $\omega_1(\boldsymbol{k})$ и $\omega_2(\boldsymbol{k})$ в области малых значений волновых векторов.
Пунктирные линии изображают дисперсию фотонов $ck/\sqrt{\varepsilon_0}$ и экситонов $\Omega(\boldsymbol{k})$.

При значениях $\boldsymbol{k} \ll \boldsymbol{Q}$ энергия поляритонов первой ветви практически совпадает с энергией фотонов $\omega_1(\boldsymbol{k}) = c|\boldsymbol{k}|/\sqrt{\varepsilon_0}$. В этом случае $u_{k\alpha,\,1} \approx 1$, а функции $u_{kl,\,1}$, $v_{kl,\,1}$ и $v_{k\alpha,\,1}$ близки к нулю. Основной вклад в поляритонное состояние вносят фотоны. При значениях $\boldsymbol{k} \gg \boldsymbol{Q}$ поляритоны совпадают с экситонами: $\omega_1(\boldsymbol{k}) \approx \Omega(\boldsymbol{k})$, $u_{kl,\,1} \approx 1$, $v_{kl,\,1} \approx u_{k\alpha,\,1} \approx v_{k\alpha,\,1} \approx 0$.

§ 46. Диэлектрическая проницаемость кристалла, обусловленная экситонами

При исследовании монохроматических однородных ($\mathrm{Re}\,\boldsymbol{k}$ параллельно $\mathrm{Im}\,\boldsymbol{k}$) поперечных плоских волн в диэлектрике без свободных зарядов удобно пользоваться не общим тензором диэлектрической проницаемости, определяющим связь вектора индукции $\boldsymbol{D}$

электромагнитного поля с полным электрическим полем $\boldsymbol{E}$, а вспомогательным «поперечным» тензором диэлектрической проницаемости $\varepsilon_\perp$, который связывает с помощью соотношения $\boldsymbol{D}=\varepsilon_\perp \boldsymbol{E}_\perp$ вектор индукции с поперечной частью $\boldsymbol{E}_\perp$ вектора напряженности электрического поля *).

Векторы $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{k})$ и $\boldsymbol{E}_\perp(\boldsymbol{k})$ лежат в плоскости, перпендикулярной волновому вектору $\boldsymbol{k}$. Следовательно, тензор $\varepsilon_\perp(\boldsymbol{k}, \omega)$ является двумерным тензором, действующим на векторы, лежащие в этой плоскости. Введем систему координатных осей x_1, x_2, x_3, связанных с направлением волнового вектора $\boldsymbol{k}$ так, чтобы ось x_3 была направлена вдоль $\boldsymbol{k}$, а оси x_1 и x_2 — вдоль главных направлений тензора $\varepsilon_\perp$. Такую систему координатных осей назовем *системой координат волнового вектора*. В этой координатной системе

$$\boldsymbol{\varepsilon}_\perp(\boldsymbol{k}, \omega)=\begin{pmatrix}\varepsilon_{11} & 0 & 0\\ 0 & \varepsilon_{22} & 0\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}. \tag{46.1}$$

Тензор $\varepsilon_\perp(\boldsymbol{k}, \omega)$ полностью определяет макроскопические свойства кристалла по отношению к однородным поперечным монохроматическим длинноволновым волнам, распространяющимся вдоль вектора $\boldsymbol{k}$. Ниже мы будем рассматривать только тензор $\varepsilon_\perp(\boldsymbol{k}, \omega)$, поэтому значок $\perp$ будет опускаться.

Поперечная электромагнитная волна с напряженностью электрического поля

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k}, \omega)=\boldsymbol{e}E_0 \exp[i(\boldsymbol{kr}-\omega t)] \tag{46.2}$$

($\boldsymbol{e}$ — единичный вектор поляризации, удовлетворяющий условию $\boldsymbol{ke}=0$) с длиной волны, значительно превышающей постоянную решетки a (т. е. $ka \ll 1$), вызывает в кристалле удельный электрический момент

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{k}, \omega)=\frac{\varepsilon(\boldsymbol{k}, \omega)-1}{4\pi}\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k}, \omega). \tag{46.3}$$

В связи с этим вычисление диэлектрической проницаемости сводится к вычислению в линейном приближении среднего дипольного электрического момента, возникающего в кристалле под влиянием (46.2).

При учете только синглетных по спину состояний молекул оператор взаимодействия кристалла с полем (46.2), адиабатически включаемым в бесконечном прошлом, в линейном приближении по полю в координатном представлении имеет вид

$$H_{\text{int}}=-\frac{e}{mc}\sum_n\left(\boldsymbol{A}_0 e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_n}\hat{\boldsymbol{p}}_n\right)\exp[i(\boldsymbol{kn}-\omega t)+\gamma t], \tag{46.4}$$

*) Поперечный тензор диэлектрической проницаемости впервые был введен Пекаром [310, 311], Аграновичем и Гинзбургом [312].

где m и e — масса и заряд электрона, c — скорость света; $\boldsymbol{A}_0 = -ice\boldsymbol{E}_0/\omega$ — амплитуда векторного потенциала при кулоновской калибровке; $\boldsymbol{r}_n$ и $\hat{\boldsymbol{p}}_n$ — суммарные операторы координат и импульсов электронов в молекуле $\boldsymbol{n}$. Введение малой положительной величины γ в выражение (46.4) обеспечивает адиабатичность включения взаимодействия при $t=-\infty$. Эта величина формально учитывает процессы релаксации, всегда имеющиеся в системе.

Ниже будет явно учитываться только одно возбужденное состояние молекулы. Пусть $|0\rangle$ и $|f\rangle$ — волновые функции ее основного и возбужденного состояний. Тогда в длинноволновом приближении ([5], § 95)

$$e\langle f|e^{i\boldsymbol{kr}}(\boldsymbol{e}\hat{\boldsymbol{p}})|0\rangle = im\omega_f(\boldsymbol{ed}) + ie\langle f|(\boldsymbol{kr})(\boldsymbol{e}\hat{\boldsymbol{p}})|0\rangle + \ldots, \quad (46.5)$$

где

$$\boldsymbol{d} \equiv e\langle f|\boldsymbol{r}|0\rangle \quad (46.6)$$

— *дипольный электрический момент* внутримолекулярного перехода; второй матричный элемент в (46.5) можно преобразовать к виду *)

$$e\langle f|(\boldsymbol{kr})(\boldsymbol{e}\hat{\boldsymbol{p}})|0\rangle = \frac{i}{2}m\omega_f\sum_{x,\,z}k_zQ_{zx}e_x + \frac{1}{2}\sum_{x,\,z}k_zM_{zx}e_x,$$

где

$$Q_{zx} = e\langle f|zx|0\rangle \quad (46.7)$$

— компоненты *квадрупольного электрического момента* перехода,

$$M_{zx} = -ie\hbar\left\langle f\left|z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right|0\right\rangle \quad (46.8)$$

— компоненты *магнитного дипольного момента* перехода.

В ряду (46.5) отношение каждого последующего слагаемого к предыдущему по порядку величины равно $ka \ll 1$. Поэтому можно учитывать только первое, отличное от нуля слагаемое.

Таким образом, если $\boldsymbol{d} \neq 0$, то переход называется *электрическим дипольным* и

$$e\langle f|e^{i\boldsymbol{kr}}(\boldsymbol{e}\hat{\boldsymbol{p}})|0\rangle \approx i\omega_f m(\boldsymbol{ed}). \quad (46.9)$$

Если $\boldsymbol{d}=0$, то надо учесть в (46.5) второе слагаемое. При этом для квадрупольных электрических переходов

$$e\langle f|e^{i\boldsymbol{kr}}(\boldsymbol{e}\hat{\boldsymbol{p}})|0\rangle \approx \frac{1}{2}im\omega_f\sum_{z,\,x}k_zQ_{zx}e_x, \quad (46.10)$$

*) Входящие в эти выражения суммы надо понимать в следующем смысле:

$$\sum_x A_x = \sum_y A_y = \sum_z A_z = A_x + A_y + A_z.$$

а для магнитных дипольных переходов

$$e\langle f \mid e^{ikr}(\hat{ep}) \mid 0\rangle \approx \frac{1}{2}\sum_{z,\ x} k_z M_{zx} e_x. \tag{46.11}$$

Рассмотрим вначале электрические дипольные экситоны, для которых $\boldsymbol{d} \neq 0$. В этом случае оператор взаимодействия (46.4) в представлении чисел заполнения экситонов приобретает вид

$$H_{\text{int}} = \hat{w} E_0 \exp(-i\omega t + \gamma t), \tag{46.12}$$

где

$$\hat{w} = -\sqrt{N}\frac{\omega_f}{\omega}(\boldsymbol{ed})[B^+(\boldsymbol{k}) - B(-\boldsymbol{k})]. \tag{46.13}$$

В соответствии с (44.48) оператор удельного электрического дипольного момента в кристалле с одной молекулой в элементарной ячейке ($\boldsymbol{d}_{n\alpha} = \boldsymbol{d}$) в представлении чисел заполнения экситонов определяется выражением

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{n}) = \frac{d}{v\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{k}} e^{ikn}[B^+(-\boldsymbol{k}) + B(\boldsymbol{k})], \tag{46.14}$$

где v — объем одной элементарной ячейки.

В представлении взаимодействия среднее значение (46.14) к моменту времени t после включения взаимодействия (46.12) определяется выражением

$$\langle \boldsymbol{P}(\boldsymbol{n},\ t)\rangle = \text{Sp}\{\tilde{\rho}(t)\,\tilde{\boldsymbol{P}}(\boldsymbol{n},\ t)\}, \tag{46.15}$$

где

$$\tilde{\boldsymbol{P}}(\boldsymbol{n},\ t) = \frac{d}{v\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{k}} e^{ikn}[B^+(-\boldsymbol{k},\ t) + B(\boldsymbol{k},\ t)], \tag{46.16}$$

$$B(\boldsymbol{k},\ t) = \exp\frac{iHt}{\hbar} B(k) \exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right), \text{ или } i\hbar\frac{dB(\boldsymbol{k},\ t)}{dt} = [B(\boldsymbol{k},\ t),\ H]. \tag{46.17}$$

Статистический оператор $\tilde{\rho}(t)$ в представлении взаимодействия удовлетворяет уравнению Лиувилля

$$i\hbar\frac{\partial\tilde{\rho}(t)}{\partial t} = [\tilde{H}_{\text{int}}(t),\ \tilde{\rho}(t)], \tag{46.18}$$

$$\tilde{\rho}(t) = \exp\frac{iHt}{\hbar}\rho(t)\exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right),$$

$$\tilde{H}_{\text{int}}(t) = \tilde{w}(t)\,E_0\exp(-i\omega t + \gamma t), \tag{46.19}$$

$$\tilde{w}(t) = -\frac{\omega_f\sqrt{N}}{\omega}(\boldsymbol{ed})[B^+(\boldsymbol{k},\ t) - B(-\boldsymbol{k},\ t)].$$

Если до включения взаимодействия статистический оператор равнялся

$$\rho_0 = \exp(-\beta H)/\mathrm{Sp}\{\exp(-\beta H)\}, \quad \beta \equiv \frac{1}{kT}, \tag{46.20}$$

H — гамильтониан системы до включения взаимодействия, то из (46.18) следует, что к моменту времени t в линейном приближении по внешнему полю он будет равен

$$\rho(t) = \rho_0 + \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t} [H_{\mathrm{int}}(\tau),\ \rho_0]\, d\tau. \tag{46.21}$$

Подставим значения (46.21) и (46.19) в (46.15) и проведем циклическую перестановку операторов под знаком шпура. Тогда, полагая равным нулю среднее значение удельного электрического дипольного момента кристалла без внешнего поля, получим

$$\langle \boldsymbol{P}(\boldsymbol{n},\ t)\rangle = -\frac{\omega_f (ed)\, d}{iv\omega\hbar}\exp[i(\boldsymbol{kn}-\omega t)+\gamma t]\times$$
$$\times\int_{-\infty}^{t} C(\tau)\left(\mathrm{Sp}\{\rho_0[B(\boldsymbol{k},\ t),\ B^+(\boldsymbol{k},\ \tau)]\} - \right.$$
$$\left. - \mathrm{Sp}\{\rho_0[B^+(-\boldsymbol{k},\ t),\ B(-\boldsymbol{k},\ \tau)]\}\right) d\tau,$$

где $C(\tau) = \exp[i\omega(\tau - t) + \gamma(\tau - t)]$.

Введем под знак интеграла ступенчатую функцию

$$\Theta(t-\tau) = \begin{cases} 1 \text{ при } t > \tau, \\ 0 \text{ при } t < \tau, \end{cases} \tag{46.22}$$

тогда верхний предел интегрирования можно заменить бесконечностью. При этом под знаком интеграла окажутся двухвременные запаздывающие гриновские функции *)

$$G(\boldsymbol{k},\ t-\tau) \equiv -i\Theta(t-\tau)\,\mathrm{Sp}\{\rho_0[B(\boldsymbol{k},\ t-\tau),\ B^+(\boldsymbol{k},\ 0)]\},$$
$$G^+(-\boldsymbol{k},\ t-\tau) \equiv -i\Theta(t-\tau)\,\mathrm{Sp}\{\rho_0[B^+(-\boldsymbol{k},\ t-\tau),\ B(\boldsymbol{k},\ 0)]\}. \tag{46.23}$$

Следовательно, можно написать

$$\langle \boldsymbol{P}(\boldsymbol{k},\ \omega)\rangle = -\frac{\omega_f (ed)\, d}{v\omega}[G(\boldsymbol{k},\ \tilde{\omega}) - G^+(-\boldsymbol{k},\ -\tilde{\omega})], \tag{46.24}$$

*) Запаздывающие гриновские функции рассматривались Боголюбовым и Тябликовым [313] (см. также [314]).

где

$$\tilde{\omega} = \omega + i\gamma, \tag{46.25}$$

$$G(\boldsymbol{k},\ \tilde{\omega}) \equiv \langle\langle B(\boldsymbol{k});\ B^+(\boldsymbol{k})\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = \frac{1}{\hbar}\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t - \gamma t} G(\boldsymbol{k},\ t)\, dt,$$

$$G^+(\boldsymbol{k},\ -\tilde{\omega}) \equiv \langle\langle B^+(\boldsymbol{k});\ B(\boldsymbol{k})\rangle\rangle_{-\tilde{\omega}^*} = \frac{1}{\hbar}\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t - \gamma t} G^+(\boldsymbol{k},\ t)\, dt \tag{46.26}$$

— фурье-образы двухвременных запаздывающих гриновских функций или их энергетические представления.

Сравнивая (46.24) с (46.3), убеждаемся, что компоненты тензора диэлектрической проницаемости, обусловленной электрическими дипольными экситонами, соответствующими внутримолекулярному возбуждению $|f\rangle$ с дипольным моментом перехода $\boldsymbol{d}$, определяются выражениями

$$\varepsilon_{xy}(\boldsymbol{k},\ \tilde{\omega}) = \delta_{xy} - \frac{4\pi\omega_f d_f^x d_f^y}{v\omega}\left[G(\boldsymbol{k},\ \tilde{\omega}) - G^+(-\boldsymbol{k},\ -\tilde{\omega})\right]. \tag{46.27}$$

Энергии экситонных состояний значительно превышают энергию тепловых колебаний решетки кристалла. Поэтому, если оператор энергии H содержит только операторы экситонов (молекулы закреплены в узлах решетки), то усреднение с помощью статистического оператора ρ_0 можно заменить усреднением по основному состоянию $|0\rangle$ системы без экситонов. Таким образом, временные запаздывающие функции Грина принимают вид

$$G(\boldsymbol{k},\ t) = -i\Theta(t)\langle 0|[B(\boldsymbol{k},\ t),\ B^+(\boldsymbol{k},\ 0)]|0\rangle. \tag{46.28}$$

В этом случае их фурье-образы удовлетворяют уравнению

$$\hbar\tilde{\omega}\langle\langle B(\boldsymbol{k});\ B^+(\boldsymbol{k})\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = \\ = \langle 0|[B(\boldsymbol{k}),\ B^+(\boldsymbol{k})]|0\rangle + \langle\langle [B(\boldsymbol{k}),\ H];\ B^+(\boldsymbol{k})\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}. \tag{46.29}$$

Это уравнение позволяет вычислять фурье-образы запаздывающих гриновских функций без предварительного вычисления самих гриновских функций.

Применим уравнение (46.29) к случаю, когда гамильтониан экситонов

$$H = \sum_{\boldsymbol{k}} \hbar\omega_f(\boldsymbol{k})\, B^+(\boldsymbol{k})\, B(\boldsymbol{k}). \tag{46.30}$$

При этом $[B(\boldsymbol{k}),\ H] = \hbar\omega_f(\boldsymbol{k})\, B(\boldsymbol{k})$, $[B(\boldsymbol{k}),\ B^+(\boldsymbol{k})] = 1$. Поэтому из (46.29) следует

$$G(\boldsymbol{k},\ \tilde{\omega}) \equiv \langle\langle B(\boldsymbol{k});\ B^+(\boldsymbol{k})\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = \{\hbar[\omega + i\gamma - \omega_f(\boldsymbol{k})]\}^{-1}. \tag{46.31}$$

Такой же результат получим, вычислив предварительно временную запаздывающую гриновскую функцию. В самом деле, согласно (46.17) $B(\boldsymbol{k}, t) = B(\boldsymbol{k}) \exp[-i\omega(\boldsymbol{k})t]$. Поэтому временная гриновская функция (46.28) имеет вид

$$G(\boldsymbol{k}, t) = -i\Theta(t) \exp[-i\omega(\boldsymbol{k})t]. \qquad (46.32)$$

Вычисляя

$$\langle\langle B(\boldsymbol{k}); B^+(\boldsymbol{k})\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = \frac{1}{\hbar}\int\limits_{-\infty}^{\infty} G(\boldsymbol{k}, t)\, e^{i\tilde{\omega}t}\, dt,$$

получим значение (46.31).

Если параметр γ имеет очень малое значение, то, используя (46.27) и тождество

$$(x + i\gamma)^{-1} = \mathcal{P}\frac{1}{x} - i\pi\delta(x), \qquad \gamma \to 0,$$

получаем

$$\varepsilon_{xy}(\boldsymbol{k}, \tilde{\omega}) = \delta_{xy} - \frac{8\pi\omega_f d_f^x d_f^y}{v\hbar\omega}\{\mathcal{P}\omega[\omega^2 - \omega_f^2(\boldsymbol{k})]^{-1} - i\omega_f(\boldsymbol{k})\pi\delta(\omega^2 - \omega_f^2(\boldsymbol{k}))\}.$$

Если параметр γ имеет конечное значение, то

$$\varepsilon_{xy}(\boldsymbol{k}, \tilde{\omega}) = \delta_{xy} - \frac{8\pi\omega_f d_f^x d_f^y}{\hbar v[\omega^2 - \omega_f^2(\boldsymbol{k}) + i2\omega_f(\boldsymbol{k})\gamma]}.$$

Найденные выражения для диэлектрической проницаемости определяются одной изолированной полосой экситонных состояний. В области частот $\omega = \omega_f(\boldsymbol{k})$ вклад возбужденных состояний другой энергии можно учесть заменой δ_{xy} тензором ε_{xy}^0, слабозависящим от частоты в окрестности $\omega_f(\boldsymbol{k})$. В этом случае

$$\varepsilon_{xy}(\boldsymbol{k}, \tilde{\omega}) = \varepsilon_{xy}^0 - \frac{8\pi\omega_f d_f^x d_f^y}{\hbar v[\omega^2 - \omega_f^2(\boldsymbol{k}) + i2\omega_f(\boldsymbol{k})\gamma]}. \qquad (46.33)$$

Из выражения (46.31) следует, что в окрестности резонанса $\omega \sim \omega_f(\boldsymbol{k})$ выполняется неравенство

$$|G(\boldsymbol{k}, \tilde{\omega})| \gg |G^+(\boldsymbol{k}, -\tilde{\omega})|,$$

поэтому при вычислении диэлектрической проницаемости вместо (46.19) можно пользоваться выражением

$$\varepsilon_{xy}(\boldsymbol{k}, \tilde{\omega}) = \varepsilon_{xy}^0 - \frac{4\pi\omega_f d_f^x d_f^y}{v\omega} G(\boldsymbol{k}, \tilde{\omega}), \qquad \tilde{\omega} = \omega + i\gamma. \qquad (46.34)$$

В этом случае вместо (46.33) получаем выражение

$$\varepsilon_{xy}(\boldsymbol{k}, \tilde{\omega}) = \varepsilon_{xy}^0 - \frac{4\pi\omega_f d_f^x d_f^y}{v\omega\hbar[\omega + i\gamma - \omega_f(\boldsymbol{k})]},$$

которое в окрестности $\omega \sim \omega_f(\boldsymbol{k})$ совпадает с (46.33).

Наиболее существенным свойством диэлектрической проницаемости, обусловленной экситонной полосой $\omega_f(\boldsymbol{k})$, является ее зависимость от волнового вектора $\boldsymbol{k}$. Такая зависимость носит название *пространственной дисперсии*.

В случае квадрупольных экситонов оператор взаимодействия (46.19) согласно (46.10) имеет вид

$$H_{\text{int}}(t) = \tilde{W}_{\boldsymbol{Q}}(t)\, E_0 \exp(-i\omega t + \gamma t),$$

где

$$\tilde{W}_{\boldsymbol{Q}}(t) = \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{\omega_f \sqrt{N}}{2\omega} [B^+(\boldsymbol{k}, t) - B(-\boldsymbol{k}, t)] \sum_{z, x} k_z Q_{zx} e_x.$$

Соответственно, компоненты оператора удельного электрического дипольного момента определяются выражением

$$P_x(\boldsymbol{n}) = \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{\sum_z k_z Q_{zx}}{2v\sqrt{N}} e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{n}} [B^+(-\boldsymbol{k}) + B(\boldsymbol{k})].$$

Проводя вычисление (аналогично вычислению (46.15)) среднего удельного дипольного момента, находим

$$\langle P_x(\boldsymbol{n})\rangle = \mathrm{Sp}\{\tilde{\rho}(t)\, \tilde{P}_x(\boldsymbol{n}, t)\} =$$
$$= -\frac{\omega_f}{v\omega} \sum_z k_z Q_{zx} \sum_{z'y} k_{z'} Q_{z'y} e_y [Q(\boldsymbol{k}, \tilde{\omega}) - G^+(-\boldsymbol{k}, -\tilde{\omega})].$$

Сравнивая это значение с (46.3), получаем выражение для компонент тензора диэлектрической проницаемости, обусловленного квадрупольными экситонами

$$\varepsilon^{(Q)}_{xy}(\boldsymbol{k}, \tilde{\omega}) = \varepsilon^0_{xy} - \frac{4\pi\omega_f}{v\omega} \sum_{z, z'} k_z k_{z'} Q_{zx} Q_{z'y} [G(\boldsymbol{k}, \tilde{\omega}) - G^+(-\boldsymbol{k}, -\tilde{\omega})]. \tag{46.35}$$

В случае оптически изотропных кристаллов тензор (46.35) выражается в скаляр

$$\varepsilon^{(Q)}(\boldsymbol{k}, \tilde{\omega}) = \varepsilon^0 - g\boldsymbol{k}^2 [G(\boldsymbol{k}, \tilde{\omega}) - G^+(-\boldsymbol{k}, -\tilde{\omega})]. \tag{46.35а}$$

Существенно, что в случае квадрупольных экситонов пространственная дисперсия диэлектрической проницаемости определяется не только зависимостью от волнового вектора функции Грина $G(\boldsymbol{k}, \tilde{\omega})$, но и множителем, стоящим у этой функции.

В случае *магнитных дипольных экситонов* оператор взаимодействия (46.19) согласно (46.11) имеет вид

$$H_{\text{int}}(t) = \tilde{w}(t)\, E_0 \exp(i\omega t + \gamma t),$$

где

$$\tilde{w}(t) = \sum_{k} \frac{\sqrt{N}}{2\omega} \sum_{x,\, z} k_z M_{zx} e_x [B^+(\boldsymbol{k},\ t) - B(-\boldsymbol{k},\ t)].$$

Компоненты удельного электрического дипольного момента в этом случае определяются выражением

$$P_x(\boldsymbol{n}) = \frac{1}{v2\sqrt{N}} \sum_{z,\, k} k_z M_{zx} e^{ikn} [B^+(-\boldsymbol{k}) + B(\boldsymbol{k})].$$

Вычисляя средний удельный момент, находим

$$\langle P_x(\boldsymbol{n}) \rangle = -\frac{1}{v\omega} \sum_{z,\, z_1,\, y} k_z M_{zx} k_{z_1} M_{z_1 y} e_y [G(\boldsymbol{k},\ \tilde{\omega}) - G^+(-\boldsymbol{k},\ -\tilde{\omega})].$$

Следовательно, компоненты тензора диэлектрической проницаемости, обусловленной магнитными дипольными экситонами, также выражаются через фурье-образы запаздывающей функции Грина

$$\varepsilon_{xy}^{(M)}(\boldsymbol{k},\ \tilde{\omega}) = \varepsilon_{xy}^{0} - \frac{4\pi}{v\omega} \sum_{z,\, z_1} k_z k_{z_1} M_{zx} M_{z_1 y} [G(\boldsymbol{k},\ \tilde{\omega}) - G^+(-\boldsymbol{k},\ -\tilde{\omega})]. \tag{46.36}$$

Если функции $|0\rangle$ и $|f\rangle$ включают спиновые переменные, то в (46.36) надо положить

$$M_{zx} = e(L_y + 2S_y), \quad M_{xy} = e(L_z + 2S_z), \quad M_{yz} = e(L_x + 2S_x),$$

где

$$L_x = \langle f | \hat{l}_x | 0 \rangle, \quad S_x = \langle f | \hat{S}_x | 0 \rangle, \ \ldots,$$

$\hat{l}_x$, $\hat{S}_x$ — проекции суммарных орбитальных и спиновых электронов молекулы.

46.1. Связь диэлектрической проницаемости с запаздывающей гриновской функцией фотонов. Формула (46.34) выражает тензор поперечной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{xy}(\boldsymbol{k}, \tilde{\omega})$ через фурье-образы запаздывающей гриновской функции экситонных операторов

$$G(\boldsymbol{k},\ \tilde{\omega}) \equiv \langle\langle B(\boldsymbol{k}),\ B^+(\boldsymbol{k}) \rangle\rangle_{\tilde{\omega}}.$$

Покажем, что этот же тензор $\varepsilon_{xy}(\boldsymbol{k}, \tilde{\omega})$ можно получить с помощью фурье-образа запаздывающей гриновской функции фотонов, являющихся квантами поперечного электромагнитного поля, находящегося в объеме кристалла, возбужденные состояния которого включают кулоновское (продольное) взаимодействие между зарядами кристалла.

Поперечное электромагнитное поле в кристалле описывается оператором (см. § 45)

$$H_{\text{ph}} = \sum_{k,\,\alpha} \hbar c\,|\boldsymbol{k}|\, a^{+}_{k\alpha} a_{k\alpha}, \qquad \alpha = 1,\ 2, \tag{46.37}$$

где $a^{+}_{k\alpha}$, $a_{k\alpha}$ — операторы рождения и уничтожения фотонов с энергией $c\hbar\,|\boldsymbol{k}|$, импульсом $\hbar\boldsymbol{k}$ и вектором поляризации $\boldsymbol{e}_{k\alpha}$. При этом оператор векторного потенциала поперечного поля определяется через операторы $a_{k\alpha}$ выражением

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}) = \sum_{k,\,\alpha} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{V\,|\boldsymbol{k}|}}\, \boldsymbol{e}_{\alpha k} \gamma_{k\alpha} \exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}), \qquad (\boldsymbol{k}\boldsymbol{e}_{k\alpha}) = 0, \tag{46.38}$$

$$\gamma_{k\alpha} = a_{k\alpha} + a^{+}_{-k,\,\alpha}.$$

Согласно макроскопическим уравнениям Максвелла векторный потенциал поперечного электромагнитного поля в среде с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(k,\ \omega)$ определяется через поперечные сторонние токи $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{k},\ \omega)$ уравнением

$$\left[\frac{\omega^2}{c^2}\,\varepsilon(\boldsymbol{k},\ \omega) - \boldsymbol{k}^2 I\right] \boldsymbol{A}(\boldsymbol{k},\ \omega) = -\frac{4\pi}{c}\,\boldsymbol{j}(\boldsymbol{k},\ \omega), \qquad (\boldsymbol{k}\boldsymbol{A}) = 0,$$

где I — единичный тензор. Из этого уравнения следует

$$A_\alpha(\boldsymbol{Q},\ \omega) = \frac{4\pi}{c}\,\boldsymbol{Q}^2 \sum_{\beta=1}^{2} \left[-\frac{\omega^2}{c^2\boldsymbol{Q}^2}\,\varepsilon(\boldsymbol{Q},\ \omega) + I\right]^{-1}_{\alpha\beta} j_\beta(\boldsymbol{Q},\ \omega). \tag{46.39}$$

Таким образом, если мы найдем связь между сторонним током

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},\ t) = \boldsymbol{j}(\boldsymbol{Q},\ \omega) \exp[i(\boldsymbol{Q}\boldsymbol{r} - \omega t) + \gamma t], \tag{46.40}$$

включаемым в бесконечном прошлом и создаваемым им векторным потенциалом, то мы сможем определить и тензор поперечной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega})$, $\tilde{\omega} = \omega + i\gamma$.

Оператор взаимодействия сторонних токов с электромагнитным полем в квантовой механике имеет вид

$$H_{\text{int}} = -\frac{1}{c} \int \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})\,\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},\ t)\, d^3r.$$

Подставив в это выражение (46.40) и оператор (46.38), получим

$$H_{\text{int}} = -\sqrt{\frac{2\pi\hbar V}{c\,|\boldsymbol{Q}|}}\,\delta_{k\boldsymbol{Q}} \sum_{\alpha=1}^{2} \gamma^{+}_{\boldsymbol{Q}\alpha} j_\alpha(\boldsymbol{Q},\ \alpha) \exp(i\omega t + \gamma t). \tag{46.41}$$

Предположим, что при $t = -\infty$ кристалл с гамильтонианом H, включающим электромагнитное поле, описывался матрицей плотности ρ_0. Тогда в представлении взаимодействия в линейном приближении по оператору (46.41) к моменту времени t ее

изменение (см. (46.21)) будет характеризоваться величиной

$$\widetilde{\Delta\rho}(t)=\tilde{\rho}(t)-\rho_0=\frac{1}{i\hbar}\int\limits_{-\infty}^{t}[\tilde{H}_{\text{int}}(\tau),\ \rho_0]\,d\tau, \tag{46.42}$$

где

$$\tilde{\rho}(t)=\exp\frac{iHt}{\hbar}\rho(t)\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right),$$
$$\tilde{H}_{\text{int}}(t)=\exp\frac{iHt}{\hbar}H_{\text{int}}(t)\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right).$$

Следовательно, среднее значение α-й компоненты (в системе координат волнового вектора) оператора векторного потенциала, возникающего к моменту t под влиянием стороннего тока (46.40), определяется выражением

$$\overline{\langle A_\alpha(\boldsymbol{Q};\ \boldsymbol{r},\ t)\rangle}=\text{Sp}\,\{\tilde{A}_\alpha(\boldsymbol{Q};\ \boldsymbol{r},\ t)\cdot\widetilde{\Delta\rho}(t)\}, \tag{46.43}$$

где

$$\tilde{A}_\alpha(\boldsymbol{Q};\ \boldsymbol{r},\ t)=\sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{V|\boldsymbol{Q}|}}\,\tilde{\gamma}_{\boldsymbol{Q}\alpha}(t)\exp(i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{r}),$$
$$\tilde{\gamma}_{\boldsymbol{Q}\alpha}(t)=\exp\frac{iHt}{\hbar}\gamma_{\boldsymbol{Q}\alpha}\exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right). \tag{46.44}$$

Подставив значение (46.42) в равенство (46.43), находим

$$\langle A_\alpha(\boldsymbol{Q};\ \boldsymbol{r},\ t)\rangle=\frac{1}{i\hbar}\int\limits_{-\infty}^{t}\text{Sp}\,\{\rho_0[\tilde{A}_{\boldsymbol{Q}\alpha}(\boldsymbol{r},\ t),\ \tilde{H}_{\text{int}}(\tau)]\,d\tau.$$

С помощью выражений (46.41) и (46.44) можно преобразовать это равенство к виду

$$\langle A_\alpha(\boldsymbol{Q};\ \boldsymbol{r},\ t)\rangle=\delta_{k\boldsymbol{Q}}\frac{2\pi i}{|\boldsymbol{Q}|}\sum_\beta j_\beta(\boldsymbol{Q},\ \omega)\exp[i(\boldsymbol{Q}\boldsymbol{r}-\omega t)+\gamma t]\times$$
$$\times\int\limits_0^\infty\text{Sp}\,\{\rho_0[\tilde{\gamma}_{\boldsymbol{Q}\alpha}(\tau),\ \gamma_{\boldsymbol{Q}\beta}(0)]\}\exp(i\omega\tau-\gamma\tau)\,d\tau. \tag{46.45}$$

Если ввести ступенчатую функцию (46.22), то интеграл этого выражения преобразуется к виду

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty}e^{i\omega\tau-\gamma\tau}\Gamma_{\alpha\beta}(\boldsymbol{Q},\ \tau)\,d\tau=\Gamma_{\alpha\beta}(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega}), \tag{46.46}$$

где

$$\Gamma_{\alpha\beta}(\boldsymbol{Q},\ t)\equiv-i\Theta(t)\,\text{Sp}\,\{\rho_0[\tilde{\gamma}_{\boldsymbol{Q}\alpha}(t),\ \tilde{\gamma}_{\boldsymbol{Q}\beta}(0)]\} \tag{46.47}$$

— запаздывающая гриновская функция фотонов, а $\Gamma_{\alpha\beta}(\boldsymbol{Q},\ \omega)$ — ее фурье-образ, имеющий размерность, обратную частоте.

После подстановки (46.46) в (46.45), получаем

$$\langle A_{Q\alpha}(\boldsymbol{r},\ t)\rangle = A_\alpha(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega})\exp[i(\boldsymbol{Qr}-\omega t)+\gamma t], \qquad (46.48)$$

где

$$A_\alpha(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega}) = -\frac{2\pi\hbar}{|\boldsymbol{Q}|}\sum_\beta \Gamma_{\alpha\beta}(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega})\, j_\beta(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega}).$$

Сравнивая полученное равенство с равенством (46.39) макроскопической электродинамики, находим связь между диэлектрической проницаемостью и фурье-образом запаздывающей гриновской функции фотонов

$$\varepsilon^{\perp}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega}) = \frac{c^2\boldsymbol{Q}^2}{\omega^2}\delta_{\alpha\beta} + \frac{2|\boldsymbol{Q}|c}{\omega^2}\{\Gamma(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega})\}^{-1}_{\alpha\beta}.$$

В главных осях тензора диэлектрической проницаемости это выражение имеет простой вид

$$\varepsilon^{\perp}_{\alpha\alpha}(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega}) = \frac{c^2\boldsymbol{Q}^2}{\omega^2} + \frac{2|\boldsymbol{Q}|c}{\omega^2\Gamma_{\alpha\alpha}(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega})}. \qquad (46.49)$$

ГЛАВА X

ЭКСИТОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

§ 47. Экситон-фононное взаимодействие в молекулярных кристаллах

В предыдущей главе рассматривались возбужденные состояния кристалла при допущении, что молекулы жестко закреплены в узлах кристаллической решетки. Такое допущение было необходимо для упрощения первого этапа теоретического исследования свойств молекулярных кристаллов. Теперь перейдем к следующим приближениям теории, в которых учитывается движение молекул в кристалле. Для простоты рассмотрим модель идеального кристалла, содержащего по одной молекуле в элементарной ячейке, и учтем только одну нижайшую экситонную зону, соответствующую изолированному внутримолекулярному возбуждению молекул. Эта модель позволит без излишних усложнений исследовать основные особенности взаимодействия экситонов с фононами колебаний решетки.

Пусть R характеризует совокупность пространственных координат и ориентацию молекул, тогда в нулевом адиабатическом приближении оператор энергии кристалла можно записать в виде

$$H_0(R) = H_{ex}(R) + U(R), \tag{47.1}$$

где $U(R)$ — оператор суммы внутренних энергий основных состояний всех молекул кристалла и потенциальной энергии их взаимодействия, $H_{ex}(R)$ — оператор энергии внутримолекулярных возбуждений в кристалле. Если центры тяжести молекул мало смещены из узлов пространственной решетки кристалла без внутримолекулярных возбуждений и ориентация молекул мало отличается от равновесной, то молекулы можно отмечать векторами решетки $\boldsymbol{n}$, $\boldsymbol{m}$.

В этом случае в узельном представлении оператор возбуждения кристалла, соответствующий изолированному внутримолекулярному возбуждению с энергией ΔE, имеет вид

$$H_{ex}(R) = \sum_{n} [\Delta E + D_n(R)] B_n^{+} B_n + \sum_{n,\, m}{}' M_{nm}(R) B_n^{+} B_m, \tag{47.2}$$

где функция

$$D_n(R) = \sum_{m(\neq n)} D_{nm}(R) \qquad (47.2a)$$

характеризует изменение энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия молекулы n с окружающими молекулами при ее возбуждении.

Чем больше значение $D_n(R)$, тем больше тенденция к деформации решетки в области возбужденной молекулы. С другой стороны, матричные элементы резонансного взаимодействия M_{nm} вызывают «размазывание» возбуждения по кристаллу. Если резонансное взаимодействие более существенно, чем изменение ван-дер-ваальсового взаимодействия, и решетка кристалла «жесткая», то в кристалле образуются экситонные состояния без локальной деформации решетки, трансляционная инвариантность кристалла сохраняется и функция $D_n(R)$ не зависит от места возбужденной молекулы, т. е.

$$D_n(R) = \sum_{m(\neq 0)} D_{0m}(R). \qquad (47.3)$$

При выполнении этого приближения будем различать два предельных случая.

А. «Слабая» связь экситонов с фононами. Переход кристалла в возбужденное состояние практически не сопровождается изменением равновесных положений молекул. Рождаются и поглощаются фононы колебаний решетки, которые происходят относительно тех же равновесных значений, что и в кристалле без экситонов. Главную роль играют однофононные процессы.

Б. «Сильная» связь экситонов с фононами. Переход кристалла в возбужденное состояние сопровождается деформацией всей решетки. Существенную роль играют многофононные процессы. По-видимому, в реальных кристаллах могут реализоваться оба случая. В некоторых кристаллах при повышении температуры можно перейти от случая А к случаю Б.

В трехмерных молекулярных кристаллах приближение (47.3) оправдывается для дипольно активных возбуждений молекул. Оно может нарушаться в одномерных и двумерных структурах для дипольно активных молекулярных возбуждений (см. § 51) и в трехмерных кристаллах для возбуждений более высокой мультипольности, для которых резонансное взаимодействие убывает быстрее, чем R^{-3}. В этом параграфе мы будем исследовать только случай, когда выполняется приближение (47.3).

В кристалле без внутримолекулярных возбуждений минимум энергии $U(R)$ соответствует равновесному положению молекул в узлах решетки с определенной ориентацией. Равновесные положения обозначим условно значением $R=0$. Пусть далее R_n^i

определяет шесть отклонений ($j=1, 2, \ldots, 6$) от равновесных положений и ориентаций молекулы, занимающей место $\boldsymbol{n}$. Первые три значения j относятся к трансляционным смещениям, остальные три — к изменениям ориентаций.

Связь между внутримолекулярными возбуждениями и колебаниями молекул в решетке обусловлена зависимостью матричных элементов $M_{nm}(R)$ и $D_n(R)$ в операторе (47.2) от смещений молекул R. Разлагая эти матричные элементы по степеням отклонений от положений равновесия в кристалле без внутримолекулярных возбуждений и сохраняя (для простоты) только члены, линейные по смещениям, получаем

$$H_0 = H_{\text{ex}} + U(R) + H_{\text{int}}^{(1)} + H_{\text{int}}^{(2)}, \tag{47.4}$$

где

$$H_{\text{ex}} = \sum_n [\Delta E + D(0)] B_n^+ B_n + \sum_{n,\,m}{}' M_{nm}^{(0)} B_n^+ B_m \tag{47.5}$$

— оператор экситонных возбуждений при жестком закреплении молекул в узлах решетки,

$$H_{\text{int}}^{(1)} = \sum_{n,m} B_n^+ B_m \sum_{l=1}^{6} \left\{ \left(R_n^l \frac{\partial}{\partial R_n^l} + R_m^l \frac{\partial}{\partial R_m^l} \right) M_{nm} \right\}_0, \tag{47.6}$$

$$H_{\text{int}}^{(2)} = \sum_{n,m} B_n^+ B_n \sum_{l=1}^{6} \left\{ \left(R_0^l \frac{\partial}{\partial R_0^l} + R_m^l \frac{\partial}{\partial R_m^l} \right) D_{0m} \right\}_0. \tag{47.7}$$

Операторы (47.6) и (47.7) определяют взаимодействия внутримолекулярных возбуждений с колебаниями решетки. Значок нуль у фигурных скобок указывает, что производные по смещениям берутся при нулевых смещениях.

В приближении малых колебаний относительно равновесных положений ($R=0$) оператор потенциальной энергии

$$U(R) = U(0) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n,\,m \\ l,\,l'}}{}' U_{nm}^{(l,\,l')} R_n^{(l)} R_m^{(l')}.$$

Постоянное значение $U(0)$ далее будет опускаться. Добавив к $U(R)$ кинетическую энергию колебаний

$$T_R = \frac{1}{2} \sum_{n,\,l} I_l (\dot{R}_n^l)^2$$

и переходя от классического описания к квантовому, получим гамильтониан колебаний молекул в решетке

$$H_{\text{vib}} = \sum_{s,\,q} \hbar \Omega_s(q) \left[b_{qs}^+ b_{qs} + \frac{1}{2} \right] \tag{47.8}$$

и оператор смещений

$$R_n^l = \sum_{s,q} \sqrt{\frac{\hbar}{2I_l N \Omega_s(q)}}\, e_s^l(q)\, \varphi_{sq} \exp(iqn), \tag{47.9}$$

$$\varphi_{sq} \equiv b_{qs} + b_{-q,s}^{+}, \tag{47.10}$$

где N — число элементарных ячеек в кристалле; b_{qs}^{+}, b_{qs} — бозевские операторы рождения и уничтожения фононов ветви s ($s = 1, 2, \ldots, 6$) с волновым вектором q и энергией $\hbar\Omega_s(q)$; I_l — массовые коэффициенты, соответствующие поступательным и вращательным степеням свободы молекул; $e_s^l(q)$ — l-е компоненты единичных векторов поляризации колебаний ветви s, удовлетворяющие условиям

$$\sum_{l=1}^{6} e_s^l(q)\, e_{s_1}^l(q_1) = \delta_{ss_1}\delta_{qq_1}.$$

Проведя в (47.6), (47.7) преобразование (47.9) и полагая

$$B_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k B(k) \exp(ikn), \tag{47.11}$$

получим оператор Гамильтона системы взаимодействующих экситонов и фононов

$$H = H_{ex} + H_{vib} + H_{int}^{(1)} + H_{int}^{(2)}, \tag{47.12}$$

где

$$H_{ex} = \sum_k \hbar\omega(k)\, B^{+}(k)\, B(k), \tag{47.13}$$

$$\hbar\omega(k) = \Delta E + D(0) + \sum_m{}' M_{0m}^{(0)} e^{-ikm}, \tag{47.14}$$

$$H_{int}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{s,q,k} F_s(k, q)\, B^{+}(k+q)\, B(k)\, \varphi_{sq}, \tag{47.15}$$

$$H_{int}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{s,q,k} \chi_s(q)\, B^{+}(k)\, B(k)\, \varphi_{sq}. \tag{47.16}$$

При этом функции связи экситонов с фононами определяются выражениями

$$F_s(k, q) = F_s^{+}(k+q, -q) = \sum_{l,m\neq 0} \left\{\Lambda_l(s, q, m) M_{0m}\right\}_0 \exp(ikm), \tag{47.17}$$

$$\chi_s(q) = \chi_s^{+}(-q) = \sum_{l,m\neq 0} \left\{\Lambda_l(s, q, m) D_{0m}\right\}_0, \tag{47.18}$$

где

$$\Lambda_l(s,\ \boldsymbol{q},\ \boldsymbol{m}) \equiv e_s^l(\boldsymbol{q}) \sqrt{\frac{\hbar}{2I_l\Omega_s(\boldsymbol{q})}} \left[\frac{\partial}{\partial R_0^l} + e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{m}} \frac{\partial}{\partial R_m^l}\right].$$

Будем называть взаимодействие экситонов с фононами слабым, если выполняется неравенство

$$|F_s(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{q})| \gg |\chi_s(\boldsymbol{q})|, \tag{47.19}$$

и сильным, если выполняется неравенство

$$|F_s(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{q})| \ll |\chi_s(\boldsymbol{q})|. \tag{47.20}$$

Явный вид функций связи (47.17) и (47.18) легко получить для одномерной модели кристалла [315, 316]. Если вектор решетки $\boldsymbol{n} = n\boldsymbol{a}$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$), $\boldsymbol{d}$ — дипольные моменты внутримолекулярных переходов, а дисперсия акустических и оптических колебаний решетки определяется выражениями

$$\Omega_{ac}(\boldsymbol{q}) = \nu_0 \left|\sin\left(\frac{1}{2}\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}\right)\right|, \quad \Omega_{opt}(\boldsymbol{q}) = \Omega_0\left[1 + \frac{1}{2}\xi\cos(\boldsymbol{q}\boldsymbol{a})\right],$$

то

$$\begin{aligned} F_{ac}(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{q}) &= -i3L\frac{\beta}{a}\sum_{l\geqslant 1} \frac{\cos\left[\left(k + \frac{1}{2}q\right)al\right]\sin\left[\frac{1}{2}qal\right]}{l^4\sqrt{\left|\sin\left(\frac{1}{2}qa\right)\right|}}, \\ F_{opt}(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{q}) &= 3L\frac{\gamma\sin 2\vartheta}{1-3\cos^2\vartheta}\sum_{l\geqslant 1} \frac{\cos\left[\left(k + \frac{1}{2}q\right)al\right]\cos\left[\frac{1}{2}qal\right]}{l^3\sqrt{1+\frac{1}{2}\xi\cos(qa)}}, \end{aligned} \tag{47.21}$$

где

$$L = \frac{4d^2}{a^3}(1 - 3\cos^2\vartheta)$$

— ширина экситонной зоны; ϑ — угол между $\boldsymbol{d}$ и $\boldsymbol{a}$; $\beta^2 \equiv \hbar/2M\nu_0$ — среднее значение квадрата амплитуды нулевых колебаний гармонического осциллятора с массовым коэффициентом M и частотой ν_0; $\gamma^2 \equiv \hbar/2I\Omega_0$ — среднее значение квадрата амплитуды нулевых либраций молекул с моментом инерции I.

Функции (47.18) в случае одномерной модели кристалла для акустических и оптических колебаний имеют вид

$$\chi_{ac}(\boldsymbol{q}) = i\frac{C_a}{a^6}\frac{\beta}{a}\cos\left(\frac{1}{2}\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}\right)\sqrt{\left|\sin\left(\frac{1}{2}\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}\right)\right|},$$

$$\chi_{opt}(\boldsymbol{q}) = \frac{C_0\gamma\cos^2\left(\frac{1}{2}\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}\right)}{\sqrt{1+\frac{1}{2}\cos(\boldsymbol{q}\boldsymbol{a})}},$$

где C_a и C_0 — коэффициенты, зависящие от взаимной ориентации молекул и пропорциональные разности их поляризуемостей в возбужденном и основном состояниях.

Вычисление функций связи (47.17) и (47.18) в общем случае трехмерных кристаллов связано с большими трудностями. В простых кубических кристаллах при учете взаимодействия ближайших соседних молекул можно пользоваться приближенными выражениями

$$|F_{\text{ac}}(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q})| \approx \sum_{l=1}^{3} \frac{\beta_l L_l}{a} \cos\left[\left(\boldsymbol{k}+\frac{1}{2}\boldsymbol{q}\right)\boldsymbol{a}_l\right] \sqrt{\left|\sin\left(\frac{1}{2}\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_l\right)\right|},$$

$$|F_{\text{opt}}(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q})| \approx \sum_{l=1}^{3} \gamma_l B \cos\left[\left(\boldsymbol{k}+\frac{1}{2}\boldsymbol{q}\right)\boldsymbol{a}_l\right] \cos\left(\frac{1}{2}\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_l\right),$$

где

$$L_l \equiv \frac{2d^2}{\varepsilon_0 a^3}\left(1-\frac{3(d\boldsymbol{a}_l)^2}{d^2 a_l^2}\right), \quad B \approx \frac{16\,d^2}{\varepsilon_0 a^3},$$

a — постоянная решетки, ε_0 — диэлектрическая проницаемость, обусловленная другими электронными состояниями.

В области малых значений $\boldsymbol{q}$ и $\boldsymbol{k} \approx 0$ эти выражения еще более упрощаются

$$F_{\text{ac}}(0, \boldsymbol{q}) \approx \sum_{l=1}^{3} \beta_l L_l a^{-1}\left[1-\left(\frac{\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_l}{\pi}\right)^2\right] \sqrt{|\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_l|}, \tag{47.22}$$

$$F_{\text{opt}}(0, \boldsymbol{q}) \approx \sum_{l=1}^{3} B\gamma_l\left[1-\left(\frac{d\boldsymbol{a}_l}{\pi}\right)^2\right]^2. \tag{47.23}$$

Функция $F_{\text{ac}}(0, \boldsymbol{q})$ пропорциональна $\boldsymbol{q}$ при малых $\boldsymbol{q}$, равна нулю в центре и на границах зоны Бриллюэна в $\boldsymbol{q}$-пространстве; функция $F_{\text{opt}}(0, \boldsymbol{q})$ принимает максимальное значение в центре, приближенно постоянна при малых $\boldsymbol{q}$ и равна нулю на границах зоны Бриллюэна. Поэтому молекулярные экситоны в основном взаимодействуют с предельными ($\boldsymbol{q} \approx 0$) оптическими фононами.

§ 48. Оптические свойства системы взаимодействующих экситонов и фононов (слабая связь)

В предыдущем параграфе было показано, что система слабовзаимодействующих экситонов полосы f и фононов описывается оператором Гамильтона

$$H = H_{\text{ex}} + H_{\text{vib}} + H_{\text{int}}^{(1)}, \tag{48.1}$$

где

$$H_{\text{ex}} = \sum_{\boldsymbol{k}} \hbar\omega(\boldsymbol{k}) B^{+}(\boldsymbol{k}) B(\boldsymbol{k}), \tag{48.1а}$$

$$H_{\text{vib}} = \sum_{s, \boldsymbol{q}} \hbar\Omega_s(\boldsymbol{q}) b^{+}_{qs} b_{qs}, \tag{48.1б}$$

$$H^{(1)}_{\text{int}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{s, \boldsymbol{k}, \boldsymbol{q}} F(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q}) B^{+}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}) B(\boldsymbol{k}) \varphi_{qs}, \tag{48.1в}$$

$$\varphi_{qs} = \varphi^{+}_{-q, s} = b_{qs} + b^{+}_{-q, s}.$$

При отсутствии взаимодействия $H^{(1)}_{\text{int}}$ оператор (48.1) описывает элементарные возбуждения кристалла, характеризующиеся некоторым числом независимых экситонов и фононов. Оператор взаимодействия (48.1в) не изменяет общего числа экситонов в системе, а только вызывает переходы экситонов внутри энергетической зоны из одних состояний $(\boldsymbol{k})$ в другие состояния $(\boldsymbol{k}')$ (*поперечная релаксация*) с испусканием и поглощением фононов.

Наряду с оператором (48.1в), не изменяющим общего числа экситонов в системе, следовало бы еще рассмотреть операторы, характеризующие процессы рождения и уничтожения экситонов. К таким операторам относятся: а) операторы взаимодействия экситонов с фотонами, приводящие к их взаимному превращению. Эти процессы характеризуются *радиационным временем жизни* $\tau_{\gamma} \sim 10^{-7} - 10^{-9}$ *сек*; б) операторы неадиабатичности, приводящие к безызлучательным превращениям энергии экситонов в энергию колебаний решетки (*продольная релаксация*). Теория безызлучательных переходов развита слабо. Поэтому эти процессы учитываются феноменологически (см. ниже) путем формального введения малого параметра $\eta = 1/\tau_T$, где τ_T — время жизни по отношению к безызлучательным переходам. В люминесцирующих кристаллах $\tau_{\gamma} < \tau_T$. В нелюминесцирующих кристаллах справедливо неравенство $\tau_{\gamma} > \tau_T$.

Чтобы определить диэлектрическую проницаемость кристалла, описываемого гамильтонианом H согласно (46.27), надо вычислить запаздывающую функцию Грина экситонов

$$G(\boldsymbol{k}, t) \equiv \langle\langle [B(\boldsymbol{k}, t); B^{+}(\boldsymbol{k}, 0)] \rangle\rangle = -i\Theta(t) \operatorname{Sp}\{\rho_0 [B(\boldsymbol{k}, t), B^{+}(\boldsymbol{k}, 0)]\}, \tag{48.2}$$

где операторы экситонов удовлетворяют уравнению

$$i\hbar \frac{dB(\boldsymbol{k}, t)}{dt} = [B(\boldsymbol{k}, t), H]. \tag{48.2а}$$

Энергии экситонных возбуждений значительно превышают энергию тепловых колебаний решетки кристалла, поэтому усреднение в (48.2) можно проводить по состояниям фононов без экситонов, т. е. можно использовать «приближение нулевой

температуры для экситонов» [317]

$$\langle\langle [B(\boldsymbol{k}, t),\ B^+(\boldsymbol{k}, 0)]\rangle\rangle = -i\Theta(t)\,\overline{\langle 0|[B(\boldsymbol{k}, t),\ B^+(\boldsymbol{k}, 0)]|0\rangle}, \quad (48.3)$$

где $|0\rangle$ — состояние кристалла без экситонов, черта указывает на усреднение по состоянию фононов при температуре T.

Для вычисления гриновской функции (48.2) применим метод, развитый Боголюбовым и Тябликовым [313].

В системе, описываемой гамильтонианом (48.1), операторы экситонов и фононов удовлетворяют уравнениям

$$\begin{aligned} i\frac{dB(\boldsymbol{k}, t)}{dt} &= \omega(\boldsymbol{k})\,B(\boldsymbol{k}) + \frac{1}{\hbar\sqrt{N}}\sum_{s,\,\boldsymbol{q}} F_s^+(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q})\,B(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}, t)\,\varphi_{s\boldsymbol{q}}^+(t), \\ i\frac{db_{s\boldsymbol{q}}}{dt} &= \Omega_s(\boldsymbol{q})\,b_{s\boldsymbol{q}} + \frac{1}{\hbar\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{k}} F_s(\boldsymbol{k}, -\boldsymbol{q})\,B^+(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}, t)\,B(\boldsymbol{k}, t). \end{aligned} \quad (48.4)$$

Дифференцируя (48.2) по t и учитывая уравнения (48.4) и равенства

$$\frac{d\Theta(t)}{dt} = \delta(t), \quad [B(\boldsymbol{k}, 0),\ B^+(\boldsymbol{k}, 0)] = 1,$$

получим уравнение для функции Грина

$$i\frac{dG(\boldsymbol{k}, t)}{dt} = \delta(t) + \omega(\boldsymbol{k})\,G(\boldsymbol{k}, t) + \frac{1}{\hbar\sqrt{N}}\sum_{s,\,\boldsymbol{q}} F_s^+(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q})\,(P_1 + P_2), \quad (48.5)$$

где

$$\begin{aligned} P_1(t) &\equiv \langle\langle [B(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}, t)\,b_{s\boldsymbol{q}}^+(t);\ B^+(\boldsymbol{k}, 0)]\rangle\rangle, \\ P_2(t) &\equiv \langle\langle [B(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}, t)\,b_{s,-\boldsymbol{q}}(t);\ B^+(\boldsymbol{k}, 0)]\rangle\rangle \end{aligned}$$

— новые гриновские функции более высокого порядка. Дифференцируя $P_1(t)$ и $P_2(t)$ по времени, опуская малосущественное слагаемое с $q=0$ и используя (48.4), получаем два уравнения

$$\begin{aligned} i\frac{dP_1(t)}{dt} &= [\omega(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}) - \Omega_s(\boldsymbol{q})]\,P_1(t) + \\ &+ \frac{1}{\hbar\sqrt{N}}\left[\sum_{s_1\,\boldsymbol{q}_1} F_{s_1}^+(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}_1)\,\Phi_1(t) - \sum_{\boldsymbol{k}_1} F_s(\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{q})\,\Phi_3(t)\right], \quad (48.6) \\ i\frac{dP_2(t)}{dt} &= [\omega(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}) + \Omega_s(\boldsymbol{q})]\,P_2(t) + \\ &+ \frac{1}{\hbar\sqrt{N}}\left[\sum_{s_1\boldsymbol{q}_1} F_{s_1}^+(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}_1)\,\Phi_2(t) + \sum_{\boldsymbol{k}_1} F_s(\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{q})\,\Phi_3(t)\right], \quad (48.6a) \end{aligned}$$

где

$$\Phi_1(t) \equiv \langle\langle [B(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}+\boldsymbol{q}_1;\ t)\,\underline{\varphi^+_{s_1 q_1}(t)\, b^+_{sq}(t)};\ B^+(\boldsymbol{k},\ 0)]\rangle\rangle,$$

$$\Phi_2(t) \equiv \langle\langle [B(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}+\boldsymbol{q}_1;\ t)\,\underline{\varphi_{s_1 q_1}(t)\, b_{s,-q}(t)};\ B^+(k,\ 0)], \qquad (48.7)$$

$$\Phi_3(t) \equiv \langle\langle [B(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q};\ t)\, B^+(\boldsymbol{k}_1+\boldsymbol{q};\ t)\, B(\boldsymbol{k}_1,\ t), B^+(\boldsymbol{k},\ 0)]\rangle\rangle.$$

Дифференцируя функции Грина (48.7) по времени, получим новую систему уравнений, содержащую гриновские функции еще более высокого порядка. Таким образом, можно получить бесконечную систему уравнений.

Если желают оборвать бесконечную цепочку уравнений на функциях Грина $P_i(t)$, то при вычислении (48.7) можно заменить средние значения произведений операторов на произведение средних значений операторов, относящихся к одному времени t (подчеркнуты в выражениях (48.7)), на среднее значение произведений оставшихся операторов. Таким образом, получаем приближенные выражения

$$\begin{aligned}
\Phi_1(t) &\approx \delta_{ss_1}\delta_{q_1-q}(1+\bar{\nu}_{sq})\, G(\boldsymbol{k},\ t),\\
\Phi_2(t) &\approx \delta_{ss_1}\delta_{q_1,-q}\bar{\nu}_{sq}\, G(\boldsymbol{k},\ t),\\
\Phi_3(t) &\approx \delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}_1} G(\boldsymbol{k},\ t),
\end{aligned} \qquad (48.8)$$

где

$$\bar{\nu}_{sq} = \{\exp[\beta\Omega_s(\boldsymbol{q})\hbar] - 1\}^{-1}, \qquad \beta \equiv 1/kT. \qquad (48.8а)$$

Подставляя выражения (48.8) в (48.6), находим

$$i\frac{dP_1(t)}{dt} = [\omega(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}) - \Omega_s(\boldsymbol{q})]P_1(t) + \frac{\bar{\nu}_{sq}F_s(k,\ q)}{\hbar\sqrt{N}}G(\boldsymbol{k},\ t), \qquad (48.9)$$

$$i\frac{dP_2}{dt} = [\omega(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}) + \Omega_s(\boldsymbol{q})]P_2 + \frac{1}{\hbar\sqrt{N}}F_s(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{q})(\bar{\nu}_{sq}+1)\, G(\boldsymbol{k},\ t). \qquad (48.10)$$

Уравнения (48.5), (48.9) и (48.10) образуют замкнутую систему, определяющую функцию $G(\boldsymbol{k},\ t)$. Перейдем в этой системе уравнений к энергетическому представлению

$$\begin{aligned}
2\pi G(\boldsymbol{k},\ t) &= \hbar\int_{-\infty}^{\infty} G(\boldsymbol{k},\ \tilde{\omega})\, e^{-i\tilde{\omega}t}\, d\omega,\\
2\pi P_i(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} P_i(\tilde{\omega})\, e^{-i\tilde{\omega}t}\, d\omega, \qquad i=1,\ 2,\\
2\pi\delta(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\tilde{\omega}t}\, d\omega,\\
\tilde{\omega} &= \omega + i\eta.
\end{aligned} \qquad (48.11)\ (48.11а)$$

Малая положительная величина η в (48.11а) формально учитывает процессы продольной релаксации экситонов.

Исключая затем $P_i(\omega)$ $(i=1, 2)$, находим уравнение

$$\hbar\left[\tilde{\omega}-\omega(\boldsymbol{k})-M(\boldsymbol{k}, \tilde{\omega})\right]G(\boldsymbol{k}, \tilde{\omega})=1, \tag{48.12}$$

где

$$M(\boldsymbol{k}, \tilde{\omega})=$$

$$=\frac{1}{N\hbar^2}\sum_{s, q}|F_s(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q})|^2\left[\frac{1+\bar{\nu}_{sq}}{\tilde{\omega}-\omega(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})-\Omega_s(\boldsymbol{q})}+\frac{\bar{\nu}_{sq}}{\tilde{\omega}-\omega(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})+\Omega_s(\boldsymbol{q})}\right] \tag{48.12а}$$

— массовый оператор экситонов во втором порядке теории возмущений.

Выделив вещественную и мнимую части, можно написать

$$M(\boldsymbol{k}, \tilde{\omega})=\Delta(\boldsymbol{k}, \omega)-i\gamma(\boldsymbol{k}, \omega). \tag{48.13}$$

В случае малых значений η можно воспользоваться тождеством $1/(x+i\eta)=\mathcal{P}/x-i\pi\delta(x)$, тогда

$$\Delta(\boldsymbol{k}, \omega)=$$

$$=\frac{\mathcal{P}}{N\hbar^2}\sum_{s, q}|F_s(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q})|^2\left[\frac{1+\bar{\nu}_{sq}}{\omega-\omega(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})-\Omega_s(\boldsymbol{q})}+\frac{\bar{\nu}_{sq}}{\omega-\omega(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})+\Omega_s(\boldsymbol{q})}\right] \tag{48.14}$$

характеризует сдвиг экситонной полосы;

$$\gamma(\boldsymbol{k}, \omega)=\frac{2\pi}{N\hbar^2}\sum_{s, q}|F_s(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q})|^2\{(\bar{\nu}_{sq}+1)\,\delta[\omega-\omega(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})-\Omega_s(\boldsymbol{q})]+$$

$$+\bar{\nu}_{sq}\delta[\omega-\omega(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})+\Omega_s(\boldsymbol{q})]\} \tag{48.15}$$

характеризует уширение экситонных уровней, обусловленное взаимодействием экситонов с фононами, приводящим к переходам между экситонными подуровнями в зоне (поперечная релаксация).

Итак, функция Грина экситонов согласно (48.12) и (48.13) принимает вид

$$\hbar G(\boldsymbol{k}, \omega)=\{\omega-\omega(\boldsymbol{k})-\Delta(\boldsymbol{k}, \omega)+i[\gamma(\boldsymbol{k}, \omega)+\eta]\}^{-1}. \tag{48.16}$$

Здесь величина η учитывает продольную релаксацию по отношению к безызлучательным переходам всей энергии экситона в тепло.

Подставив (48.16) в выражение (46.27), находим явное выражение компонент (вдоль главных осей) тензора диэлектрической проницаемости, обусловленной одной полосой экситонных состояний

$$\varepsilon_{xx}(\boldsymbol{k}, \omega)=1-\frac{f_x^2}{[\omega+i\Gamma(\omega, \boldsymbol{k})]^2-\omega_{\text{res}}^2(\boldsymbol{k})}, \tag{48.17}$$

где

$$\Gamma(\omega, \boldsymbol{k}) \equiv \gamma(\boldsymbol{k}, \omega) + \eta, \quad \Omega_p^2 \equiv 4\pi e^2/mv, \tag{48.17а}$$

$$f_x^e \equiv \Omega_p^2 F_x, \quad F_x \equiv 2\omega_f m d_x^2/\hbar e^2, \tag{48.17б}$$

F_x — сила осциллятора перехода, поляризованного вдоль оси x; Ω_p^2 — квадрат «плазменной частоты»;

$$\omega_{res}(\boldsymbol{k}) = \omega(\boldsymbol{k}) + \Delta(\boldsymbol{k}, \omega) \tag{48.17в}$$

— перенормированная вследствие взаимодействия с фононами частота экситонов. Для простой модели трехмерного кристалла функции $\Delta(\boldsymbol{k}, \omega)$ и $\gamma(\boldsymbol{k}, \omega)$ вычислялись в работе [318]. Существенно, что обе они зависят от температуры кристалла. При температуре абсолютного нуля для экситонных полос с положительной эффективной массой величина $\gamma(\boldsymbol{k}, \omega)$ в области малых значений волновых векторов отлична от нуля только для частот ω, больших $\omega(0)$, соответствующих дну экситонной зоны. Качественный характер изменения $\gamma(0, \omega)$ при увеличении температуры кристалла показан на рис. 61.

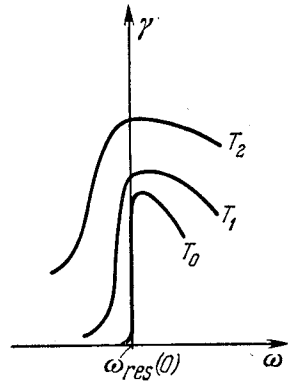


Рис. 61. Зависимость γ от частоты при разных температурах $T_0 < T_1 < T_2$.

Мнимая часть диэлектрической проницаемости определяет истинное поглощение света кристаллом при $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{Q}$, где $\boldsymbol{Q}$ — волновой вектор световой волны. Так как $Qa \ll 1$, то в (48.17) можно подставить значение $\boldsymbol{k} \approx 0$. Тогда

$$\operatorname{Im} \varepsilon_{xx}(0, \omega) = \frac{2\omega\Gamma(0, \omega) f_x^e}{[\omega^2 - \omega_{res}^2(0)]^2 + 4\omega^2\Gamma^2(0, \omega)}.$$

Подставив значения (48.17а), (48.17б), преобразуем это выражение в области частоты $\omega \sim \omega_f \sim \omega_{res}$ к виду

$$\operatorname{Im} \varepsilon_{xx}(0, \omega) = \frac{4\pi^2 d_x^2}{\hbar v} S(\omega), \tag{48.18}$$

где выражение

$$S(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(0, \omega)}{[\omega - \omega(0) - \Delta(0, \omega)]^2 + \Gamma^2(0, \omega)} \tag{48.19}$$

называют *функцией формы полосы поглощения*. Если $\Gamma(0, \omega)$ и $\Delta(0, \omega)$ не зависят от частоты, то функцию (48.19) называют лоренцевой, при этом

$$\int S(\omega)\, d\omega = 1. \tag{48.20}$$

В общем случае $\Gamma(0, \omega) = \gamma(0, \omega) + \eta$, где η — обратная величина времени продольной релаксации. Значения $\gamma(0, \omega)$ и $\Delta(0, \omega)$

определены в однофононном приближении выражениями (48.14) и (48.15). Они зависят как от частоты, так и от температуры.

48.1. Непрямые переходы при взаимодействии фотонов с экситонами. Исследованная в предыдущем параграфе полоса поглощения света в кристаллах обусловлена прямыми переходами фотонов в экситоны. При прямых переходах смещение резонансной частоты и расширение полосы поглощения обусловлены изменением (из-за взаимодействия экситонов с фононами) закона дисперсии экситонов и их временем жизни. Наряду с прямыми переходами возможно поглощение света кристаллом при непрямых переходах, когда одновременно с экситоном рождается один или несколько фононов.

Исследуем непрямые переходы в кристаллах с одной молекулой в элементарной ячейке при слабой связи экситонов с фононами молекулярного кристалла в случае, когда можно пренебречь многофононными процессами. Оператор взаимодействия фотонов с молекулами кристалла можно записать в узельном представлении

$$H_{\text{int}} = -\frac{e}{mc}\sum_{\boldsymbol{n}}(\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_{\boldsymbol{n}})\hat{\boldsymbol{p}}_{\boldsymbol{n}}) + \frac{e^2S}{2mc^2}\sum_{\boldsymbol{n}}\boldsymbol{A}^2(\boldsymbol{r}_{\boldsymbol{n}}), \qquad (48.21)$$

где m, e — масса и заряд электрона; c — скорость света; S — число оптически активных электронов в молекуле; $\hat{\boldsymbol{p}}_{\boldsymbol{n}}$ — суммарный оператор импульса этих электронов; $\boldsymbol{r}_{\boldsymbol{n}} = \boldsymbol{n} + \boldsymbol{R}_{\boldsymbol{n}}$ — вектор положения центра тяжести молекулы, занимающей узел $\boldsymbol{n}$ в решетке, $\boldsymbol{R}_{\boldsymbol{n}}$ — трансляционное смещение молекулы из узла $\boldsymbol{n}$;

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_{\boldsymbol{n}}) = \sum_{\boldsymbol{Q},\,\alpha}\sqrt{\frac{2\pi c}{V|\boldsymbol{Q}|}}\,\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{Q}\alpha}\gamma_{\boldsymbol{Q}\alpha}\exp(i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{r}_{\boldsymbol{n}}) \qquad (48.22)$$

— оператор векторного потенциала поперечной электромагнитной волны в объеме V кристалла, $\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{Q}\alpha}$ — единичные векторы поляризации фотона с волновым вектором $\boldsymbol{Q}$ ($\alpha = 1, 2$). Оператор

$$\gamma_{\boldsymbol{Q}\alpha} = a_{\boldsymbol{Q}\alpha} + a^{+}_{-\boldsymbol{Q},\,\alpha} \qquad (48.23)$$

выражается через операторы рождения $a^{+}_{\boldsymbol{Q}\alpha}$ и уничтожения $a_{\boldsymbol{Q}\alpha}$ фотонов. Оператор импульса электронов $\hat{\boldsymbol{p}}_{\boldsymbol{n}}$ в представлении операторов рождения и аннигиляции (B^{+}_{nf}, B_{nf}) дипольно разрешенных электронных возбуждений частоты ω_f на молекуле n можно записать в виде

$$\hat{\boldsymbol{p}}_{\boldsymbol{n}} = \frac{im}{e}\omega_f\boldsymbol{d}_f(B^{+}_{nf} - B_{nf}), \qquad (48.24)$$

где $\boldsymbol{d}_f$ — дипольный момент квантового перехода в f-е возбужденное состояние молекулы.

Если a — постоянная решетки, то при условии $aQ \ll 1$ можно написать

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_n) = \boldsymbol{A}(\boldsymbol{n}) + i(\boldsymbol{QR}_n)\,\boldsymbol{A}(\boldsymbol{n}) + \ldots \tag{48.25}$$

В изотропных кристаллах второе слагаемое в (48.25) ответственно за непрямые переходы. В приближении эффективной массы экситонов они впервые рассматривались в работе Демиденко [319]. Их роль по сравнению с дипольно разрешенными прямыми переходами, обусловленными первым слагаемым в (48.25), исключительно мала, так как $QR_n < 10^{-3}$.

В молекулярных кристаллах с анизотропными молекулами кроме трансляционных смещений (акустические колебания) молекулы могут совершать вращательные качания — либрации (оптические колебания). Поскольку дипольный момент анизотропной молекулы жестко с ней связан, то, учитывая в (48.25) только первое слагаемое и используя (48.22), можно написать скалярное произведение $(\boldsymbol{d}_f \boldsymbol{A}(\boldsymbol{n}))$ в виде (см. [320])

$$(\boldsymbol{d}_f \boldsymbol{A}(\boldsymbol{n})) = \sum_{Q\alpha} \sqrt{\frac{2\pi c d_f^2}{V|Q|}}\, \gamma_{Q\alpha} e^{iQn} \left[\cos\varphi^f_{n\alpha} + \sin\varphi^f_{n\alpha} \sum_{s=1}^{3} \left(\frac{\partial\varphi^f_{n\alpha}}{\partial\chi_{ns}}\right)_0 \hat{\chi}_{ns} + \ldots\right], \tag{48.26}$$

где $\varphi^f_{n\alpha}$ — равновесные значения углов между дипольным моментом $\boldsymbol{d}_f$ молекулы n и вектором поляризации $\boldsymbol{e}_{Q\alpha}$ фотона;

$$\chi_{ns} \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \zeta_{qs}\,(b_{qs} + b_{-q,\,s})\, e^{iqn} \tag{48.27}$$

— оператор угловых смещений молекулы $\boldsymbol{n}$ из равновесного положения; b_{qs} и b^+_{qs} — операторы уничтожения и рождения оптических фононов ветви s;

$$\zeta_{qs} \equiv \sqrt{\frac{\hbar}{2I_s\Omega_s(q)}} \tag{48.27а}$$

(ζ^2_{qs} — среднее значение квадрата амплитуды нулевых вращательных качаний молекулы с моментом инерции I_s и частотой $\Omega_s(\boldsymbol{q})$).

Подставив (48.24), (48.26) и (48.27) в (48.21) и ограничившись линейными членами по операторам фотонов и фононов, имеем (см. [320]) после проведения канонического преобразования

$$B_{nf} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k B_f(\boldsymbol{k}) \exp(i\boldsymbol{kn})$$

$$H_{\text{int}} = H^{(0)}_{\text{int}} + H^{(1)}_{\text{int}}, \tag{48.28}$$

где

$$H_{\text{int}}^{(0)} = \sum_{\boldsymbol{Q},\,\alpha,\,f} D(\boldsymbol{Q},\ \alpha,\ f)\,\gamma_{\boldsymbol{Q}\alpha}\,[B_f^{+}(\boldsymbol{Q}) - B_f(-\boldsymbol{Q})] \qquad (48.29)$$

— оператор взаимодействия фотонов с экситонами, описывающий прямые переходы;

$$D(\boldsymbol{Q},\ \alpha,\ f) = -i\omega_f \sqrt{\frac{2\pi d_f^2}{vc\,|\,\boldsymbol{Q}\,|}}\cos\varphi_{n\alpha}, \qquad v = V/N, \qquad (48.30)$$

$$H_{\text{int}}^{(1)} = \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{Q},\,\alpha,\,f}\sum_{s,\,q} D_{sq}(\boldsymbol{Q},\ \alpha,\ f)\,\gamma_{\boldsymbol{Q}\alpha} \times$$

$$\times\,[B_f^{+}(\boldsymbol{Q}-\boldsymbol{q}) - B_f(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{Q})]\,(b_{-q,\,s} + b_{q,\,s}^{+}) \qquad (48.31)$$

— оператор, описывающий непрямые однофононные процессы;

$$D_{sq}(\boldsymbol{Q},\ \alpha,\ f) \equiv -i\omega_f \sqrt{\frac{2\pi d_f^2}{vc\,|\,\boldsymbol{Q}\,|}}\left(\frac{\partial\varphi_{n\alpha}^{f}}{\partial\chi_{ns}}\right)_0 \zeta_{qs}\sin\varphi_{n\alpha}. \qquad (48.32)$$

В квазиклассическом приближении для одномерных кристаллов оператор типа (48.31) рассматривался ранее автором [321].

Из выражений (48.31) и (48.32) следует, что вероятность прямых переходов максимальна, когда вектор поляризации фотона $\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{Q}\alpha}$ параллелен дипольному моменту квантового перехода в молекуле ($\varphi_{n\alpha} = 0$). Наоборот, непрямые переходы имеют максимальное значение, когда вектор поляризации фотона перпендикулярен $\boldsymbol{d}_f$. Отношение полной вероятности непрямых переходов к прямым переходам при низких температурах пропорционально ζ_{qs}^2, т. е. квадрату амплитуды нулевых вращательных качаний анизотропных молекул в кристаллах. Это отношение растет с температурой примерно так же, как квадрат амплитуды вращательных качаний.

При непрямых переходах фотон одновременно превращается в пару частиц — экситон и фонон. Переход происходит при выполнении закона сохранения момента и энергии:

$$\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{k} \pm \boldsymbol{q}, \quad \omega_{\boldsymbol{Q}} = \omega(\boldsymbol{k}) \pm \Omega_s(\boldsymbol{q}), \quad \omega_{\boldsymbol{Q}} \equiv cQ.$$

В непрямых переходах все подуровни экситонной зоны играют активную роль при поглощении света. Поэтому даже при очень низкой температуре ширина полосы поглощения сравнивается с шириной экситонной зоны.

При прямых переходах взаимодействие экситонов с фононами не меняет поляризационных свойств поглощения. Это взаимодействие проявляется через неупругое рассеяние экситонов на фононах. Оно приводит к смещению экситонных подуровней и к конечному времени жизни экситонных состояний с определенным значением волнового вектора $\boldsymbol{k}$. Процессы неупругого рассеяния

экситонов на фононах проявляются и при непрямых переходах. Однако ширина полосы поглощения в основном определяется «раскрытием» экситонной зоны, а не временем жизни экситонов.

Вычисление диэлектрической проницаемости проведем на модели кристалла с одной молекулой в элементарной ячейке, имеющей форму параллелепипеда с базисными векторами $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$. Будем принимать во внимание только одно возбужденное состояние молекулы, поэтому индекс f далее будет опускаться. Предположим, что электрический дипольный момент перехода $\boldsymbol{d}$ направлен вдоль вектора $\boldsymbol{b}$ в равновесном положении. Если вектор $\boldsymbol{Q}$ направлен вдоль оси $\boldsymbol{c}$, то компоненты тензора поперечной диэлектрической проницаемости при нулевой температуре определяются согласно (46.49) соотношением

$$\varepsilon_{\alpha\alpha}(\omega, \boldsymbol{Q}) = \frac{\boldsymbol{Q}^2c^2}{\omega^2} + \frac{2c|\boldsymbol{Q}|}{\omega^2 G_{\alpha\alpha}(\boldsymbol{Q}, \omega)}, \quad \alpha = a, b, \tag{48.33}$$

где $G_{\alpha\alpha}(\boldsymbol{Q}, \omega)$ — фурье-образ (46.46) функции Грина поперечных фотонов, которая определяется выражением

$$G_{\alpha\alpha}(\boldsymbol{Q}, t) = -i\Theta(t)\langle 0|[\gamma_{\boldsymbol{Q}\alpha}(t), \gamma^+_{\boldsymbol{Q}\alpha}(0)]|0\rangle, \tag{48.34}$$

$\Theta(t)$ — ступенчатая функция, равная нулю при $t<0$ и единице при $t\geqslant 0$,

$$\gamma_{\boldsymbol{Q}\alpha}(t) = e^{iHt}\gamma_{\boldsymbol{Q}\alpha}e^{-iHt}$$

— гайзенберговское представление оператора (48.23) *),

$$H = \sum_{\boldsymbol{Q},\,\alpha}\omega_{\boldsymbol{Q}}a^+_{\boldsymbol{Q}\alpha}a_{\boldsymbol{Q}\alpha} + \sum_{s,\,q}\Omega_{sq}b^*_{sq}b_{sq} + \sum_{\boldsymbol{k}}E(\boldsymbol{k})B^+(\boldsymbol{k})B(\boldsymbol{k}) + H_{\text{int}}, \tag{48.35}$$

H_{int} определено выражением (48.28), не содержащим членов, определяющих неупругое рассеяние экситонов на фононах.

Для фононов с вектором поляризации, направленным вдоль оси $\boldsymbol{b}$, оператор H_{int} сводится к (48.29) при значении

$$D(\boldsymbol{Q}, \alpha) = D_0 \equiv -i\omega_f\sqrt{\frac{2\pi d_f^2}{vc|\boldsymbol{Q}|}}.$$

Используя далее (48.34) и (48.33), находим компоненту диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon_{bb}(\boldsymbol{Q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi\omega_f^2 d^2}{v\omega^2[\omega - E(\boldsymbol{Q}) + i\eta]},$$

соответствующую резонансному поглощению при энергии $E(\boldsymbol{Q})$.

*) Здесь и ниже в этом разделе используются единицы, при которых $\hbar = 1$.

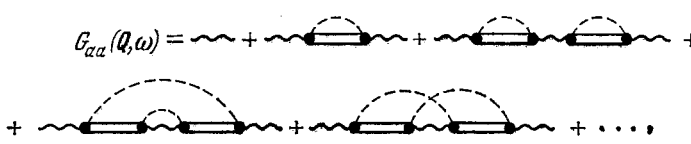
Для фотонов с вектором поляризации, направленным вдоль оси a, оператор взаимодействия H_{int} сводится к оператору

$$H_{\text{int}}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{q} \Gamma_1(q) D_0 \gamma_{Q\alpha} [B^+(Q-q) - B(q-Q)] (b_{-q,1} + b_{q,1}^+), \tag{48.36}$$

где индекс 1 указывает вращательное качание вокруг оси c;

$$\Gamma_1(q) \equiv \zeta_1(q) \left(\frac{\partial \varphi_{n1}}{\partial \chi_{n1}}\right)_0. \tag{48.37}$$

Компоненты $G_{aa}(Q, \omega)$ фурье-образа гриновской функции (48.34) при $\alpha = a$ определяются бесконечной последовательностью слагаемых, которым можно сопоставить ряд фейнмановских диаграмм



если отдельным линиям сопоставить выражения:

$$\sim\sim\sim = G_0(Q, \omega) = \frac{2c|Q|}{\omega^2 - Q^2c^2 + i\eta}$$

— фурье-образ гриновской функции свободного фотона,

$$\supset\!\subset = G_{\text{ex}}(Q, \omega) = [\omega - E(Q) + i\eta]^{-1}$$

— фурье-образ гриновской функции свободного экситона,

$$- - - - = \Delta_0(q, \omega) = 2\Omega_q [\omega^2 - \Omega^2(q) + i\eta]^{-1}$$

— фурье-образ гриновской функции свободного фонона. Узел ● соответствует функции $\frac{1}{\sqrt{N}} \Gamma_1(q) D_0$. Вклады от всех линий и узлов в каждой диаграмме надо перемножить и провести суммирование по всем значениям волновых векторов внутренних линий фотонов, экситонов и фононов. В длинноволновом приближении участвуют только фотоны с волновыми векторами $Q \approx 0$. Поэтому, пренебрегая суммированием по Q, получаем [320]

$$G_{aa}^{-1} = \frac{\omega^2 - Q^2c^2}{2c|Q|} - \frac{1}{N} \sum_{q} \frac{\Gamma_1^2(q) |D_0|^2}{\omega - E(Q-q) - \Omega(q) + i\eta}. \tag{48.38}$$

Подставив (48.38) в (48.33) при $\alpha = a$, находим компоненту тензора диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon_{aa}(\boldsymbol{Q}, \omega) = 1 - \frac{1}{v\bar{N}} \sum_{q} \frac{4\pi d_f^2 \omega_f^2 \Gamma_1^2(q)}{\omega^2 [\omega - E(\boldsymbol{Q}-\boldsymbol{q}) - \Omega(q) + i\eta]}, \quad (48.39)$$

соответствующую широкополосному поглощению света, поляризованного вдоль вектора $\boldsymbol{a}$.

Отношение интегральной интенсивности широкополосного поглощения $\operatorname{Im}\varepsilon_{aa}(\boldsymbol{Q}, \omega)$ к интегральной интенсивности резонансного поглощения $\operatorname{Im}\varepsilon_{bb}(\boldsymbol{Q}, \omega)$ равно $\langle\Gamma_1^2(q)\rangle$.

Для вычисления явного вида вещественной и мнимой части (48.39) необходимо знать структуру энергетических полос $E(\boldsymbol{k})$ и $\Omega(\boldsymbol{q})$. Для простой модели кристалла эти выражения выполнялись в [320].

§ 49. Диэлектрическая проницаемость при сильной связи экситонов с фононами

Оператор Гамильтона (47.12) в случае «сильной» связи экситонов с фононами (выполняется неравенство (47.20)) имеет вид

$$H = H_{\text{ex}} + H_{\text{vib}} + H_{\text{int}}^{(2)}. \quad (49.1)$$

Оператор взаимодействия $H_{\text{int}}^{(2)}$ согласно (47.16) не зависит от волновых векторов экситонов, а зависит только от их числа, которое определяется оператором

$$\hat{n} = \sum_{k} B_k^+ B_k, \quad (49.2)$$

поэтому можно образовать новый оператор фононов

$$\tilde{H}_{\text{vib}} = H_{\text{vib}} + H_{\text{int}}^{(2)} = \sum_{s,\,q} \hbar\Omega_s(q) \{b_{sq}^+ b_{sq} + \hat{n}\Lambda(sq)[b_{sq} + b_{s,-q}^+]\}, \quad (49.3)$$

где

$$\Lambda(sq) = \Lambda^*(s, -q) = \frac{\chi_s(q)}{\hbar\Omega_s q \sqrt{N}}. \quad (49.4)$$

Далее будут рассматриваться только состояния кристалла, в которых собственные значения оператора $\hat{n}$ равны либо нулю, либо единице, поэтому $\hat{n} = \hat{n}^2$.

Оператор $\tilde{H}_{\text{vib}}$ преобразуется к диагональному виду путем перехода от операторов b_{sq} и $B(\boldsymbol{k})$ к новым операторам β_{sq} и $A(\boldsymbol{k})$ с помощью унитарного оператора

$$S = \exp\left\{\hat{\sigma} \sum_{k} A^+(\boldsymbol{k}) A(\boldsymbol{k})\right\}, \quad (49.5)$$

где

$$\hat{\sigma} = -\hat{\sigma}^+ \equiv \sum_{s,\,q} \{\Lambda^*(sq)\,\beta^+_{sq} - \Lambda(sq)\,\beta_{sq}\}. \tag{49.6}$$

Таким образом, находим

$$b_{sq} = S\beta_{sq}S^+ = \beta_{sq} - \Lambda^*(sq)\sum_k A^+(k)\,A(k), \tag{49.7}$$

$$B(k) = SA(k)\,S^+ = \exp(-\hat{\sigma})\,A(k), \tag{49.8}$$

$$\tilde{H}_{\text{ex}} = \hbar\sum_k \omega(k)\,A^+(k)\,A(k), \tag{49.9}$$

$$\tilde{H}_{\text{vib}} = \sum_{s,\,q} \hbar\Omega_s(q)\,\{\beta^+_{sq}\beta_{sq} - \hat{n}\,|\,\Lambda(s,\,q)\,|^2\}, \tag{49.10}$$

при этом $\hat{n} = \sum_k B^+(k)\,B(k) = \sum_k A^+(k)\,A(k)$, $\hat{n} = \hat{n}^2 = 0,\ 1$. Итак, оператор энергии возбуждения кристалла принимает вид

$$\tilde{H} \equiv \tilde{H}_{\text{vib}} + \tilde{H}_{\text{int}} = \sum_k \mathscr{E}(k)\,A^+(k)\,A(k) + \sum_{s,\,q} \hbar\Omega_s(q)\,\beta^+_{sq}\beta_{sq}, \tag{49.11}$$

где

$$\mathscr{E}(k) = \hbar\omega(k) - \sum_{s,\,q} |\Lambda(s,\,q)|^2\,\Omega_s(q) \tag{49.12}$$

— энергия новых элементарных возбуждений кристалла, порождаемых оператором $A^+(k)$. Она включает энергию экситонов $\hbar\omega(k)$, соответствующую внутримолекулярным возбуждениям, и энергию деформации решетки.

Операторы β^+_{sq} порождают новые фононы в деформированной решетке. Они соответствуют колебаниям молекул относительно новых положений равновесия. Чтобы найти явный вид смещений молекул в эти положения равновесия, надо в операторе смещений (47.9) перейти к операторам новых фононов с помощью равенства (49.7) и сохранить часть, не содержащую β_{sq}. Тогда получаем

$$\Delta R^i_n = -\hat{n}\sum_{s,\,q} \sqrt{\frac{\hbar}{2I_j N\Omega_s(q)}}\,e^i_s(q)\,[\Lambda(s,\,q)\,e^{-iqn} + \text{к. с.}]. \tag{49.13}$$

В соответствии с (46.27) диэлектрическая проницаемость оптически изотропного кристалла выражается через фурье-образ запаздывающей функции Грина экситонов $G(k,\,\tilde{\omega})$ с помощью формулы

$$\varepsilon(k,\,\tilde{\omega}) = \varepsilon_0 - \frac{4\pi\omega_f d^2}{v\omega}\,G(k,\,\tilde{\omega}), \tag{49.14}$$

где

$$\tilde{\omega} = \omega + i\eta,$$

$$G(\boldsymbol{k}, \tilde{\omega}) = \frac{1}{\hbar}\int e^{i\tilde{\omega}t}\langle\langle [B(\boldsymbol{k}, t), B^{+}(\boldsymbol{k}, 0)]\rangle\rangle\, dt.$$

С помощью (49.8) и (49.11) находим

$$B(\boldsymbol{k}, t) = e^{-\sigma(t)} A(\boldsymbol{k}, 0) \exp(-\mathscr{E}(\boldsymbol{k}) t/\hbar), \tag{49.15}$$

здесь

$$\hat{\sigma}(t) = \sum_{s, q} [\hbar\Omega_s(q)]^{-1} \left[\chi_s^*(q) e^{i\Omega_s(q)t}\beta_{sq}^{+} - \chi_s(q) e^{-i\Omega_s(q)t}\beta_{sq}\right]. \tag{49.16}$$

Следовательно, запаздывающая функция Грина экситонов имеет вид

$$G(\boldsymbol{k}, t) = -i\Theta(t)\left[\overline{e^{\hat{\sigma}(t)}e^{\hat{\sigma}(0)}}\right]\exp\left[-i\mathscr{E}(\boldsymbol{k})\, t/\hbar\right], \tag{49.17}$$

где чертой обозначается усреднение колебательного состояния при температуре T. При учете (49.16) можно написать

$$\left[\overline{e^{\hat{\sigma}(t)}e^{\hat{\sigma}(0)}}\right] = \prod_{s, q} \overline{M}_{sq} \equiv \exp g(t), \tag{49.18}$$

где

$$M_{sq} = \exp\left[\alpha_{sq}^*(t)\beta_{sq}^{+} - \alpha_{sq}(t)\beta_{sq}\right]\exp\left[\alpha_{sq}(0)\beta_{sq} - \alpha_{sq}^*(0)\beta_{sq}^{+}\right], \tag{49.18a}$$

$$\alpha_{sq}(t) \equiv -\frac{\chi_s(q)}{\hbar\Omega_s(q)}\exp(-i\Omega_s(q)\, t).$$

Используя операторное тождество (см. (Г. 12))

$$\exp(\alpha^* b_s^{+} - \alpha b_s)\exp(\gamma b_s - \gamma^* b_s^{+}) = \exp\left[\alpha\gamma^*(\nu_s + 1) + \gamma\alpha^*\nu_s - (|\alpha|^2 + |\gamma|^2)(\nu_s + 1/2)\right],$$

получаем

$$g(t) = \frac{1}{\hbar^2}\sum_{s, q}\frac{|\chi_s(q)|^2}{\Omega_s^2(q)}\left[(\bar{\nu}_{sq} + 1)e^{-i\Omega_s(q)t} + \bar{\nu}_{sq}e^{i\Omega_s(q)t} - (2\bar{\nu}_{sq} + 1)\right]. \tag{49.19}$$

Итак, фурье-образ функции Грина (49.17) при учете (49.18) определяется интегралом

$$G(k, \tilde{\omega}) = -\frac{i}{\hbar}\int_0^{\infty}\exp\left\{i\left[\omega - \frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\boldsymbol{k}) + i\eta\right]t + g(t)\right\} dt. \tag{49.20}$$

Параметр η формально учитывает процессы поперечной релаксации, т. е. переход энергии экситонов в тепло.

Удобно преобразовать (49.19) к виду

$$g(t) = -g_0 + \sum_{s,\,q} \left[a_{sq} e^{-i\Omega_s(q)\,t} + c_{sq} e^{i\Omega_s(q)\,t} \right], \tag{49.21}$$

где

$$a_{sq} \equiv \frac{\bar{\nu}_{sq}+1}{\hbar^2\Omega_s^2(q)} |\chi_s(q)|^2, \quad c_{sq} = \frac{\bar{\nu}_{sq}}{\hbar^2\Omega_s^2(q)} |\chi_s(q)|^2, \tag{49.22}$$

$$g_0 = \sum_{s,\,q} (a_{sq} + c_{sq}).$$

Тогда (49.20) принимает вид

$$G(k,\,\tilde{\omega}) = -\frac{i}{\hbar} e^{-g_0} \int_0^\infty \exp\left\{ it \left[\omega - \frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(k) + i\eta \right] \right\} \sum_{n,\,m} I_{n,\,m}(t)\, dt, \tag{49.23}$$

где

$$I_{n,\,m}(t) = \frac{1}{n!m!} \left(\sum_{s,\,q} a_{sq} e^{-i\Omega_s(q)\,t} \right)^n \left(\sum_{s,\,q} c_{sq} e^{i\Omega_s(q)\,t} \right)^m.$$

Здесь n и m пробегают положительные целочисленные значения от нуля до ∞.

Предположим, что взаимодействие экситонов осуществляется только с одной оптической ветвью колебаний так, что $\Omega_s(q) \approx \Omega_0$, тогда интеграл (49.23) легко вычисляется, и мы получаем

$$G(k,\,\tilde{\omega}) = e^{-g_0} \sum_{n,\,m} \frac{a^n c^m \left[\frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(k) + (n-m)\,\Omega_0 - \omega - i\eta \right]}{n!m!\,\hbar \left\{ \left[\frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(k) + (n-m)\,\Omega_0 - \omega \right]^2 + \eta^2 \right\}}, \tag{49.24}$$

где

$$a = \sum_q \alpha_{0q}, \quad c = \sum_q c_{0q}.$$

Подставив (49.24) в (49.14), можно определить вещественную и мнимую части диэлектрической проницаемости. В этом случае кривая поглощения изображается совокупностью эквидистантных полос, отстоящих от частоты $\frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(Q)$ на расстояниях $(n-m)\,\Omega_0$. Их относительные интенсивности равны $a^n c^m / n!m!$.

Бесфононному возбуждению соответствует значение (49.24) при $n = m = 0$, т. е.

$$G_0(k,\,\tilde{\omega}) = \frac{1}{\hbar} e^{-g_0} \frac{\frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(k) - \omega + i\eta}{\left[\frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(k) - \omega \right]^2 + \eta^2}. \tag{49.25}$$

Функция Грина (49.25) бесфононного возбуждения в кристалле при учете деформируемости решетки отличается в двух отношениях от гриновской функции (46.31) экситонов в кристалле с закрепленными молекулами в узлах решетки. Во-первых, согласно (49.12) резонансная частота $\frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\boldsymbol{k})$ смещена относительно $\omega(\boldsymbol{k})$ на величину $-\sum_{s,\,q}|\Lambda(s\boldsymbol{q})|^2\,\Omega_s(\boldsymbol{q})$; во-вторых, функция (46.25) содержит множитель $\exp(-g_0)$, который меньше единицы даже при очень низкой температуре. Его роль возрастает при увеличении температуры, так как g_0 увеличивается при повышении температуры.

При очень низких температурах $c\approx 0$, поэтому в сумме по m в (49.24) сохранится только член с $m=0$. Следовательно,

$$G_{T\approx 0}(\boldsymbol{k},\,\tilde{\omega})=e^{-g_0}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{a^n\left\{\frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\boldsymbol{k})-n\Omega_0-\omega-i\eta\right\}}{n!\,\hbar\left\{\left[\frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\boldsymbol{k})-n\Omega_0-\omega\right]^2+\eta^2\right\}}, \tag{49.26}$$

n-е слагаемое в этой сумме соответствует возбуждению экситона совместно с n-фононами энергии $\hbar\Omega_0$. При условии $a<1$ вклад каждого слагаемого с ростом n убывает. Наиболее вероятно бесфононное возбуждение. Если $a>1$, то наиболее вероятно возбуждение с участием $a-1$ фононов. Величина a с ростом температуры возрастает, поэтому с повышением температуры роль многофононных процессов увеличивается.

Когда во взаимодействии экситонов с колебаниями решетки участвуют фононы с разными частотами, удобно представить функцию (49.20) в виде двух слагаемых

$$G(\boldsymbol{k},\,\tilde{\omega})=G_1(\boldsymbol{k},\,\tilde{\omega})+G_2(\boldsymbol{k},\,\tilde{\omega}), \tag{49.27}$$

где

$$G_1(\boldsymbol{k},\,\tilde{\omega})=-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{\infty}\exp\left\{i\left[\omega-\frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\boldsymbol{k})+i\eta\right]t+g(t)\right\}dt, \tag{49.28}$$

$$G_2(\boldsymbol{k},\,\tilde{\omega})=-\frac{i}{\hbar}\int_{0}^{t_0}\exp\left\{i\left[\omega-\frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\boldsymbol{k})+i\eta\right]t+g(t)\right\}dt, \tag{49.29}$$

$$t_0=\{\max\Omega_s(\boldsymbol{q})\}^{-1}. \tag{49.30}$$

При значениях $t>t_0$ функцию (49.21) можно заменить приближенным значением

$$g(t)\approx -g_0=-\sum_{s,\,q}\frac{2\bar{\nu}_{sq}+1}{\Omega_s^2(\boldsymbol{q})}|\chi_s(\boldsymbol{q})|^2. \tag{49.31}$$

Тогда в интервале частот $\left|\omega-\frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\boldsymbol{k})\right|\leqslant\frac{1}{t_0}=\max\Omega_s(q)$ значение $G_1(\boldsymbol{k},\ \omega)$ определяется выражением

$$G_1(\boldsymbol{k},\ \tilde{\omega})=e^{-g_0}[\hbar\omega-\mathscr{E}(\boldsymbol{k})+i\eta\hbar]^{-1}. \tag{49.32}$$

Эта часть фурье-образа функции Грина определяет мнимую часть диэлектрической проницаемости (49.14), что соответствует узкой «бесфононной» спектральной линии с полушириной η и максимумом в области частоты $\omega=\frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\boldsymbol{k})$, пропорциональным $\frac{1}{\eta}\exp(-g_0)$. При сильной связи экситонов с фононами $\exp(-g_0)\ll 1$, поэтому вклад $G_1(\boldsymbol{k},\ \omega)$ в диэлектрическую проницаемость мал.

При $t<t_0$ функцию (49.21) можно преобразовать к виду

$$g(t)\approx itA-t^2B^2, \tag{49.33}$$

где

$$A=\sum_{s,\ q}\frac{|\chi_s(q)|^2}{\hbar^2\Omega_s(q)}, \tag{49.34}$$

$$B^2=\frac{1}{\hbar^2}\sum_{s,\ q}(\bar{\nu}_{sq}+1/2)\,|\chi_s(q)|^2. \tag{49.35}$$

Подставив значение (49.35) в интеграл (49.29), получаем

$$G_2(\boldsymbol{k},\ \tilde{\omega})=-\frac{i}{\hbar}\int_0^{t_0}\exp\left\{it\left[\omega-\frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\boldsymbol{k})-A\right]-t\eta-t^2B^2\right\}dt.$$

Если параметр B достаточно велик, так что выполняются неравенства

$$Bt_0=\frac{B}{\max\Omega_s(q)}\gg 1 \quad\text{и}\quad B\gg\eta,$$

то верхний предел интегрирования можно распространить до бесконечности. Тогда получим (см. [322, 323])

$$G_2(\boldsymbol{k},\ \tilde{\omega})=\begin{cases}\frac{1}{2\pi B}\left(\frac{x}{B}-i\pi\right)\exp\left(-\frac{x^2}{4B^2}\right) & \text{при } \frac{|x|}{B}\ll 1,\\ [\hbar(x+i\eta)]^{-1} & \text{при } \frac{|x|}{B}\gg 1,\end{cases} \tag{49.36}$$

где

$$x\equiv\omega-A-\frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\boldsymbol{k}). \tag{49.37}$$

Подставив значение (49.36) при $\frac{|x|}{B}\ll 1$ в (49.14), находим вещественную ε' и мнимую ε'' части диэлектрической проницаемости

в области частот, близких к резонансным частотам

$$\varepsilon'(k,\ \omega)=\varepsilon_0-\frac{xS}{2B^2}\exp\left(-\frac{x^2}{4B^2}\right),$$
$$\varepsilon''(k,\ \omega)=\frac{\sqrt{\pi}\,S}{2B}\exp\left(-\frac{x^2}{4B^2}\right),\qquad S\equiv\frac{4\pi\,d^2\omega_f}{\hbar v\omega}. \tag{49.38}$$

Следовательно, в окрестности резонансной частоты при фиксированном значении $\boldsymbol{k}$, равном волновому вектору света $\boldsymbol{Q}$, зависимость от частоты имеет форму «кривой Гаусса». Параметр B определяет «ширину» кривой. Резонансная частота сдвинута на величину A (49.34) от резонансной частоты $\frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\boldsymbol{k})$, соответствующей экситонам, невзаимодействующим с колебаниями решетки.

В области, далекой от резонанса $\frac{|x|}{B}\gg 1$, согласно (49.36) и (49.14) имеем

$$\varepsilon'(\boldsymbol{k},\ \omega)=\varepsilon_0-\frac{xS}{x^2+\eta^2},\quad \varepsilon''(\boldsymbol{k},\ \omega)=\frac{\eta S}{x^2+\eta^2}.$$

В этом случае зависимость ε'' от частоты имеет «лоренцеву форму».

В связи с тем, что гамильтониан (49.1) не содержал оператора взаимодействия $H_{\text{int}}^{(1)}$ (48.1в), определяющего переходы между состояниями с различными значениями $\boldsymbol{k}$ (поперечная релаксация), эти состояния оказались независимыми. Поэтому все результаты этого параграфа остаются справедливыми и для локальных возбужденных состояний (примеси и т. д.), достаточно лишь в формулах (49.12) и последующих заменить энергии подуровней $\hbar\omega(\boldsymbol{k})$ экситонной полосы на энергию E_f соответствующих возбуждений.

В случае сильной связи определяющим взаимодействием является взаимодействие, соответствующее оператору $H_{\text{int}}^{(2)}$. Влияние оператора взаимодействия $H_{\text{int}}^{(1)}$, характеризующего взаимосвязь между подуровнями экситонной зоны, можно учесть методами теории возмущений. Такие расчеты с помощью запаздывающих функций Грина проводились в работах [276, 318] и с помощью мацубаровских гриновских функций в работе Ницовича и Еремко [324]. Как показали результаты вычислений при учете оператора $H_{\text{int}}^{(1)}$, полоса поглощения света представляет собой совокупность отдельных полос квазилоренцевой формы. Полуширина этих полос определяется мнимой частью массового оператора экситон-фононной системы (48.13), а максимумы полос соответствуют значениям частот, являющихся решениями уравнений

$$\omega-\Delta(\boldsymbol{Q},\ \omega+m\Omega_0)=\omega_0+m\Omega_0,$$

где

$$\omega_0\equiv\frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\boldsymbol{Q}).$$

В заключение этого параграфа рассчитаем с помощью выражения (49.24) форму длинноволнового края полосы поглощения. Теория далекого длинноволнового края полосы поглощения для эйнштейновской модели кристалла была развита в работах [325, 326]. В теории учитывались все возможные переходы с колебательных подуровней основного состояния на колебательные подуровни электронного возбужденного состояния, соответствующие электронному возбуждению при поглощении света с частотой $\omega < \omega_0 \equiv \frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\boldsymbol{Q})$.

Для исследования длинноволнового края полосы поглощения после подстановки выражения (49.24) в (49.14) запишем мнимую часть диэлектрической проницаемости в виде

$$\varepsilon''(\boldsymbol{Q}, \omega) = \frac{4\pi d^2}{v} e^{-g_0} \sum_p \left(\frac{c}{a}\right)^{p/2} \Lambda(\boldsymbol{Q}, \omega) J_p(2\sqrt{ac}), \qquad (49.39)$$

где

$$p = m - n, \quad \Lambda \equiv \eta\,[(\omega_0 - p\Omega_0 - \omega)^2 + \eta^2]^{-1},$$

$$J_p(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2} z\right)^{p+2m} [m!\,(p+m)!]^{-1}$$

— функция Бесселя первого рода.

Из (49.39) видно, что в образовании длинноволнового края полосы поглощения $\left(\frac{\omega_0 - \omega}{\Omega_0} \gg 1\right)$ главную роль будут играть процессы, связанные с поглощением многих фононов ($p \gg 1$). Учитывая, что

$$\frac{c}{a} = \exp\left(-\frac{\hbar\Omega_0}{kT}\right), \quad 2\sqrt{ac} = 2a \exp\left(-\frac{\hbar\Omega_0}{2kT}\right),$$

и воспользовавшись разложением функции Бесселя

$$J_p(z) \approx \frac{1}{2\pi p} \exp\left(-p \ln \frac{2p}{ez}\right), \quad p \gg 1.$$

где e — основание натурального логарифма, получим из (49.39) известную эмпирическую формулу Урбаха [327]

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{4\pi d^2}{v\eta} \sqrt{\frac{2\pi(\omega_0 - \omega)}{\Omega_0}}\, e^{-g_0} \exp\left(-\frac{\sigma\hbar[\omega_0 - \omega]}{kT}\right), \qquad (49.40)$$

где

$$\omega_0 - \omega \gg \Omega_0, \quad \sigma = 1 + \frac{kT}{\hbar\Omega_0} \ln \frac{\omega_0 - \omega}{e\Omega_0 a}.$$

§ 50. Диэлектрическая проницаемость при возбуждении вибронных состояний в молекулярных кристаллах

В предыдущих параграфах рассматривались возбужденные состояния молекулярных кристаллов, соответствующие простым внутримолекулярным (в частности, электронным) возбуждениям. Однако в молекулах, из которых образуются кристаллы, внутримолекулярные возбуждения, вообще говоря, являются сложной комбинацией электронных возбуждений и внутримолекулярных колебаний. Такие внутримолекулярные состояния принято называть вибронными возбуждениями.

Возникает вопрос, как преобразуются в кристалле вибронные возбуждения молекул. Теория вибронных состояний молекулярных кристаллов впервые развивалась Давыдовым [278] на основе предположения о неразрывной связи электронного и колебательного возбуждений. Вибронные возбуждения этого типа можно назвать одночастичными, так как они характеризуются определенным значением волнового вектора $\boldsymbol{Q}$. Дальнейшее развитие эта теория получила в работе Бингеля [328] и др.

Используя теорию возмущений, Рэй [329] впервые стал рассматривать вибронные состояния, соответствующие двухчастичным возбуждениям. Затем в ряде работ Рашбы [330, 331] была предложена «динамическая теория» вибронных состояний, согласно которой различные вибронные возбуждения кристаллов определялись как связанные и диссоциированные состояния пары квазичастиц, соответствующих экситонным и колебательным возбуждениям. Эта теория использовала наглядное, но малообоснованное понятие локализации экситона на одной молекуле и переоценивала роль изменения частоты внутримолекулярных колебаний при электронном возбуждении. Наиболее интересным следствием теории Рашбы было указание на возможность существования в кристалле квазинепрерывных полос поглощения света, обязанных одновременному возникновению в кристалле при возбуждении светом двухчастичных возбуждений — свободных экситонов и внутримолекулярных колебаний.

Теория вибронных спектров молекулярных кристаллов, основанная на естественном обобщении обычной теории экситонов, развивалась в работах Серикова и автора [332, 333]. Основные положения этой теории будут изложены ниже. Напомним прежде всего некоторые особенности вибронных возбуждений свободных молекул. Теория таких возбуждений хорошо развита в большом числе оригинальных работ и описана в ряде обзоров и монографий (см., например, [334, 335]). При описании вибронных состояний свободных молекул будем использовать представление вторичного квантования, которое удобно при обобщении на кристаллы. Рассмотрим для простоты только основное $f=0$ и одно невырож-

денное электронное возбуждение $f=1$. Предположим, что внутримолекулярное колебание частоты Ω_0 в основном электронном состоянии молекулы относится к невырожденному полносимметричному типу. При переходе молекулы в возбужденное невырожденное электронное состояние согласно Яну и Теллеру [336] симметрия равновесной конфигурации молекулы не меняется, поэтому можно рассматривать одну нормальную координату невырожденных колебаний молекулы, которую обозначим буквой q.

В адиабатическом приближении энергии электронов в основном $E_0(q)$ и электронном возбужденном $E_1(q)$ состояниях являются операторами потенциальной энергии колебаний ядер. Поскольку в разных электронных состояниях атомные ядра движутся в разных потенциальных ямах, то в гармоническом приближении, при переходе молекулы из основного в возбужденное электронное состояние изменяются:

а) частота внутримолекулярных колебаний

$$\Delta\Omega = \Omega_1 - \Omega_0; \tag{50.1}$$

б) смещаются равновесные положения ядер так, что $\min E_0(q)$ соответствует значению $q=0$, $\min E_1(q)$ соответствует значению $q_1 \neq 0$. Далее будем использовать обозначение

$$\Delta E = E_1(q) - E_0(0). \tag{50.2}$$

В кондоновском приближении возбужденные состояния молекулы можно описать функциями

$$|f, \mu\rangle \equiv \psi_f(r, 0)\,\varphi_{f\mu}(q), \quad f=0, 1, \quad \mu=0, 2, \ldots, \tag{50.3}$$

где $\psi_f(r, 0)$ описывает электронные состояния молекулы при равновесной конфигурации ядер, соответствующей основному состоянию ($q=0$); $\varphi_{f\mu}(q)$ — функция μ-го колебательного состояния молекулы, находящейся в f-м электронном состоянии. Функции (50.3) удовлетворяют условиям ортонормируемости и являются вещественными собственными функциями оператора Гамильтона для возбужденных состояний молекулы

$$H_{\text{mol}} = \Omega_0 b^+ b + [\Delta E + \Delta\Omega\,(b^+ b + 1/2)]\,B^+ B. \tag{50.4}$$

Операторы рождения и аннигиляции колебательных (b^+, b) и электронных (B^+, B) возбуждений молекулы действуют в пространстве функций (50.3) независимо на колебательную и электронную функции по правилам

$$\begin{aligned} b\,|f, \mu\rangle &= \sqrt{\mu}\,|f, \mu-1\rangle, \quad b^+|f, \mu\rangle = \sqrt{\mu+1}\,|f, \mu+1\rangle, \\ B\,|f, \mu\rangle &= \sqrt{f}\,|f-1, \mu\rangle, \quad B^+|f, \mu\rangle = \sqrt{1-f}\,|f+1, \mu\rangle. \end{aligned} \tag{50.5}$$

Функции $|f, \mu\rangle$ могут быть получены из функций $|0, 0\rangle$ основного состояния молекулы путем последовательного применения

операторов b^+, B^+:

$$|f,\ \mu\rangle = \frac{1}{\sqrt{\mu}}\,(b^+)^{\mu}\,(B^+)^f\,|0,\ 0\rangle, \qquad f=0,\ 1. \tag{50.6}$$

Собственные значения оператора (50.4) равны

$$\langle f,\ \mu\,|\,H\,|f,\ \mu\rangle = \mu\Omega_0 + [\Delta E + \Delta\Omega\,(\mu+{}^1/_2)]f. \tag{50.7}$$

Взаимодействие между молекулой и поперечной электромагнитной волной

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0\cos(\boldsymbol{Qr}-\omega t), \quad (\boldsymbol{E}_0\boldsymbol{Q})=0$$

в координатном представлении имеет вид

$$H_{\text{int}} = \hat{w}e^{-i\omega t} + \hat{w}^+e^{i\omega t}, \tag{50.8}$$

где

$$\hat{w} = \frac{ie\boldsymbol{E}_0}{m\omega}\,e^{i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{r}}\hat{\boldsymbol{p}}, \qquad \boldsymbol{r}=\sum_i \boldsymbol{r}_i, \quad \hat{\boldsymbol{p}}=\sum_i \hat{\boldsymbol{p}}_i, \tag{50.9}$$

e, m, $\boldsymbol{r}_i$, $\boldsymbol{p}_i$ — заряд, масса, координата и импульс i-го электрона молекулы. Предположим, что переход молекулы в возбужденное электронное состояние характеризуется электрическим дипольным моментом

$$\boldsymbol{d}_{10} = e\int \psi_1 \boldsymbol{r}\psi_0\,d\tau.$$

В длинноволновом приближении в представлении с базисными функциями (50.3) оператор (50.9) принимает вид [332, 333]

$$\hat{w} = -\,\boldsymbol{E}_0\boldsymbol{d}_{10}\,(V^+ - V)\,e^{i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{r}_0}, \tag{50.10}$$

где $\boldsymbol{r}_0$ — координата центра тяжести молекулы,

$$V = B\exp[\xi\,(b^+ - b)]\exp[\beta\,(b^+b^+ - bb)] \tag{50.11}$$

— оператор вибронных возбуждений, зависящих от двух безразмерных параметров

$$\xi = \frac{1}{2}\,q_1\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega_0}} \quad \text{и} \quad \beta = \frac{1}{4}\ln\Omega_0/\Omega_1, \tag{50.11а}$$

которые определяют взаимосвязь электронных возбуждений и внутримолекулярных колебаний. Параметр ξ равен отношению смещения равновесного положения нормальной координаты q_1 к удвоенной амплитуде нулевых колебаний $\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega_0}}$ молекулы в основном состоянии. Можно показать, что ξ^2 равно отношению интегральных интенсивностей полос молекулярного поглощения, соответствующих одноквантовому вибронному и чисто электронному переходу.

Оператор электрического дипольного момента перехода из основного $|0,\ 0\rangle$ в возбужденное состояние $|1,\ \mu\rangle$ в представлении

с базисными функциями (50.3) в приближении Кондона имеет вид

$$\widehat{(er)}_{10} = \boldsymbol{d}_{10}(V^+ + V). \tag{50.12}$$

Из (50.12) следует, что в приближении Кондона поляризация вибронных переходов совпадает с поляризацией чисто электронного перехода. В табл. 17 приведены значения Ω_0, $\Delta\Omega$ и ξ^2 для вибронных возбуждений некоторых молекул с участием полносимметричных колебаний.

Таблица 17

Параметры вибронных возбуждений некоторых молекул

—	Частота электронного перехода, $см^{-1}$	Ω_0, $см^{-1}$	$\Delta\Omega$, $см^{-1}$	ξ^2
Бензол	38 089	992	—69	1,4
Нафталин	32 020	760	—58	0,4
Антрацен	27 570	1400	0	0,9

Оператор энергии молекулярного кристалла с одной жестко закрепленной молекулой в каждой элементарной ячейке, положение которой характеризуется вектором решетки $\boldsymbol{n}$, в узельном представлении записывается в виде

$$H = \sum_{n} H_n + \frac{1}{2}\sum_{n,\,m}{}' W_{nm}, \tag{50.13}$$

где H_n — оператор энергии молекулы, занимающей узел $\boldsymbol{n}$, W_{nm} — оператор энергии взаимодействия молекул $\boldsymbol{n}$ и $\boldsymbol{m}$. Если пренебречь перекрыванием волновых функций соседних молекул, то волновые функции колебательных и вибронных состояний молекул, расположенных в узлах решетки $\boldsymbol{n}$, образуют ортонормированный базис

$$|\boldsymbol{n};\ f,\ \mu\rangle. \tag{50.14}$$

В этом базисе оператор энергии (отсчитываемой от основного состояния) кристалла принимает вид

$$H = \sum_{n} \hbar\{\Omega_0 b_n^+ b_n + [\omega_{10} + \Delta\Omega\,(b_n^+ b_n + 1/2)]B_n^+ B_n\} + \sum_{n,\,m}{}' M_{nm} V_n^+ V_m, \tag{50.15}$$

где

$$\hbar\omega_{10} = E_1(q_1) - E_0(0) + D, \tag{50.15а}$$

D — изменение энергии взаимодействия всех молекул кристалла с одной из них, когда последняя переходит в возбужденное элек-

тронное состояние. В кондоновском приближении D не зависит от внутримолекулярных колебаний, Ω_0 — частота внутримолекулярных полносимметричных колебаний в кристалле.

Полносимметричные внутримолекулярные колебания не обладают электрическим дипольным моментом, поэтому резонансное взаимодействие между ними мало и соответствующие зоны коллективных возбуждений обладают очень малой шириной $1-2$ *см*$^{-1}$. Следовательно, с хорошей точностью полносимметричные внутримолекулярные колебания можно рассматривать как локальные; матричные элементы резонансного взаимодействия электронных возбуждений

$$M_{nm} = \boldsymbol{d}_{10}^2 (|\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m}|)^{-3} (1-3\cos^2\vartheta),$$

ϑ — угол между векторами $\boldsymbol{d}$ и $(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})$ характеризуют обмен возбуждением между молекулами $\boldsymbol{n}$ и $\boldsymbol{m}$.

Операторы b_n, B_n относятся к молекуле $\boldsymbol{n}$. Они перестановочны между собой и действуют на функции (50.14) по правилам (50.5). Операторы, относящиеся к разным молекулам, перестановочны. Ниже мы рассматриваем только состояния кристалла с одним электронным возбуждением $\sum_n B_n^+ B_n = 1$, поэтому паулевские операторы электронных возбуждений B_n можно заменить бозевскими, т. е. будет предполагаться выполнение перестановочных соотношений

$$[B_n,\ B_m^+] = \delta_{nm}, \quad [B_n,\ B_m] = 0.$$

Операторы вибронных возбуждений V_n в соответствии с (50.11) выражаются через операторы b_n и B_n равенством

$$V_n = B_n \exp[\xi (b_n^+ - b_n)] \exp[\beta (b_n^+ b_n - b_n b_n)]. \qquad (50.16)$$

Оператор удельного электрического дипольного момента кристалла в координатном представлении определяется выражением $\boldsymbol{P}_n = e\boldsymbol{r}_n/v$, где v — объем элементарной ячейки. В представлении с базисом (50.14) этот оператор преобразуется к виду

$$\boldsymbol{P}_n = \frac{1}{v}\boldsymbol{d}_{10}(V_n^+ + V_n). \qquad (50.17)$$

Оператор взаимодействия поперечной электромагнитной волны

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0 e^{\eta t} \exp[i(\boldsymbol{k}\boldsymbol{r} - \omega t)], \quad (\boldsymbol{E}_0\boldsymbol{k}) = 0,$$

с кристаллом в области частот, близких к частоте перехода ω_{10}, в соответствии с (50.8) и (50.10) имеет вид

$$H_{\text{int}} = -\boldsymbol{E}_0\boldsymbol{d}_{10}\sum_n (V_n^+ - V_n) e^{\eta t} \exp[i(\boldsymbol{k}\boldsymbol{n} - \omega t)]. \qquad (50.18)$$

Вычислим средний удельный электрический дипольный момент, возникающий к моменту t в кристалле под влиянием возмущения

(50.18). Повторяя вычисления, аналогичные проведенным в § 46 и § 48, получим связь между поперечной диэлектрической проницаемостью в области частот, близких к частотам вибронных переходов ($\omega \sim \omega_{10}$), и фурье-образом запаздывающей функции Грина вибронов

$$\varepsilon_{xy}(\boldsymbol{k}, \omega) = \varepsilon^0_{xy} - \frac{4\pi d^x_{10}\, d^y_{10}}{v} G(\boldsymbol{k}, \tilde{\omega}), \qquad \tilde{\omega} = \omega + i\eta, \tag{50.19}$$

где

$$G(\boldsymbol{k}, \tilde{\omega}) = \sum_{n} e^{-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{n}} G(n, \tilde{\omega}), \tag{50.20}$$

$$G(\boldsymbol{n}, \tilde{\omega}) = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t - \eta t}\, G(\boldsymbol{n}, t)\, dt, \tag{50.21}$$

$$G(\boldsymbol{n}, t) \equiv \langle\langle V_n;\ V_0 \rangle\rangle_t = -i\Theta(t)\, \mathrm{Sp}\, \{\rho_0 [V_n(t),\ V_0^+(0)]\}, \tag{50.22}$$

$$V_n(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} Ht\right) V_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Ht\right).$$

При вычислении запаздывающей функции Грина (50.22) усреднение с помощью матрицы плотности можно заменить усреднением по основному состоянию молекул без внутримолекулярных возбуждений $|0, 0\rangle$, так как энергия последних значительно превышает тепловую энергию даже при комнатных температурах. Таким образом, будем считать

$$G(\boldsymbol{n}, t) \equiv \langle\langle V_n;\ V_0 \rangle\rangle_t = -i\Theta(t) \langle 00 | [V_n(t),\ V_0^+(0)] | 00 \rangle. \tag{50.23}$$

50.1. Вибронные спектры с участием полносимметричных внутримолекулярных колебаний (при $\xi^2 \ll 1$). Вычислим диэлектрическую проницаемость кристалла, обусловленную вибронными возбуждениями с участием полносимметричных внутримолекулярных колебаний, энергия которых $\hbar\Omega_0$ значительно превышает энергетическую ширину экситонных состояний. В этом случае изменение состояния экситона внутри зоны не может породить внутримолекулярное колебание.

Характер вибронных возбуждений с участием полносимметричных внутримолекулярных колебаний определяется шириной экситонной зоны, дипольным электрическим моментом электронного возбуждения $\boldsymbol{d}_{10}$ и значением параметров ξ и β (см. (50.11а)), определяющих связь электронного и внутримолекулярного колебательного возбуждений. Рассмотрим два предельных случая.

Случай А. Смещения равновесных положений ядер при возбуждении молекул малы $\xi^2 \ll 1$, частота внутримолекулярных колебаний не меняется $\beta = 0$.

При $\xi^2 \ll 1$ в вибронных операторах (50.16) можно сохранить только линейные по ξ члены, т. е. положим

$$V_n = B_n [1 + \xi (b_n^+ - b_n)]. \tag{50.24}$$

В этом случае запаздывающая функция Грина (50.23) изображается в виде суммы двух слагаемых

$$\langle\langle V_n;\ V_0^+\rangle\rangle_t = \langle\langle B_n;\ B_0^+\rangle\rangle_t + \xi^2\,\langle\langle B_n b_n;\ B_0^+ b_0^+\rangle\rangle_t. \qquad (50.25)$$

Согласно (50.19) для определения диэлектрической проницаемости надо знать фурье-образ гриновской функции по пространственной $\boldsymbol{n}$ и временной t переменным

$$G(\boldsymbol{Q},\ \omega) = \sum_{\boldsymbol{n}} \int \exp\{-i[\boldsymbol{Q}\boldsymbol{n} - \omega t] - \eta t\}\,\langle\langle V_n;\ V_0^+\rangle\rangle_t\, dt. \qquad (50.26)$$

Для вычисления интегралов, входящих в (50.26), надо знать явную зависимость операторов b_n и B_n от времени в представлении взаимодействия. При определении этой зависимости вместо гамильтониана (50.15) можно использовать гамильтониан

$$H_0 = \hbar \sum_{\boldsymbol{n}} (\Omega_0 b_{\boldsymbol{n}}^+ b_n + \omega_{10} B_{\boldsymbol{n}}^+ B_n) + \sum_{n,\ m} M_{nm} B_{\boldsymbol{n}}^+ B_m. \qquad (50.27)$$

Замена оператора (50.15) оператором (50.27) соответствует предположению, что в кристалле резонансное взаимодействие между молекулами с участием чисто электронных возбуждений значительно больше резонансных взаимодействий с участием вибронных возбуждений. Отношение вторых к первым равно ξ^2.

С помощью канонического преобразования

$$B_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}} B_{\boldsymbol{k}} e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{n}}, \quad [B_{\boldsymbol{k}},\ B_{\boldsymbol{k}_1}^+] = \delta_{\boldsymbol{k},\,\boldsymbol{k}_1} \qquad (50.28)$$

оператор (50.27) преобразуется к диагональному виду

$$H_0 = \hbar\Omega_0 \sum_{\boldsymbol{n}} b_{\boldsymbol{n}}^+ b_n + \hbar \sum_{\boldsymbol{k}} \omega_{\boldsymbol{k}} B_{\boldsymbol{k}}^+ B_{\boldsymbol{k}}, \qquad (50.29)$$

где

$$\omega_{\boldsymbol{k}} = \omega_0 + \frac{1}{\hbar} \sum_{\boldsymbol{n}}{}' M_{n0}\, e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{n}}. \qquad (50.30)$$

Из (50.29) следует временная зависимость

$$b_n(t) = b_n \exp(-i\Omega_0 t), \quad B_{\boldsymbol{k}}(t) = B_{\boldsymbol{k}} \exp(-i\omega_{\boldsymbol{k}} t).$$

Поэтому в соответствии с (50.28) имеем

$$B_n(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}} B_{\boldsymbol{k}} \exp[i(\boldsymbol{k}\boldsymbol{n} - \omega_{\boldsymbol{k}} t)].$$

Следовательно, временные гриновские функции, входящие в (50.25), имеют вид

$$\langle\langle B_n;\ B_0\rangle\rangle_t = -\frac{i\Theta(t)}{N}\sum_k \exp\{i[\boldsymbol{kn}-\omega_k t]\},$$

$$\langle\langle B_n b_n;\ B_0^+ b_0^+\rangle\rangle_t = -\frac{i\Theta(t)}{N}\delta_{n0}\sum_k \exp\{i(\omega_k+\Omega_0)t\}. \tag{50.31}$$

Подставив значения (50.31) в (50.25) и (50.26), получаем

$$G(\boldsymbol{Q},\ \omega) = \frac{1}{\hbar[\omega-\omega_{\boldsymbol{Q}}+i\eta]} + \xi^2 F(\tilde{\omega}), \tag{50.32}$$

где

$$F(\tilde{\omega}) \equiv \frac{1}{\hbar N}\sum_k [\tilde{\omega}-\omega_k-\Omega_0+i\eta]^{-1}. \tag{50.33}$$

Выделив в диэлектрической проницаемости (50.19) после подстановки (50.32) вещественную ε' и мнимую ε'' части, находим

$$\varepsilon'_{xy} = \varepsilon^0_{xy} - \frac{4\pi d^x_{10} d^*_{10 y}}{v\hbar}\left[\frac{\omega-\omega_{\boldsymbol{Q}}}{(\omega-\omega_{\boldsymbol{Q}})^2+\eta^2} + \xi^2\hbar\,\mathrm{Re}\,F(\tilde{\omega})\right], \tag{50.34}$$

$$\varepsilon''_{xy} = \frac{4\pi d^x_{10} d^*_{10 y}}{v\hbar}\left[\frac{\eta}{(\omega-\omega_{\boldsymbol{Q}})^2+\eta^2} - \xi^2\,\hbar\,\mathrm{Im}\,F(\tilde{\omega})\right], \tag{50.35}$$

где

$$\hbar\,\mathrm{Re}\,F(\tilde{\omega}) = \frac{1}{N}\sum_k \frac{\omega-\omega_k-\Omega_0}{(\omega-\omega_k-\Omega_0)^2+\eta^2}, \tag{50.36}$$

$$-\hbar\,\mathrm{Im}\,F(\tilde{\omega}) = \frac{1}{N}\sum_k \frac{\eta}{(\omega-\omega_k-\Omega_0)^2+\eta^2}. \tag{50.37}$$

Мнимая часть диэлектрической проницаемости (50.35) характеризует частотную зависимость истинного поглощения света кристаллом *). Первое слагаемое в (50.35) соответствует узкополосному резонансному поглощению фотонов с частотой $\omega_{\boldsymbol{Q}}$ и волновым вектором $\boldsymbol{Q}$ в результате образования в кристалле экситонов с частотой $\omega_{\boldsymbol{Q}}$ и квазиимпульсом $\hbar\boldsymbol{Q}$. Второе слагаемое в (50.35) характеризует широкополосное поглощение в области частот

$$\Omega_0 + \min\omega_k \leqslant \omega \leqslant \Omega_0 + \max\omega_k. \tag{50.38}$$

Оно обусловлено одновременным рождением в кристалле двух частиц: экситона и фонона внутримолекулярных колебаний. Такое

*) При прохождении электромагнитной волны частоты ω (с плотностью энергии $J_0(\omega)$) в кристалле в единице объема в единицу времени поглощается энергия $\varepsilon''\omega J_0(\omega)$.

поглощение называют *двухчастичным*. Так как внутримолекулярное колебание локально, то при поглощении фотона закон сохранения импульса не выполняется. Экситон рождается с произвольным квазиимпульсом $\hbar\boldsymbol{k}$ и частотой $\omega = \omega_k + \Omega_0$, определяемой законом сохранения энергии.

Распределение интенсивности поглощения в широкой полосе характеризуется функцией (50.37). Легко найти явный вид распределения интенсивности поглощения в вибронной полосе одномерного кристалла. Положим

$$\boldsymbol{n} = \boldsymbol{a}n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, N/2 \quad \text{при} \quad N \gg 1.$$

В одномерном кристалле при вычислении энергии экситонов можно пользоваться приближением ближайших соседей. Тогда энергия экситонов

$$\hbar\omega_k = \hbar\omega_{10} - L\cos \boldsymbol{k}\boldsymbol{a}, \qquad \boldsymbol{k} \parallel \boldsymbol{a}.$$

Ширина экситонной зоны равна $2L$. При $L > 0$ экситоны имеют положительную эффективную массу. Резонансная частота в области малых значений волновых векторов ($Qa \ll 1$) определяется равенством

$$\hbar\omega_Q = \hbar\omega_{10} - L.$$

Полагая $\boldsymbol{k}\boldsymbol{a} = x$ и переходя в (50.33) от суммы к интегралу, получаем

$$F(\tilde{\omega}) = \frac{1}{2\pi\hbar\,|L|} \int\limits_{-\pi}^{\pi} \frac{dx}{A + \cos x}, \tag{50.39}$$

где

$$|L|\,A = \hbar\,(\omega - \omega_{10} - \Omega_0 + i\eta).$$

При достаточно малом значении η интеграл (50.39) имеет значения

$$|L|\,F(\tilde{\omega}) = \begin{cases} -\dfrac{1}{\sqrt{y^2-1}} & \text{при} \quad y < -1, \\ -\dfrac{1}{\sqrt{1-y^2}} & \text{при} \quad -1 \leqslant y \leqslant 1, \\ \dfrac{1}{\sqrt{y^2-1}} & \text{при} \quad y > 1, \end{cases} \tag{50.40}$$

при этом

$$y\,|L| = \hbar\,(\omega - \omega_{10} - \Omega_0). \tag{50.40а}$$

Отношение интегрального широкополосного (двухчастичного) поглощения к резонансному (одночастичному) чисто экситонному равно ξ^2. Широкополосное поглощение не зависит от знака эффективной массы экситона. Согласно (50.40) на краях широкополосного

поглощения коэффициент поглощения достигает очень больших значений. Это связано с приближением $\eta \to 0$ и $\Delta\Omega = 0$. Как мы увидим ниже, в случае $\Delta\Omega \neq 0$ коэффициент поглощения имеет нулевое значение при значениях $|y| = 1$.

Случай Б. Смещения равновесных положений ядер при возбуждении молекулы малы $\xi^2 \ll 1$, частота внутримолекулярных колебаний меняется ($\Delta\Omega \neq 0$). В этом случае вибронные операторы V_n можно записать в виде

$$V_n = B_n [1 + \xi (b_n^+ - b_n)] \exp [\beta (b_n^+ b_n^+ - b_n b_n)]. \qquad (50.41)$$

Введем величину $x = \frac{\Omega_0 - \Omega_1}{\Omega_0 + \Omega_1}$ и воспользуемся тождеством *)

$$\exp [\beta (b^+ b^+ - bb)] = \exp \left(\frac{x}{2} b^+ b^+\right) (1 - x^2)^{1/2 (b^+ b + 1/2)} \exp \left(-\frac{x}{2} bb\right).$$

Тогда при учете только однофононных вибронов можно преобразовать (50.41) к виду

$$V_n = B_n [1 + \xi (b_n^+ - b_n)] (1 - x^2)^{1/2 (b_n^+ b_n + 1/2)}. \qquad (50.42)$$

При малых ξ оператор энергии (50.15) упрощается

$$H = \sum_n \hbar \{\Omega_0 b_n^+ b_n + [\omega_{10} + \Delta\Omega (b_n^+ b_n + 1/2)] B_n^+ B_n\} + \sum_{n,\, m} M_{nm}^{(x)} B_n^+ B_m, \qquad (50.43)$$

где

$$M_{nm}^{(x)} = \sqrt{1 - x^2}\, M_{nm}.$$

Согласно (50.19)—(50.21) диэлектрическая проницаемость, обусловленная вибронными возбуждениями, определяется выражением

$$\varepsilon_{xy}(\boldsymbol{k}, \tilde{\omega}) = \varepsilon_{xy}^0 - \frac{4\pi d_{10}^x d_{10}^y}{v} \langle\langle V_n;\ V_0^+ \rangle\rangle_{\boldsymbol{Q}, \tilde{\omega}}, \qquad (50.44)$$

где

$$\langle\langle V_n;\ V_0^+ \rangle\rangle_{\boldsymbol{Q}, \tilde{\omega}} = \sum_n e^{-i\boldsymbol{Q}n} \langle\langle V_n;\ V_0^+ \rangle\rangle_{\tilde{\omega}} \qquad (50.45)$$

—фурье-образ по пространственной переменной n;

$$\langle\langle V_n;\ V_0^+ \rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t - \eta t} \langle\langle V_n;\ V_0^+ \rangle\rangle_t\, dt \qquad (50.46)$$

— фурье-образ по временной переменной t.

*) Доказательство дано в работе [333].

Запаздывающая функция Грина вибронных операторов с точностью до членов ξ^2 в приближении (50.42) имеет два слагаемых

$$\langle\langle V_n;\ V_0^+\rangle\rangle_t = \sqrt{1-x^2}\,\langle\langle B_n;\ B_0^+\rangle\rangle_t + \xi^2(1-x^2)^{3/2}\,\langle\langle B_n b_n;\ B_0^+ b_0^+\rangle\rangle_t.$$

Используя (50.46), получим соответствующее выражение для фурье-образа по временной переменной

$$\langle\langle V_n;\ V_0^+\rangle\rangle_{\tilde\omega} = \sqrt{1-x^2}\,\langle\langle B_n;\ B_0^+\rangle\rangle_{\tilde\omega} + \xi^2(1-x^2)^{3/2}\,\langle\langle B_n b_n;\ B_0^+ b_0^+\rangle\rangle_{\tilde\omega}. \tag{50.47}$$

Вычисление обоих слагаемых в (50.47) можно выполнить, используя уравнение (46.29). При учете (50.43) получаем уравнение для фурье-образа $\langle\langle B_n;\ B_n^+\rangle\rangle_{\tilde\omega}$:

$$\hbar\left(\omega - \omega_{10} - \frac{1}{2}\Delta\Omega\right)\langle\langle B_n;\ B_0^+\rangle\rangle_{\tilde\omega} - \sum_m{}' M_{nm}\,\langle\langle B_m;\ B_0^+\rangle\rangle_{\tilde\omega} = \delta_{n0}.$$

Умножим обе части этого уравнения на $\exp(-i\boldsymbol{Qn})$, тогда, учитывая равенство типа (50.45) и

$$\omega_{\boldsymbol{Q}}^{(x)} = \omega_{10} + \frac{1}{2}\Delta\Omega + \frac{1}{\hbar}\sum_n{}' M_{nm}^{(x)} \exp\{i\boldsymbol{Q}[\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m}]\}, \tag{50.48}$$

находим

$$\langle\langle B_n;\ B_0^+\rangle\rangle_{\boldsymbol{Q},\,\tilde\omega} = \left[\hbar\left(\tilde\omega - \omega_{\boldsymbol{Q}}^{(x)}\right)\right]^{-1}, \tag{50.49}$$

где $\omega_{\boldsymbol{Q}}^{(x)}$ — частота свободного экситона с волновым вектором $\boldsymbol{Q}$; $\frac{1}{2}\Delta\Omega = \frac{1}{2}(\Omega_1 - \Omega_0)$ — изменение энергии нулевых колебаний молекулы при переходе в f-е возбужденное состояние, $\tilde\omega \equiv \omega + i\eta$.

Для определения второго слагаемого в (50.47) найдем вначале систему уравнений для более общей функции

$$g_{m-n,\,n}(\tilde\omega) \equiv \langle\langle B_m b_n;\ B_0^+ b_0^+\rangle\rangle_{\tilde\omega}. \tag{50.50}$$

При $\boldsymbol{m} = \boldsymbol{n}$ она отвечает вибронным однофононным возбуждениям.

Используя равенство (50.46) и (50.43), имеем

$$\hbar\left(\tilde\omega - \Omega_0 - \frac{1}{2}\Delta\Omega - \omega_{10}\right) g_{m-n,\,n}(\tilde\omega) = \delta_{mn}\delta_{n0} + \sum_\mu M_{\mu m}^{(x)} g_{\mu-m,\,n}(\tilde\omega) + \Delta\Omega\,\delta_{mn} g_{m-n,\,n}(\tilde\omega).$$

Умножив эти уравнения на $\exp\{-i[\boldsymbol{Qn} + \boldsymbol{k}(\boldsymbol{m}-\boldsymbol{n})]\}$ и просуммировав по всем значениям $\boldsymbol{n}$ и $\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m}$, находим

$$\hbar\left(\tilde\omega - \Omega_0 - \omega_k^{(x)}\right) g(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{Q},\ \tilde\omega) = 1 + \hbar\Delta\Omega\, g_0(\tilde\omega), \tag{50.51}$$

где

$$g(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega}) \equiv \sum_{n,\ m-n} \exp\left[-i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{n} - i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{m}-\boldsymbol{n})\right] g_{m-n,\,n}(\tilde{\omega}), \quad (50.52)$$

$$G(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega}) = \sum_{n} e^{-i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{n}} g_{0n}(\tilde{\omega}) = \frac{1}{N}\sum_{k} g(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega}), \quad (50.53)$$

величина $\omega_{\boldsymbol{k}}^{(x)}$ определена выражением (50.48).

Из уравнения (50.51) при учете (50.53) следует

$$G(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega}) \equiv \langle\langle B_n b_n;\ B_0^{\dagger} b_0^{\dagger}\rangle\rangle_{\boldsymbol{Q},\,\tilde{\omega}} = \frac{F(\tilde{\omega})}{1-\hbar\Delta\Omega F(\tilde{\omega})}, \quad (50.54)$$

где функция $F(\tilde{\omega})$ определена выражением (50.33) при замене $\omega_{\boldsymbol{k}} \to \omega_{\boldsymbol{k}}^{(x)}$.

Итак, диэлектрическая проницаемость (50.44) вибронных возбуждений имеет вид

$$\varepsilon_{xy}(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega}) = \varepsilon_{xy}^{0} - \frac{4\pi dx_{10}\,dy_{10}}{v}\left\{\left[\hbar\left(\tilde{\omega}-\omega_{\boldsymbol{Q}}^{(x)}\right)\right]^{-1} + \xi^2\left(1-x^2\right)^{3/2} G(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega})\right\}. \quad (50.55)$$

Мнимая часть первого слагаемого в фигурных скобках (50.55) определяет резонансное поглощение, соответствующее образованию свободного экситона с частотой $\omega_{\boldsymbol{Q}}^{(x)}$ в кристалле. Мнимая часть второго слагаемого в (50.55) характеризует однофононные вибронные возбуждения.

Для простого одномерного кристалла функция $F(\tilde{\omega})$ определена выражениями (50.40) при значениях

$$y = \frac{\hbar(\omega-\omega_1)}{|L_x|}, \quad L_x = L\sqrt{1-x^2}, \qquad \omega_1 \equiv \omega_{10} + \Omega + \frac{1}{2}\Delta\Omega. \quad (50.56)$$

Следовательно, в области частот, удовлетворяющих неравенству

$$\hbar|\omega-\omega_1| < |L_x|, \quad (50.57)$$

мнимая часть функции (50.54) отрицательна и определяется выражением

$$-\operatorname{Im} G(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega}) = \frac{\sqrt{L_x^2 - \hbar^2(\tilde{\omega}-\omega_1)^2}}{L_x^2 + (\hbar\Delta\Omega)^2 - \hbar^2(\tilde{\omega}-\omega_1)^2}. \quad (50.58)$$

Согласно этому выражению широкополосное поглощение в области частот, удовлетворяющих неравенству (50.57), симметрично относительно частоты ω_1 (50.56) и исчезает на границах этого интервала (в отличие от бесконечных значений при $\Delta\Omega = 0$). При $\hbar|\Delta\Omega| > |L_x|$ функция (50.58) имеет максимум $L_x\left[L_x^2 + (\hbar\Delta\Omega)^2\right]^{-1}$ при значении частоты, равной ω_1. Если $\hbar|\Delta\Omega| < |L_x|$, то точке

$\omega = \omega_1$ соответствует минимум, но имеется два симметричных максимума, равных $(2\pi\hbar\Delta\Omega)^{-1}$, при частотах $\omega = \omega_1 \pm \sqrt{L_x^2/\hbar^2 - (\Delta\Omega)^2}$.

Функция (50.54) имеет полюс при частоте

$$\omega_0 = \omega_1 - \sqrt{L_x^2/\hbar^2 - (\Delta\Omega)^2}, \qquad (50.59)$$

расположенной левее по шкале частот от области (50.57) широкополосного двухчастичного поглощения. В окрестности этой частоты функция (50.54) представима в виде

$$G(\boldsymbol{Q}, \tilde{\omega}) = \frac{\hbar\,|\,\Delta\Omega\,|}{\sqrt{L_x^2 + (\hbar\Delta\Omega)^2}} \frac{1}{\omega - \omega_0 + i\eta}. \qquad (50.60)$$

Следовательно, в окрестности частоты ω_0

$$-\operatorname{Im} G(\boldsymbol{Q}, \tilde{\omega}) = \frac{\eta\hbar\,|\,\Delta\Omega\,|}{[(\omega-\omega_0)^2+\eta^2]\sqrt{L_x^2+(\hbar\Delta\Omega)^2}}. \qquad (50.61)$$

Пик поглощения, обусловленный слагаемым (50.61) в мнимой части диэлектрической проницаемости (50.55), связан с образованием одночастичных электронно-колебательных возбуждений в кристалле, которые можно назвать *вибронными экситонами*. При возрастании $\left|\frac{\hbar\Delta\Omega}{L}\right|$ частота одночастичного поглощения приближается к частоте однофононного вибронного поглощения молекулой без учета резонансного взаимодействия

$$\omega_0 \to \omega_{10} + \frac{1}{2}\Delta\Omega + \Omega_1.$$

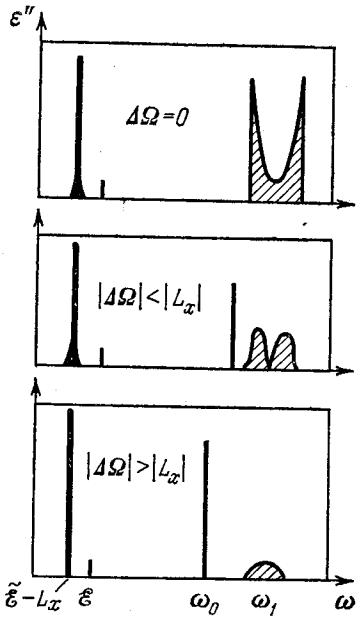


Рис. 62. Форма кривой ε'' (ω) в произвольных единицах при $\xi^2 \ll 1$. $\tilde{\mathscr{E}} = \mathscr{E} + \frac{1}{2}\Delta\Omega$, $\omega_1 = \tilde{\mathscr{E}} + \Omega_0$, $\omega_0 = \omega_1 - \sqrt{L_x^2 + (\Delta\Omega)^2}$.

Если A — интегральная интенсивность, соответствующая поглощению, обусловленному свободными экситонами, то интегральная интенсивность полосы одночастичного поглощения (вибронные экситоны) равна

$$J_{\text{о. р}} = A\xi^2(1-x^2)\frac{\hbar\,|\,\Delta\Omega\,|}{\sqrt{L_x^2-(\hbar\Delta\Omega)^2}}.$$

Интегральная интенсивность широкополосного двухчастичного поглощения равна

$$J_{\text{т. р}} = A\xi^2(1-x^2)\left(1-\frac{\hbar\,|\,\Delta\Omega\,|}{\sqrt{L_x^2-(\hbar\Delta\Omega)^2}}\right).$$

Зависимость функции $\varepsilon''(\boldsymbol{Q}, \omega)$ от частоты в произвольных единицах изображена на рис. 62. При возрастании ξ^2 характер спектра поглощения меняется. Область широкополосного поглощения становится асимметричной. Ее интегральная интенсивность уменьшается и при $\xi = 1$ остается только одночастичное вибронное поглощение. Исследование вибронного спектра с симметричными молекулярными колебаниями при произвольных значениях параметра ξ будет проведено в следующем параграфе.

50.2. Вибронные спектры при произвольных смещениях ядер в молекулах. Исследуем вибронные возбуждения с участием полносимметричных внутримолекулярных колебаний, описываемые оператором (50.15) при условии $\Delta\Omega = 0$ и произвольных ξ. В этом случае вибронные операторы (50.16) имеют вид

$$V_n = B_n \exp[\xi(b_n^+ - b_n)]. \tag{50.62}$$

Используя тождество Вейля (см. дополнение Б)

$$\exp[\xi(b_n^+ - b_n)] = \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right)\exp(\xi b_n^+)\exp(-\xi b_n), \tag{50.63}$$

преобразуем (50.15) к виду

$$H = \hbar\omega_{10}\sum_n B_n^+ B_n + \hbar\Omega_0\sum_n b_n^+ b_n + \\ + \sum_{n,m}{}' M_{nm}^{(\xi)} B_n^+ B_n \exp[\xi(b_m^+ - b_n^+)]\exp[\xi(b_n - b_m)], \tag{50.64}$$

где

$$M_{nm}^{(\xi)} = M_{nm}\exp(-\xi^2). \tag{50.64а}$$

Оператор (50.64) коммутирует с $\sum_n B_n^+ B_n$. Следовательно, без внешних возмущений полное число электронных возбуждений сохраняется. Мы будем исследовать случай, когда Ω_0 превышает ширину экситонной зоны, тогда вследствие закона сохранения энергии (без учета межмолекулярных колебаний) должно сохраняться и полное число внутримолекулярных колебаний. Поэтому при разложении операторных экспонент в (50.64) можно опустить члены, не сохраняющие полное число внутримолекулярных колебаний. При учете тождества Вейля запаздывающая функция Грина вибронных операторов (50.62) представляется в виде ряда

$$\langle\langle V_n;\ V_0\rangle\rangle_t = e^{-\xi^2}\langle\langle B_n e^{-\xi b_n};\ B_0^+ e^{-\xi b_0^+}\rangle\rangle_t = \\ = e^{-\xi^2}[\langle\langle B_n;\ B_0^+\rangle\rangle_t + \xi^2\langle\langle B_n b_n;\ B_0^+ b_0^+\rangle\rangle_t + \ldots]. \tag{50.65}$$

В соответствии с (50.19) диэлектрическая проницаемость определяется фурье-образом $G(\boldsymbol{Q}, \tilde{\omega})$ функции Грина (50.65) по временной и пространственным переменным. Функция $G(\boldsymbol{Q}, \tilde{\omega})$ также

изображается рядом

$$G(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega}) = e^{-\xi^2}\left(\langle\langle B_n;\ B_0\rangle\rangle_{\boldsymbol{Q},\,\tilde{\omega}} + \xi^2\,\langle\langle B_n b_n;\ B_0^+ b_0^+\rangle\rangle_{\boldsymbol{Q},\,\tilde{\omega}} + \ldots\right), \quad (50.66)$$

где

$$\langle\langle B_n\,(b_n)^p;\ \ B_0^+\,(b_0^+)^p\rangle\rangle_{\boldsymbol{Q},\,\tilde{\omega}} = \sum_{\tilde{n}} e^{-i\boldsymbol{Q}n}\,\langle\langle B_n\,(b_n)^p;\ B_0^+\,(b_0^+)^p\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}, \quad (50.67)$$

$$\langle\langle B_n\,(b_n)^p;\ B_0^+\,(b_0^+)^p\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t - \eta t}\,\langle\langle B_n\,(b_n)^p;\ B_0^+\,(b_0)^p\rangle\rangle_t\,dt,$$

$$p = 0,\ 1,\ \ldots \quad (50.68)$$

Удобно вначале вычислить фурье-образы (50.68) по временной переменной. Используя уравнение

$$\omega\,\langle\langle A;\ B^+\rangle\rangle_\omega = \langle 0\,|\,[A,\ B^+]\,|\,0\rangle + \langle\langle [A,\ H];\ B^+\rangle\rangle_\omega, \quad (50.69)$$

справедливое для двух произвольных бозевских операторов, получим при $p=0$ уравнение

$$(\tilde{\omega} - \omega_{10})\,\langle\langle B_n;\ B_0^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = \delta_{n0} + \sum_{n,\,m}{}' M_{nm}^{(\xi)}\,\langle\langle B_m;\ B_0^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}.$$

После умножения этого уравнения на $\exp(-i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{n})$ и суммирования по всем значениям $\boldsymbol{n}$, получим

$$\langle\langle B_n;\ B_0^+\rangle\rangle_{\boldsymbol{Q},\,\tilde{\omega}} = (\tilde{\omega} - \omega_{\boldsymbol{Q}}^{(\xi)})^{-1}, \quad (50.70)$$

где

$$\omega_{\boldsymbol{Q}}^{(\xi)} = \omega_{10} + \frac{1}{\hbar}\sum_{\boldsymbol{n}}{}' M_{\boldsymbol{n}0}^{(\xi)}\exp(i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{n}) \quad (50.71)$$

— частоты экситонной полосы возбужденных состояний с волновыми векторами $\boldsymbol{Q}$. Таким образом, учет внутримолекулярных возбуждений приводит к уменьшению ширины чисто экситонной зоны на множитель $\exp(-\xi^2)$.

Если учесть операторное тождество

$$\exp\left[-\xi\,(b_\nu^+ - b_\mu^+)\right] b_n \exp\left[\xi\,(b_\nu^+ - b_\mu^+)\right] = b_n + \xi\,(\delta_{n\nu} - \delta_{n\mu}),$$

то с помощью уравнения (50.69) для фурье-образов (по временной переменной) функции Грина $\langle\langle B_m b_n;\ B_0^+ b_0^+\rangle\rangle_t$ получим, сохраняя слагаемые, удовлетворяющие условию $\left[H,\ \sum_n b_n^+ b_n\right] = 0$, систему уравнений

$$\hbar(\tilde{\omega} - \Omega_0 - \omega_{10})\,g_{m-n,\,n}(\tilde{\omega}) = \delta_{nm}\delta_{n0} + \xi^2 M_{mn}^{(\xi)}\left[g_{n-m,\,m}(\tilde{\omega}) - g_{0n}(\tilde{\omega})\right] +$$
$$+ \sum_{\mu}{}' M_{m\mu}^{(\xi)}\left\{g_{\mu-n,\,n}(\tilde{\omega}) + \xi^2\delta_{mn}\left[g_{0\mu}(\tilde{\omega}) - g_{\mu-m,\,m}(\tilde{\omega})\right]\right\}, \quad (50.72)$$

где

$$g_{m-n,\,n}(\tilde{\omega}) \equiv \langle\langle B_m b_n;\ B_0^+ b_0^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}. \quad (50.73)$$

Рассмотрим для простоты одномерный кристалл $\boldsymbol{n}=a\boldsymbol{n}$, $\boldsymbol{m}=a\boldsymbol{m}$ и используем приближение ближайших соседей

$$M_{\boldsymbol{nm}}^{(\xi)}=-\frac{1}{2}L_\xi(\delta_{\boldsymbol{m},\,\boldsymbol{n}+1}+\delta_{\boldsymbol{m},\,\boldsymbol{n}-1}),\qquad L_\xi=L\exp(-\xi^2),$$

где $2|L_\xi|$ — ширина энергетической зоны экситонов. Значение $L_\xi>0$ соответствует экситонам с положительной эффективной массой. При этом

$$\omega_{\boldsymbol{Q}}^{(\xi)}=\omega_{10}-\frac{1}{\hbar}L_\xi\cos\boldsymbol{Qa}.$$

Умножая обе части уравнения (50.72) на $\exp[-i\boldsymbol{Qn}-i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{m}-\boldsymbol{n})]$ и производя суммирование по всем значениям $\boldsymbol{n}$ и $\boldsymbol{m}-\boldsymbol{n}$, находим

$$(\tilde{\omega}-\Omega_0-\omega_{\boldsymbol{k}}^{(\xi)})g(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega})=1-\frac{L_\xi}{2\hbar}\{2[\cos\boldsymbol{Qa}-\cos\boldsymbol{ka}]g_0(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega})+$$
$$+[e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{Q})a}-1]g_1(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega})+[e^{-i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{Q})a}-1]g_{-1}(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega})\}. \quad (50.74)$$

При этом

$$g(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega})=\sum_{m-n}e^{-i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{m}-\boldsymbol{n})}g_{\boldsymbol{m}-\boldsymbol{n}}(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega}), \quad (50.75)$$

$$g_{\boldsymbol{m}-\boldsymbol{n}}(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega})=\sum_{\boldsymbol{n}}e^{-i\boldsymbol{Qn}}g_{\boldsymbol{m}-\boldsymbol{n},\,\boldsymbol{n}}(\tilde{\omega}). \quad (50.76)$$

Обратное к (50.75) равенство имеет вид

$$g_{\boldsymbol{m}-\boldsymbol{n}}(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega})=\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{k}}e^{i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{m}-\boldsymbol{n})}g(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega}). \quad (50.77)$$

В частности,

$$g_0(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega})=\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{k}}g(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega})=G(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega}),$$

$$g_{\pm1}(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega})=\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{k}}e^{\pm i\boldsymbol{k}a}g(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega}).$$

Волновой вектор $\boldsymbol{Q}$ световой волны удовлетворяет неравенству $Qa\ll1$. Поэтому в (50.74) можно положить $\exp(i\boldsymbol{Qa})\ll1$. Тогда из (50.74) следуют уравнения

$$g_0(\tilde{\omega})=F_{\omega}^{(0)}-\frac{1}{2}\xi^2[F_{\omega}^{(1)}-F_{\omega}^{(2)}][g_1(\tilde{\omega})+g_{-1}(\tilde{\omega})-2g_0(\tilde{\omega})]L_\xi,$$

$$g_{\pm1}(\tilde{\omega})=F_{\omega}^{(1)}-\frac{1}{2}\xi^2L_\xi\{F_{\omega}^{(0)}g_{\mp1}(\tilde{\omega})+F_{\omega}^{(2)}g_{\pm1}(\tilde{\omega})-$$
$$-(F_{\omega}^{(0)}+F_{\omega}^{(2)})g_0(\tilde{\omega})-F_{\omega}^{(1)}[g_1(\tilde{\omega})+g_{-1}(\tilde{\omega})-2g_0(\tilde{\omega})]\}, \quad (50.78)$$

где

$$F_{\omega}^{(n)}=\frac{1}{\hbar N}\sum_{\boldsymbol{k}}\frac{\cos(n\boldsymbol{ka})}{\tilde{\omega}-\Omega_0-\omega_{10}+L_\xi\cos\boldsymbol{ka}}. \quad (50.79)$$

Исключая из уравнений (50.78) функции $g_{\pm 1}(\tilde{\omega})$, найдем выражение $g_0(\tilde{\omega}) \equiv \langle\langle B_n b_n;\ B_0^+ b_0^+ \rangle\rangle_{Q\omega} =$

$$= F_\omega^{(0)} - \frac{\xi^2 L_\xi (F_\omega^{(1)} - F_\omega^{(0)})^2}{1 + \frac{1}{2}\xi^2 L_\xi [3F_\omega^{(0)} - F_\omega^{(2)} - 4F_\omega^{(1)}]}. \qquad (50.80)$$

Из определения (50.79) следует, что функции $F_\omega^{(n)}$ выражаются через функцию $F_\omega^{(0)}$:

$$L_\xi F_\omega^{(1)} = 1 - \hbar[\tilde{\omega} - \Omega_0 - \omega_{10}] F_\omega^{(0)},$$
$$(L_\xi)^2 F_\omega^{(2)} = 2\hbar(\tilde{\omega} - \Omega_0 - \omega_{10})[\hbar(\tilde{\omega} - \Omega_0 - \omega_{10}) F_\omega^{(0)} - 1] - L_\xi^2 F_\omega^{(0)}.$$

Используя эти соотношения, можно преобразовать (50.80) к виду

$$\Phi_s(y) \equiv |L_\xi| g_0(y) = \sigma(y) - \frac{s\xi^2 \{\sigma(y) + s[y\sigma(y) - 1]\}^2}{1 + s\xi^2 \{\sigma(y) + (2s+y)[y\sigma(y) - 1]\}}, \qquad (50.81)$$

где

$$y|L_\xi| \equiv \hbar[\tilde{\omega} - \Omega_0 - \omega_{10}], \quad s = L_\xi/|L_\xi|,$$

$$\sigma(y) \equiv |L_\xi| F_\omega^{(0)} = \begin{cases} -\dfrac{1}{\sqrt{y^2-1}} & \text{при} \quad y < -1; \\ -\dfrac{i}{\sqrt{1-y^2}} & \text{при} \quad -1 \leqslant y \leqslant 1; \\ \dfrac{1}{\sqrt{y^2-1}} & \text{при} \quad y > 1. \end{cases} \qquad (50.82)$$

При положительной эффективной массе экситона $s = 1$ и функция (50.81) упрощается

$$\Phi_1(y) = \frac{\xi^2 - (1 + y\xi^2)\sigma(y)}{(2+y)\xi^2 - 1 - \xi^2(1+y)^2\sigma(y)}. \qquad (50.83)$$

При $\xi^2 = 1$ функция (50.83) имеет простой вид

$$\Phi_1(y) = (1 + y + i\eta)^{-1}, \quad \xi^2 = 1.$$

Следовательно, при $\xi^2 = 1$ кривая поглощения с точностью до постоянного множителя определяется выражением

$$-\operatorname{Im}\Phi_1(y) = \frac{\eta}{(1+y)^2 + \eta^2}, \qquad (50.84)$$

что соответствует возбуждению одночастичного вибронного экситона с частотой $\omega_{10} + \Omega_0 - \frac{1}{\hbar} L_\xi$.

При $|y| < 1$ мнимая часть (50.83) отрицательна:

$$\Xi(y) \equiv -\operatorname{Im}\Phi_1(y) = \frac{(1-\xi^2)^2\sqrt{1-y^2}}{(1-y^2)[1-\xi^2(2+y)]^2 + \xi^4(1+y)^4}. \qquad (50.85)$$

Функция (50.85) определяет широкополосное двухчастичное поглощение в интервале частот

$$|\omega - \Omega_0 - \omega_{10}| \leqslant \frac{1}{\hbar}|L_\xi|. \qquad (50.86)$$

При $\xi^2 > 1$ полюс функции $\Phi_1(y)$ перемещается к значениям

$$y_0 = -\frac{1}{4\xi^2}\left[3\xi^4 + 2\xi^2 - 1 + \sqrt{(\xi^2-1)^3(9\xi^2-1)}\right] < -1. \qquad (50.87)$$

В этом случае

$$-\operatorname{Im}\Phi_1(y) = \frac{\eta R}{(y-y_0)^2+\eta^2} + \Xi(y), \quad \xi^2 > 1. \qquad (50.88)$$

Величина R в (50.88) определяется вычетом функции (50.83) при $y = y_0$ и равна

$$R = \frac{(1-y_0)\left[1+\xi^2(y_0+\sqrt{y_0^2-1})\right]}{\xi^2\left[(1-y_0)\sqrt{y_0^2+1}+(1+y_0)(2-y_0)\right]}.$$

Полюс функций (50.88) при $y = y_0$ соответствует резонансному одночастичному поглощению света при частоте (вибронный экситон)

$$\omega_0 = \omega_{10} + \Omega_0 + y_0\frac{1}{\hbar}L_\xi,$$

которая вследствие (50.87) лежит левее полосы широкополосного поглощения, определяемого вторым слагаемым в (50.88), отличным от нуля в области частот (50.86). В табл. 18 приведены значения y_0 и R в зависимости от ξ^2 для одномерной модели кристалла.

Таблица 18

Положение вибронного экситона y_0 и его относительная интенсивность R в зависимости от значения параметра ξ^2

	ξ^2							
	1,0	1,10	1,25	1,40	1,73	2,00	2,40	3,08
y_0	−1	−1,13	−1,32	−1,50	−2,00	−2,40	−3,00	−4,00
R	1	0,91	0,84	0,80	0,77	0,75	0,74	0,73

Второе слагаемое в (50.88) характеризует широкополосное поглощение, которое соответствует образованию в кристалле одновременно экситона и внутримолекулярного колебания частоты Ω_0. Ширина этой полосы поглощения равна ширине экситонной зоны $2|L_\xi|$ экситона. При таком двухчастичном поглощении импульс фотона распределяется между импульсами экситона и внутримолекулярного фотона, поэтому возбуждаются экситонные подуровни всей зоны экситонов.

Если полную интегральную интенсивность поглощения («резонансного» и широкополосного) принять за единицу, то величина R характеризует относительную интенсивность интегрального резонансного поглощения, а $1-R$ — интенсивность широкополосного поглощения.

При выполнении неравенства

$$0{,}15 \lesssim \xi^2 < 1 \quad (50.89)$$

полюс функции (50.83) смещается в нижнюю плоскость комплексных значений y. Его положение определяется выражением

$$y_0 = -\frac{1}{4\xi^2}\left(3\xi^4 + 2\xi^2 - 1 + \right.$$
$$\left. + i\sqrt{(1-\xi^2)^3(9\xi^2-1)}\right). \quad (50.90)$$

При этом $|\operatorname{Re} y_0| < 1$, следовательно, комплексный полюс расположен при частоте, соответствующей широкополосному поглощению.

Как известно, комплексному полюсу фурье-образа запаздывающей функции Грина соответствуют неустойчивые одночастичные элементарные возбуждения. Скорость распада этих возбуждений определяется мнимой частью y_0. Итак, при выполнении неравенства (50.89) внутри полосы широкополосного поглощения имеется максимум, которому соответствует образование в кристалле неустойчивых одночастичных элементарных возбуждений — неустойчивых вибронных экситонов, распадающихся на экситон и внутримолекулярное колебание частоты Ω_0.

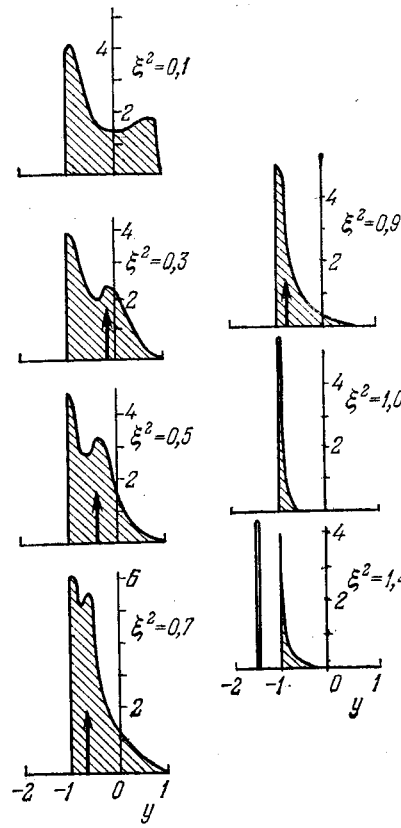


Рис. 63. Форма кривых поглощения света в области частот, соответствующих вибронному возбуждению молекул $\Delta\Omega = 0$.

Эффективная масса экситонов положительна.

По мере увеличения ξ^2 ($\leqslant 1$) положение максимума все более смещается к значениям $y = -1$, его высота увеличивается, а ширина уменьшается. В пределе $\xi^2 = 1$ вся полоса широкополосного поглощения переходит в узкую полосу в области $y = -1$. При этом мнимая часть y_0 исчезает и образующиеся в кристалле вибронные экситоны становятся устойчивыми.

При $\xi^2 \lesssim 0{,}15$ и $\Delta\Omega = 0$ все поглощение является только широкополосным двухчастичным (см. § 50.1).

На рис. 63 приведены результаты расчета мнимой части функции $\Phi_1(y)$ для кристаллов с положительной эффективной массой экситонов при нескольких значениях ξ^2. Функция $\Phi_{-1}(y)$ для кристаллов с отрицательной эффективной массой экситона получается из графиков рис. 63 при зеркальном отражении кривых относительно оси ординат при $y = 0$. Заштрихованные полосы соответствуют двухчастичным возбуждениям. Стрелки внутри заштрихованных полос определяют значения y_0, при которых в кристалле образуются неустойчивые вибронные экситоны, распадающиеся на экситон и внутримолекулярное колебание. Узкие полосы слева от заштрихованных полос соответствуют устойчивым вибронным состояниям.

Перейдем к рассмотрению вибронных спектров при произвольных значениях ξ и изменении частот $\Delta\Omega \neq 0$. При выполнении неравенства $|\Delta\Omega| \ll \Omega_0$ и исследовании только однофононных внутримолекулярных возбуждений можно использовать приближенное выражение для вибронных операторов

$$V_n = B_n \exp\left[\xi\left(b_n^+ - b_n\right)\right](1-x^2)^{1/2}\left(b_n^+ b_n + 1/2\right), \tag{50.91}$$

где

$$x \equiv \frac{\Omega_0 - \Omega_1}{\Omega_0 + \Omega_1}.$$

В том же приближении оператор энергии кристалла преобразуется к виду

$$H = \hbar \sum_n \Omega_0 b_n^+ b_n + \hbar\left[\omega_{10} + \Delta\Omega\left(b_n^+ b_n + 1/2\right)\right] B_n^+ B_n + \\ + \sum_{n,\,m} M_{nm}^{(x\xi)} B_n^+ B_m \exp\left[\xi\left(b_m^+ - b_n^+\right)\right] \exp\left[\xi\left(b_n - b_m\right)\right], \tag{50.92}$$

где

$$M_{nm}^{(x\xi)} = \sqrt{1-x^2}\, e^{-\xi^2} M_{nm}. \tag{50.93}$$

Согласно (50.91) запаздывающая гриновская функция вибронных операторов принимает вид

$$\langle\langle V_n;\ V_0\rangle\rangle_t = \\ = e^{-\xi^2}\sqrt{1-x^2}\left[\langle\langle B_n;\ B_0^+\rangle\rangle_t + (1-x^2)\,\xi^2\langle\langle B_n b_n;\ B_0^+ b_0^+\rangle\rangle_t\right]. \tag{50.94}$$

Составляя уравнение для фурье-образа $\langle\langle B_n;\ B_0\rangle\rangle_{Q\tilde{\omega}}$ и решая его, находим

$$\langle\langle B_n;\ B_0\rangle\rangle_{Q\tilde{\omega}} = \left[\tilde{\omega} - \omega_Q^{(x\xi)}\right]^{-1}, \tag{50.95}$$

где

$$\omega_Q^{(x\xi)} = \omega_{10} + \frac{1}{2}\Delta\Omega + \frac{1}{\hbar}\sum_m M_{0m}^{(x\xi)} e^{iQm} \tag{50.96}$$

— частота экситонного возбуждения.

В одномерном кристалле в приближении блищайших соседей

$$\omega_{\boldsymbol{Q}}^{(x\xi)} = \omega_{10} + \frac{1}{2}\Delta\Omega - L_{x\xi}\cos \boldsymbol{Qa}, \quad L_{x\xi} = \sqrt{1-x^2}\, e^{-\xi^2 L}. \quad (50.96a)$$

Следовательно, при $\Delta\Omega \neq 0$ резонансная частота экситонных возбуждений смещается на величину $\frac{1}{2}\Delta\Omega$, а ширина экситонной зоны $|2L_{x\xi}|$ уменьшается на множитель $\sqrt{1-x^2}$.

Согласно (50.69) и (50.92) фурье-образы вибронной функции Грина

$$g_{m-n,\,n}(\omega) \equiv \langle\langle B_m B_n;\ B_0^+ b_0^+ \rangle\rangle_\omega$$

удовлетворяют уравнению

$$\hbar\left(\tilde{\omega} - \Omega_0 - \frac{1}{2}\Delta\Omega - \omega_{10}\right) g(\tilde{\omega}) = \delta_{mn}\delta_{n0} + \sum_\mu M_{m\mu}^{(x\xi)} \{g_{\mu-n,\,n}(\tilde{\omega}) + \xi^2\delta_{mn}[g_{0\mu}(\tilde{\omega}) - g_{\mu-n,\,n}(\tilde{\omega})]\} + \xi^2 M_{mn}^{(x\xi)}[g_{n-m,\,m}(\tilde{\omega}) - g_{0;\,n}(\tilde{\omega})] + \delta_{mn}\Delta\Omega g_{m-n,\,n}(\tilde{\omega}).$$

Решение этого уравнения может быть найдено по методу, использованному при решении уравнения (50.72). В случае простого одномерного кристалла в приближении ближайших соседей

$$|L_{x\xi}|\, g_0(z) \equiv \Phi_\varkappa(z,\ s) = \{[\Phi_s(z)]^{-1} - 2\varkappa\}^{-1}, \quad (50.97)$$

где

$$\varkappa = \frac{\hbar\Delta\Omega}{2|L_{x\xi}|}, \quad z = \frac{\hbar\left(\tilde{\omega} - \Omega_0 - \frac{1}{2}\Delta\Omega - \omega_{10}\right)}{|L_{x\xi}|}, \quad s = \frac{L_{x\xi}}{|L_{x\xi}|}.$$

Функция $\Phi_s(z)$ определена выражением (50.81) при замене y на z.

Мнимая часть диэлектрической проницаемости кристалла (при $Qa \ll 1$) в области частот, соответствующих однофононному вибронному возбуждению молекулы, определяется равенством

$$\varepsilon''_{xy}(\tilde{\omega}) = \frac{4\pi d_{10}^x d_{10}^y}{v}\xi^2 (1-x^2)^{3/2} e^{-\xi^2} \operatorname{Im} g_0(\tilde{\omega}). \quad (50.98)$$

Согласно (50.97) при $\xi^2 = 1$

$$\operatorname{Im} g_0(\tilde{\omega}) = \frac{\eta}{\hbar[(\omega - \Omega_1 - \omega_{x\xi})^2 + \eta^2]}, \quad (50.99)$$

где частота $\omega_{x\xi}$ определена выражением (50.96a). Согласно (50.99) при $\xi^2 = 1$ поглощение обусловлено рождением в кристалле вибронных экситонов.

При $\xi^2 \neq 1$ и положительной массе экситона

$$g_0(\tilde{\omega}) = \frac{|L_{x\xi}|^{-1}[\xi^2 - (1+z\xi^2)\sigma(z)]}{(2+z-2\varkappa)\xi^2 - 1 + [(1+z\xi^2)2\varkappa - \xi^2(1+z^2)]\sigma(z)}. \quad (50.100)$$

При учете (50.82) находим, что мнимая часть (50.100) отлична от нуля в интервале $|z|\leqslant 1$, где она отрицательна и равна

$$-\operatorname{Im} g_0(\tilde{\omega})=\frac{|L_{x\xi}|^{-1}(1-\xi^2)^2\sqrt{1-z^2}}{(1-z^2)[(2+z-2\varkappa)\xi^2-1]^2+[2\varkappa(1+z\xi^2)-\xi^2(1+z)^2]^2}. \tag{50.101}$$

Кроме широкополосного поглощения, определяемого выражением (50.101), возможно резонансное поглощение в области частот, соответствующих полюсам z_0 функции (50.100) на вещественной оси z. При $z<-1$ они определяются уравнением

$$(1+z_0\xi^2)\,2\varkappa-\xi^2(1+z_0)^2-\sqrt{z_0^2-1}\,\{(2-z_0-2\varkappa)\,\xi^2-1\}=0.$$

Это уравнение имеет два корня z_{0i}. Они характеризуют частоты полос поглощения $\omega_{10}+\frac{1}{2}\Delta\Omega+\Omega_0+z_{0i}\frac{1}{\hbar}L_{x\xi}$, которые обусловлены образованием в кристалле вибронных экситонов. Относительные интенсивности этих полос определяются вычетами функции (50.101) при значениях $z=z_{0i}$. Детальный анализ этих выражений для экситонов с положительной и отрицательной эффективными массами для одномерных кристаллов проведен в работах [332, 333].

50.3. Вибронные спектры с участием неполносимметричных внутримолекулярных колебаний. Вибронные возбуждения с участием неполносимметричных внутримолекулярных колебаний обладают рядом особенностей.

1. В вибронном состоянии этого типа частота внутримолекулярных колебаний обычно меньше частот колебаний молекулы в основном состоянии, т. е. $\Delta\Omega=\Omega_1-\Omega_0<0$. Однако колебания ядер происходят относительно тех же равновесных положений, что и в основном электронном состоянии ($\xi^2=0$). Последнее является результатом эффекта Яна – Теллера [336], согласно которому при переходе молекулы в невырожденное электронное возбужденное состояние ее симметрия не должна изменяться.

2. В приближении Кондона, когда волновая функция вибронного возбуждения изображается произведением

$$\Psi_{f\mu}(\boldsymbol{r},\ q)=\psi_f(\boldsymbol{r},\ 0)\,\varphi_{f\mu}(q)$$

и отличен от нуля дипольный электрический момент

$$\boldsymbol{d}_{10}=e\int\psi_1(\boldsymbol{r},\ 0)\,\boldsymbol{r}\psi_0(\boldsymbol{r},\ 0)\,d^3r,$$

возможны только вибронные возбуждения с участием четного числа колебательных фононов. При этом отношение интенсивности вибронного возбуждения к интенсивности чисто электронного пропорционально

$$\left(\frac{\Omega_1-\Omega_0}{\Omega_1+\Omega_0}\right)^{\mu},\qquad \mu=2,\ 4,\ \ldots$$

3. Если отказаться от приближения Кондона, то матричный элемент дипольного электрического момента перехода можно представить в виде ряда

$$e\int \Psi_{10}(\boldsymbol{r},\ q)\,\boldsymbol{r}\Psi_{00}(\boldsymbol{r},\ q)\,d^3r = \boldsymbol{d}_{10}^{(0)} + q\boldsymbol{d}_{10}^{(1)} + \ldots \qquad (50.102)$$

где вектор $\boldsymbol{d}_{10}^{(1)}$ характеризует эффект смешивания волновых функций рассматриваемого электронного состояния $\psi_1(\boldsymbol{r},\ 0)$ с волновыми функциями других электронных состояний $\psi_s(\boldsymbol{r},\ 0)$ нулевого приближения. Естественно, что вклад этих состояний в состояние $f=1$ будет тем меньшим, чем больше разность энергий $E_s - E_1$.

Вероятность одноквантовых вибронных переходов будет пропорциональна $|\boldsymbol{d}_{10}^{(1)}|^2$, т. е. она определяется не интенсивностью чистоэлектронного перехода (как в случае полносимметричных колебаний), а зависит от интенсивности других электронных состояний нужной симметрии. Они могут быть отличны от нуля (хотя и малой интенсивности) даже в том случае, когда $\boldsymbol{d}_{10}^{(0)} = 0$.

4. Если неполносимметричные молекулярные колебания характеризуются переменными электрическими дипольными моментами, то между ними в кристалле возникают резонансные взаимодействия, приводящие к коллективизации внутримолекулярных колебательных возбуждений. Возникают колебательные экситоны с шириной зоны порядка $10-15$ $см^{-1}$.

Гамильтониан вибронных возбуждений с участием неполносимметричных колебаний в узельном представлении можно записать в виде

$$H = \sum_n \hbar\Omega_0 b_n^+ b_n + \hbar\sum_n [\omega_{10} + \Delta\Omega\,(b_n^+ b_n + {}^1/_2)]\,B_n^+ B_n + \\ + \sum_{m,n}{}' [M_{mn}^{(0)} + M_{mn}^{(1)}(b_n^+ b_m + b_m^+ b_n)]\,B_n^+ B_m + \sum_{m,n}{}' m_{mn} b_n^+ b_m, \qquad (50.103)$$

где $M_{mn}^{(0)}$ — матричный элемент резонансной передачи энергии электронного возбуждения, пропорциональный $|\boldsymbol{d}_{10}^{(0)}|^2$; $M_{mn}^{(1)}$ — матричный элемент резонансной передачи энергии вибронного возбуждения, пропорциональный $|\boldsymbol{d}_{10}^{(1)}|^2$; m_{mn} — матричный элемент резонансной передачи энергии колебательного возбуждения.

Взаимодействие однофононного вибронного возбуждения с электромагнитной волной

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0 \cos(\boldsymbol{Qr} - \omega t), \quad (\boldsymbol{QE}_0) = 0$$

в длинноволновом приближении ($Qa \ll 1$) характеризуется оператором

$$H_{\text{int}} = we^{-i\tilde{\omega}t} + w^+ e^{i\tilde{\omega}t}, \qquad \tilde{\omega} = \omega + i\eta,$$

где

$$w = -(\boldsymbol{E}_0\boldsymbol{d}_{10}^{(1)})\sum_n [V_n^+(b_n + b_n^+) - (b_n + b_n^+)\,V_n]\,e^{i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{n}}. \qquad (50.104)$$

Мнимая часть диэлектрической проницаемости, обусловленной однофононным вибронным возбуждением с участием неполносимметричных внутримолекулярных колебаний, имеет вид

$$\varepsilon''_{xy}(\boldsymbol{Q}, \tilde{\omega}) = -\frac{4\pi d_{10}^{1x} d_{10}^{1y}}{v} \operatorname{Im} G(\boldsymbol{Q}, \tilde{\omega}), \qquad (50.105)$$

где $G(\boldsymbol{Q}, \tilde{\omega})$ — фурье-образ по временной и пространственной переменным запаздывающей функции Грина $\langle\langle B_n b_n;\ b_0^+ B_0^+ \rangle\rangle_t$.

Рассмотрим вначале случай, когда в (50.103) можно пренебречь резонансным взаимодействием колебательных возбуждений ($m_{mn} = 0$). В этом случае уравнение типа (50.69) для фурье-образа по временной переменной

$$g_{m-n,n}(\tilde{\omega}) \equiv \langle\langle B_m b_n;\ b_0^+ B_0^+ \rangle\rangle_{\tilde{\omega}}$$

имеет вид

$$\hbar\left[\tilde{\omega} + \omega_{10} - \frac{1}{2}\Delta\Omega - \Omega_0\right] g_{m-n,n}(\tilde{\omega}) = \delta_{mn}\delta_{n0} + \sum_t{}' M_{tn}^{(0)} g_{t-n,n}(\tilde{\omega}) +$$

$$= \delta_{mn}\left[\hbar\,\Delta\Omega g_{0n}(\tilde{\omega}) + \sum_t{}' M_{tn}^{(1)} g_{0t}(\tilde{\omega})\right] + M_{mn}^{(1)} g_{m-n,m}(\tilde{\omega}), \qquad (50.106)$$

при этом $G(\boldsymbol{Q}, \tilde{\omega}) = \sum_n e^{-i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{n}} g_{0,n}(\tilde{\omega})$.

Решения уравнений (50.106) были найдены Сериковым [337] для случая одномерного кристалла. При условии $Qa \ll 1$ было получено следующее выражение:

$$|L^{(0)}|\, G(\boldsymbol{Q}, \tilde{\omega}) = [S^{-1}(y) + \chi - \varkappa]^{-1}, \qquad (50.107)$$

где

$$\chi \equiv L^{(1)}/|L^{(0)}|, \quad \varkappa = \frac{\Delta\Omega}{|L^{(0)}|},$$

$2|L^{(0)}|$ — ширина экситонной зоны электронных возбуждений,
$2|L^{(1)}|$ — ширина экситонной зоны вибронных возбуждений,

$$S(y) = \sigma(y) - \frac{\chi[y\sigma(y) - 1]^2}{1 + \chi y[y\sigma(y) - 1]},$$
$$y \equiv \frac{\hbar[\tilde{\omega} - \omega_1]}{|L^{(0)}|}, \quad \omega_1 \equiv \omega_{10} + \frac{1}{2}\Delta\Omega + \Omega_0. \qquad (50.108)$$

Функция $\sigma(y)$ определена выражениями (50.82).

Мнимая часть функции $G(\boldsymbol{Q}, \tilde{\omega})$ отрицательна в области частот ω, удовлетворяющих неравенству $|\operatorname{Re} y| < 1$, или

$$|\omega - \omega_1| < |L^0|.$$

Она характеризует широкополосное поглощение, соответствующее образованию двух квазичастиц в кристалле: электронный экситон с частотой $\omega_{10} + \frac{1}{2}\Delta\Omega$ и внутримолекулярный фонон с частотой Ω_0.

Функция (50.107) как функция комплексной переменной y, дополнительно к разрезу вдоль вещественной оси в области $|y|<1$, имеет полюсные особенности, соответствующие одночастичному поглощению. Вещественные полюсы, лежащие при значениях $|\mathrm{Re}\, y|>1$, отвечают частотам образования вибронных экситонов. Полюсы функции $G(y)$, расположенные в нижней

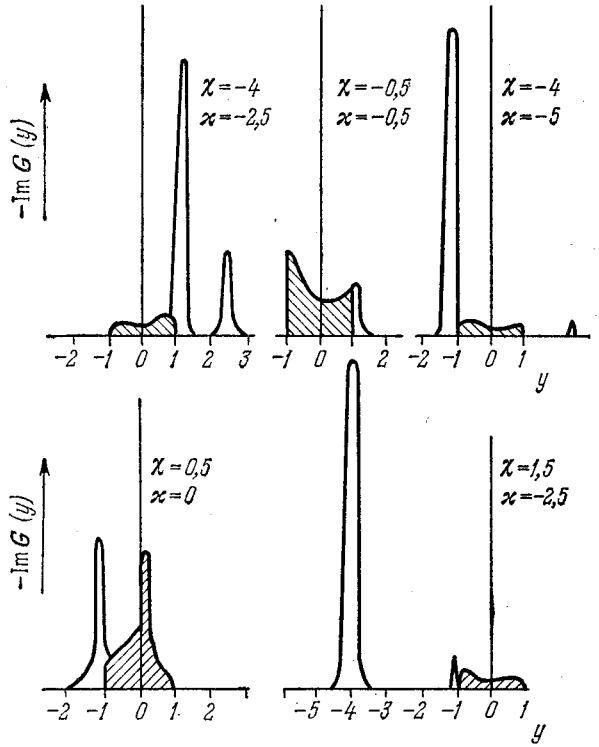


Рис. 64. Различные возбуждения в кристалле, соответствующие вибронному возбуждению молекул.

Светлые области — вибронные экситоны, заштрихованные области соответствуют возбуждению двухчастичных состояний.

полуплоскости комплексных значений y (при $|\mathrm{Re}\, y|<1$), соответствуют образованию нестационарных вибронных возбуждений, распадающихся на электронные экситоны и фононы внутримолекулярных колебаний.

На рис. 64 изображены в произвольном масштабе рассчитанные Сериковым [337] кривые $\mathrm{Im}\, G(y)$, определяющие согласно (50.105) мнимую часть диэлектрической проницаемости в области частот, соответствующих вибронному возбуждению молекул с участием неполносимметричных молекулярных колебаний при

очень малом резонансном взаимодействии между внутримолекулярными колебаниями.

Рассмотрим теперь случай, когда дипольный момент перехода в чисто электронное возбужденное состояние равен нулю. Тогда надо положить в (50.103) $M^{(0)}_{nm}=0$ и учесть матричные элементы $M^{(1)}_{nm}$ и m_{nm}, которые могут быть одного порядка. Таким образом, гамильтониан кристалла примет вид

$$H=\hbar\sum_n\left\{\Omega_0 b_n^+ b_n+\left[\omega_{10}+\Delta\Omega\left(b_n^+ b_n+\frac{1}{2}\right)\right]B_n^+ B_n\right\}+$$
$$+\sum_{n,m}\left[m_{mn}b_m^+ b_n+M^{(1)}_{mn}\left(b_n^+ b_m+b_m^+ b_n\right)B_n^+ B_m\right]. \quad (50.109)$$

Оператор (50.109) коммутирует с оператором $B_n^+ B_n$, поэтому интересующая функция Грина удовлетворяет равенству

$$\langle\langle B_m b_n;\ b_0^+ B_0^+\rangle\rangle_t=\delta_{m0}\langle\langle B_0 b_n;\ b_0^+ B_0^+\rangle\rangle_t.$$

Ее фурье-образ по временной переменной

$$g_{0n}(\tilde\omega)\equiv\langle\langle B_0 b_n;\ b_0^+ B_0^+\rangle\rangle_{\tilde\omega}$$

согласно (50.69) и (50.109) удовлетворяет уравнению

$$\hbar\left[\tilde\omega-\omega_{10}-\frac{1}{2}\Delta\Omega-\Omega_0\right]g_{0n}(\tilde\omega)=\delta_{n0}\left[1+\hbar\,\Delta\Omega g_{00}(\tilde\omega)\right]+$$
$$+M^{(1)}_{n0}g_{00}(\tilde\omega)+\sum_m{}'\left\{m_{mn}g_{0n}(\tilde\omega)+M^{(1)}_{m0}g_{0m}(\tilde\omega)\right\}. \quad (50.110)$$

Решение этого уравнения для одномерной модели кристалла в приближении ближайших соседей, когда

$$M^{(1)}_{m0}=-\frac{\hbar}{2}\left(\delta_{m1}+\delta_{m,-1}\right),\quad m_{m,n}=-\frac{l}{2}\left(\delta_{n,m+1}+\delta_{n,m-1}\right),$$

были найдены Сериковым [337]. При этом для фурье-образа функции Грина по временной и пространственной переменным

$$G(\boldsymbol{Q},\ \tilde\omega)=\sum_n e^{-i\boldsymbol{Q}n}g_{0,n}(\tilde\omega)$$

получено выражение

$$G(\boldsymbol{Q},\ \tilde\omega)=\frac{1}{|l|}\left[\rho^2\sigma^{-1}(y)-y(\rho^2-1)-\varkappa\right]^{-1}, \quad (50.111)$$

где

$$\rho\equiv 1+\hbar/|l|,\quad \varkappa\equiv\Delta\Omega/|l|<0,$$
$$y\equiv\frac{\tilde\omega-\omega_1}{|l|},\qquad \omega_1=\omega_{10}+\frac{1}{2}\Delta\Omega+\Omega_0.$$

Функция $\sigma(y)$ определена выражениями (50.82). В этом случае область двухчастичного широкополосного поглощения заключена

в интервале частот

$$|\omega-\omega_1|<|l|.$$

Полюсы функции (50.111), расположенные на вещественной оси y вне этого отрезка, отвечают вибронным экситонам (одночастичные

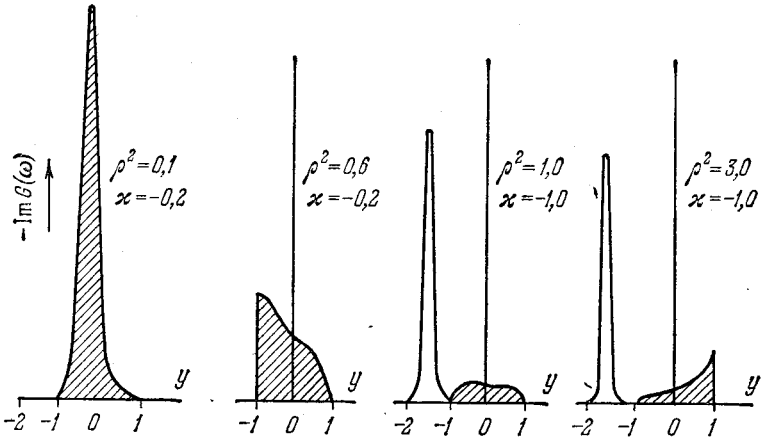


Рис. 65. Различные возбуждения кристалла, соответствующие вибронному возбуждению молекул.

Светлые области — вибронные экситоны, заштрихованные области соответствуют возбуждению двухчастичных состояний.

возбуждения). Рассчитанная Сериковым мнимая часть функции $G(\boldsymbol{Q}, \omega)$ для некоторых значений параметров ρ и $\varkappa$ в произвольных единицах изображена на рис. 65.

§ 51. Деформация молекулярного кристалла при электронном возбуждении

Результаты предыдущих параграфов этой главы базировались на приближении (47.3), согласно которому электронное возбуждение кристалла не нарушает трансляционной симметрии кристалла. Выясним теперь условия применимости этого приближения.

При элоктронном возбуждении кристалла изменяется потенциальная энергия взаимодействия между молекулами, что может приводить к смещению равновесных положений. Смещение равновесных положений молекул изменяет электронное состояние. Следовательно, надо найти самосогласованное состояние между коллективным электронным возбуждением и смещениями равновесных положений кристалла. Такие самосогласованные состояния описываются нелинейными уравнениями.

Первые теоретические исследования этой проблемы были сделаны в работах Рашбы [338, 339] и автора [340]. В этих работах

было показано, что характер возникающих самосогласованных состояний существенно зависит от размерности молекулярной системы.

51.1. Деформация одномерного молекулярного кристалла. Следуя работе Кислухи и автора [341], рассмотрим одномерный бесконечный молекулярный кристалл. Пусть внутримолекулярный дипольный момент $\boldsymbol{d}$ квантового перехода в возбужденное электронное состояние направлен вдоль кристалла. Положение молекулы n характеризуется переменной r_n. Тогда гамильтониан электронного возбуждения в гайтлер-лондоновском приближении в узельном представлении можно записать в виде

$$H_{\text{el}} = \sum_n [\Delta\mathscr{E} + D(n)]\, B_n^+ B_n + \sum_{l,n}{}' M_{ln}(|r_l - r_n|)\, B_l^+ B_n, \qquad (51.1)$$

где $\Delta\mathscr{E}$ — энергия электронного возбуждения молекулы,

$$D(n) = \sum_{l(\neq n)} D_{ln}(|r_l - r_n|) \qquad (51.2)$$

— изменение энергии статического взаимодействия молекул кристалла с молекулой n, когда последняя переходит в возбужденное состояние. В отличие от приближения (47.3) теперь мы учитываем зависимость $D(n)$ от координаты r_n; $M_{ln}(|r_l - r_n|)$ — матричные элементы резонансной передачи энергии возбуждения между молекулами l и n; B_n^+, B_n — операторы рождения и уничтожения электронного возбуждения на молекуле n.

Движение молекул массы m вдоль кристалла будем рассматривать классическим. Тогда кинетическая энергия

$$T = \frac{m}{2} \sum_n \left(\frac{dr_n}{dt}\right)^2. \qquad (51.3)$$

В приближении ближайших соседей потенциальная энергия кристалла

$$U = \sum_n u(R_n), \qquad (51.4)$$

где $R_n = |r_{n+1} - r_n|$ — межмолекулярные расстояния;

$$u(R_n) = \frac{C}{R_n^p} - \frac{A}{R_n^q}, \quad p > q;$$

C, A, p, q — параметры, определяющие взаимодействие невозбужденных молекул.

В основном состоянии $|0\rangle$ (без электронных возбуждений) кристалл обладает трансляционной инвариантностью с постоянной решетки

$$a = \left(\frac{pC}{qA}\right)^{\frac{1}{p-q}},$$

определяемой из условия минимума потенциальной энергии (51.4), т. е. из условия

$$\left(\frac{\partial u(R_n)}{\partial R_n}\right)_{R_n=a}=0.$$

В состоянии $|\Psi\rangle$ при наличии внутримолекулярного возбуждения, межмолекулярные расстояния R_n отличаются от a, так что

$$R_n=a-\rho_n, \qquad |\rho_n|<a. \tag{51.5}$$

При этом потенциальная энергия (51.4) изменяется. В гармоническом приближении это изменение

$$\Delta U=\sum_n [u(R_n)-u(a)]\approx w\sum_n \rho_n^2, \tag{51.6}$$

где

$$w\equiv\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 u(R_n)}{\partial R_n^2}\right)_{R_n=a} \tag{51.6а}$$

— коэффициент, характеризующий силы упругости кристалла.

Из (51.5) следует, что

$$\sum_{l=n}^{\infty}\dot\rho_l=-\dot r_n+\dot r_{n+\infty}\approx-\dot r_n.$$

Поэтому кинетическая энергия (51.3) в переменных ρ_n примет вид

$$T=\frac{m}{2}\sum_n\left[\sum_{l=n}^{\infty}\dot\rho_l\right]^2. \tag{51.7}$$

Гамильтониан электронного возбуждения в (51.1) в приближении ближайших соседей также зависит от переменной ρ_n. Будем использовать приближенное выражение

$$H_{\text{el}}\{\rho_n\}=\sum_n\{[\Delta\mathscr{E}-(1+s\rho_n/a)D]B_n^+B_n-L[B_n^+B_{n+1}+B_{n+1}^+B_n]\}, \tag{51.8}$$

где использованы приближения

$$D_{n-1,n}(R_{n-1})+D_{n+1,n}(R_n)\approx-\frac{\alpha}{R_n^s}\approx-(1+s\rho_n/a)D, \tag{51.9}$$

$$M_{n,n+1}(R_n)\approx M_{n+1,n}(R_n)\approx-\frac{2d^2}{a^3}\equiv-L. \tag{51.10}$$

Величины $D\equiv\dfrac{\alpha}{a^s}$, s, L являются положительными параметрами теории.

Рассмотрим состояние кристалла, описываемое функцией

$$\Psi(t)=\sum_n a_n(t)\,B_n^+|0\rangle,\quad \sum_n|a_n(t)|^2=1. \tag{51.11}$$

При этом величины $|a_n(t)|^2$ характеризуют вероятность распределения возбуждения по кристаллу.

При фиксированном наборе значений $a_n(t)$ в некоторый момент времени t величина

$$\langle\Psi(t)|H_{\text{el}}|\Psi(t)\rangle=\sum_n\{[\Delta\mathscr{E}-(1+s\rho_n/a)D]\,a_n^*(t)\,a_n(t)- \\ -L[a_n^*(t)\,a_{n+1}(t)+a_{n+1}^*(t)\,a_n(t)]\} \tag{51.12}$$

является дополнительной к (51.6) потенциальной энергией, определяющей новые положения молекул в кристалле при его электронном возбуждении. Из условия минимума функции

$$\langle\Psi|H_{\text{el}}|\Psi\rangle+\Delta U\{\rho_n\}$$

находим значения $\rho_n^{(0)}$, характеризующие новые положения равновесия молекул в кристалле,

$$\rho_n^{(0)}(t)=\frac{sD}{2aw}|a_n(t)|^2 \tag{51.13}$$

для каждой фиксированной совокупности значений $a_n(t)$, определяющей электронное состояние (51.11).

Чтобы найти значения $a_n(t)$ соответствующие новым положениям равновесия, надо решить уравнение Шредингера

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}-H\right)\Psi=0, \tag{51.14}$$

в котором

$$H=H_{\text{el}}\{\rho_n^{(0)}\}+\Xi, \tag{51.15}$$

$$H_{\text{el}}\{\rho_n^{(0)}\}=\sum_n\{[\Delta\mathscr{E}-D-G|a_n(t)|^2]B_n^+B_n-L[B_n^+B_{n+1}+B_{n+1}^+B_n]\},$$

$$\Xi\equiv U\{\rho_n^{(0)}\}+T\{\dot\rho_n^{(0)}\}=\frac{1}{2}\sum_n\left\{F\left[\sum_{l=n}^{\infty}\frac{d}{dt}|a_n(t)|^2\right]^2+G|a_n(t)|^4\right\},$$

где

$$G\equiv\frac{s^2D^2}{2wa^2},\quad F\equiv\frac{mG}{2w}. \tag{51.16}$$

При увеличении жесткости решетки ($w\to\infty$) обе величины G и F стремятся к нулю.

Подставив в (51.14) значения (51.15) и (51.11), получаем уравнение

$$\sum_n\Big\{-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}a_n(t)+[\Delta\mathscr{E}-D-\Xi]\,a_n(t)- \\ -L[a_{n+1}(t)+a_{n-1}(t)]-G|a_n(t)|^2\,a_n(t)\}\,B_n^+|0\rangle=0,$$

При учете полноты и ортогональности системы функций $B_n^+|0\rangle$ из этого уравнения следует уравнение, определяющее $a_n(t)$:

$$i\hbar\frac{\partial a_n(t)}{\partial t}+L[a_{n+1}(t)+a_{n-1}(t)]- \\ -[\Delta\mathscr{E}-D-\Xi]a_n(t)+G|a_n(t)|^2a_n(t)=0. \quad (51.17)$$

Введем безразмерную координату $\xi=r/a$ и перейдем в (51.17) к длинноволновому приближению

$$a_n(t)\to\varphi(\xi,\ t),\ \text{так что}\ \varphi(n,\ t)=a_n(t),$$
$$\varphi(\xi+1,\ t)+\varphi(\xi-1,\ t)\approx 2\varphi(\xi,\ t)+\frac{\partial^2\varphi(\xi,\ t)}{\partial\xi^2}.$$

Тогда уравнение (51.17) преобразуется к нелинейному уравнению вида

$$i\hbar\frac{\partial\varphi}{\partial t}+L\frac{\partial^2\varphi}{\partial\xi^2}-\lambda\varphi+G|\varphi|^2\varphi=0, \quad (51.18)$$

где величина

$$\lambda\equiv\Delta\mathscr{E}-D-2L+\frac{1}{2}\int\limits_{-\infty}^{\infty}d\xi\left\{F\left[\int\limits_{\xi}^{\infty}d\eta\frac{\partial}{\partial t}|\varphi(\eta,\ t)|^2\right]^2+G|\varphi(\xi,\ t)|^4\right\}. \quad (51.19)$$

Нормированное решение уравнения (51.18) имеет вид уединенной волны (solitary wave) для каждого значения параметров $v\gtrless 0$ и ξ_0:

$$\varphi_v(\xi,\ t)=\frac{\sqrt{\frac{\mu}{2}}\exp\left\{i\left[\frac{\hbar v}{2L}(\xi-\xi_0)-\Omega t\right]\right\}}{\operatorname{ch}[\mu(\xi-\xi_0-vt)]}, \quad (51.20)$$

где

$$\mu=\frac{G}{4L}=\frac{s^2D}{8wa^2L}, \quad (51.21)$$

$$\hbar\Omega=\Delta\mathscr{E}-D-2L-\frac{G^2}{48L}+\frac{M^*a^2v^2}{2}, \\ M^*=m_0^*+m_d^*=\frac{\hbar^2+GF/6}{2La^2} \quad (51.22)$$

— эффективная масса возбуждения, движущегося в кристалле со скоростью $V=av$; $m_0^*=\hbar/2La^2$ — эффективная масса возбуждения в кристалле с жестко закрепленными молекулами; $m_d^*=mG^2/24Lwa^2$ — дополнительная эффективная масса, обусловленная локальной деформацией кристалла в области возбуждения. Эта масса прямо пропорциональна массе молекул (m) и обратно пропорциональна резонансному взаимодействию (L) и кубу коэффициента жесткости (w) решетки кристалла. Таким образом, при

увеличении жесткости ($w \to \infty$) дополнительная эффективная масса m_a^* стремится к нулю.

Согласно (51.20) возбуждение кристалла локализовано в окрестности $\xi = \xi_0 + vt$. Каждому значению v соответствует энергия возбуждения $\hbar\Omega$, определяемая (51.22). Значению $v = 0$ соответствует неподвижное возбуждение с энергией $\Delta\mathscr{E} - D - 2L - G^2/48L$. Эта энергия на величину $G^2/48L$ меньше энергии длинноволнового возбуждения $\Delta\mathscr{E} - D - 2L$ в кристалле с жестко закрепленными молекулами ($w \to \infty$). Таким образом, локализация возбуждения энергетически выгодна, если скорость возбуждения av удовлетворяет неравенству

$$av < \sqrt{G^2/(24m^*L)}.$$

Используя (51.13), мы найдем, что в области возбуждения равновесные расстояния между молекулами уменьшаются на величину

$$\rho(\xi, t) = \frac{\mu\sqrt{G/2w}}{2\,\mathrm{ch}^2[\mu(\xi - \xi_0 - vt)]}, \qquad (51.23)$$

где μ определено выражением (51.21). Заметное изменение расстояния между молекулами охватывает область

$$a\Delta\xi = a\pi/\mu = 4\pi La/G$$

около точки $a(\xi_0 + vt)$. Эта область распространяется с постоянной скоростью вдоль кристалла. Среднее расстояние между молекулами в этой области кристалла равно

$$a(1 - 0{,}3\mu\sqrt{G/2w}).$$

В противоположность движению свободных экситонов в трехмерных кристаллах, описываемых волновыми пакетами, возбуждения одномерных кристаллов, описываемые функциями (51.20), не «расплываются», а сохраняют свою форму с течением времени. Поэтому такие возбуждения в одномерных кристаллах можно назвать *частицеподобными* (уединенными) *экситонами* или *солитонами*.

При очень малых значениях параметра μ, определяемого выражением (51.21), т. е. при жесткой решетке, большой величине резонансного взаимодействия и малом изменении сил взаимодействия между двумя молекулами при переходе одной из них в возбужденное состояние, функция (51.20) может быть преобразована к простой монохроматической волне

$$\varphi_v(\xi, t) \approx \sqrt{\frac{\mu}{2}}\exp\left\{i\left[\frac{\hbar v}{2L}(\xi - \xi_0) - \Omega t\right]\right\}, \qquad \mu \ll 1. \qquad (51.24)$$

Таким образом, в этом предельном случае возбуждение практически не локализуется.

Проведенное выше исследование не учитывает процессов релаксации экситонных возбуждений, обусловленных их взаимодействиями с колебаниями решетки *). Эти процессы могут быть формально учтены заменой энергии возбуждения (51.22) комплексным значением $\hbar\Omega - i\hbar\gamma$. Тогда появляющийся в (51.20) экспоненциально убывающий множитель $\exp(-\gamma t)$ будет определять среднее время $(2\gamma)^{-1}$ жизни возбуждения. Очевидно, что величина γ должна зависеть от параметра v, определяющего скорость движения солитона.

Локальная деформация одномерного кристалла, перемещающаяся вдоль кристалла вместе с возбуждением, может играть весьма существенную роль в некоторых биологических процессах. Белковые молекулы, входящие в состав живых организмов, часто имеют очень длинные α-спиральные участки, в которых повторяются пептидные группы атомов $-\mathrm{N}(\mathrm{H})-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-$. Например, молекула миозина, входящая в состав волокон поперечно-полосатых мышц животных, имеет молекулярный вес около 500 000 с α-спиральным участком длиной ~ 1700 Å. Такие молекулы в некотором смысле можно рассматривать как одномерные «молекулярные кристаллы». «Внутримолекулярные» возбуждения пептидных групп (например, валентное колебание с частотой 1660 $см^{-1}$ между атомами C и O) обладают значительным электрическим моментом перехода. Поэтому соответствующие им молекулярные возбуждения должны иметь характер солитонов, перемещающихся вдоль молекулы вместе с ее локальной деформацией. Это представление было использовано автором [342, 343] в попытке объяснения на молекулярном уровне механизма сокращения мышц.

51.2. Деформация трехмерного молекулярного кристалла. Рассмотрим для простоты оптически изотропный трехмерный кристалл с одной молекулой в элементарной ячейке. Для выяснения условий образования локальных возбуждений в идеальном трехмерном кристалле достаточно исследовать только стационарные неподвижные возбуждения с наименьшей энергией. Следова-

*) Мы исходили также из предположения, что деформация цепи безынерционно следует за перемещением возбуждения. Теория, не опирающаяся на это упрощение, развивалась Кислухой и автором (ЖЭТФ 71, 293 (1976)). Было показано, что безынерционное приближение оправдывается при скоростях солитона, значительно меньших скорости продольного звука $V_a = \sqrt{\omega/M}$. Энергия солитона стремится к бесконечности при приближении скорости солитона V к скорости звука V_{ac}. Поэтому при всех конечных значениях энергии солитона условие $V \ll V_{ac}$ выполняется.

тельно, можно не учитывать кинетическую энергию движения молекул.

В приближении ближайших соседей потенциальная энергия взаимодействия молекул равна

$$\sum_{\boldsymbol{n}} u(\Delta \boldsymbol{r}_{\boldsymbol{n}}),$$

при этом $\Delta \boldsymbol{r}_{\boldsymbol{n}} = \boldsymbol{r}_{\boldsymbol{n}+\boldsymbol{a}} - \boldsymbol{r}_{\boldsymbol{n}}$, $a_x = a_y = a_z = a$ — постоянная решетки; $\boldsymbol{r}_{\boldsymbol{n}}$ — радиус-вектор молекулы в ячейке $\boldsymbol{n}$. В основном состоянии кристалла $|0\rangle$ (без электронного возбуждения)

$$\left\{\frac{\partial u(\Delta r_{ni})}{\partial(\Delta r_{ni})}\right\}_{\Delta r_{ni}=a} = 0.$$

В состоянии $|\Psi\rangle$ при наличии электронного возбуждения межмолекулярные расстояния изменяются

$$\Delta r_{\boldsymbol{n}} = a - \rho_{\boldsymbol{n}}. \tag{51.25}$$

При этом в гармоническом приближении изменяется потенциальная энергия взаимодействия молекул на величину

$$\Delta U = w \sum_{\boldsymbol{n}} \rho_{\boldsymbol{n}}^2, \tag{51.26}$$

где

$$w = \frac{1}{2}\left\{\frac{\partial^2 u(\Delta x_n)}{\partial(\Delta x_n)^2}\right\}_{\Delta x_{\boldsymbol{n}}=a} \tag{51.26а}$$

— коэффициент, характеризующий силу упругости решетки кристалла.

Гамильтониан электронного возбуждения в соответствии с приближением (51.8) можно записать в виде

$$H_{\text{el}}(\{\rho_{\boldsymbol{n}}\}) = \sum_{\boldsymbol{n}}\left[\Delta\mathscr{E} - \left(1 + s\sum_{x}\rho_{nx}a^{-1}\right)D\right]B_{\boldsymbol{n}}^{+}B_{\boldsymbol{n}} + \sum_{\boldsymbol{n},\,\boldsymbol{m}}{}' M_{\boldsymbol{n}\boldsymbol{m}}B_{\boldsymbol{n}}^{+}B_{\boldsymbol{m}}. \tag{51.27}$$

Рассмотрим состояние кристалла, описываемое функцией

$$\Psi = \sum_{\boldsymbol{n}} a_{\boldsymbol{n}}B_{\boldsymbol{n}}^{+}|0\rangle, \qquad \sum_{\boldsymbol{n}}|a_{\boldsymbol{n}}|^2 = 1. \tag{51.28}$$

При фиксированном наборе значений $a_{\boldsymbol{n}}$ функция

$$\langle\Psi|H_{\text{el}}|\Psi\rangle = \sum_{\boldsymbol{n}}\left[\Delta\mathscr{E} - \left(1 + s\sum_{x}\rho_{nx}a^{-1}\right)D\right]a_{\boldsymbol{n}}^{*}a_{\boldsymbol{n}} + \sum_{\boldsymbol{n},\,\boldsymbol{m}}{}' M_{\boldsymbol{n}\boldsymbol{m}}a_{\boldsymbol{n}}^{*}a_{\boldsymbol{m}}, \qquad D > 0,$$

является дополнительной к (51.26) потенциальной энергией, определяющей новые равновесные положения молекул в кристалле при его электронном возбуждении.

Новые равновесные положения характеризуются векторами

$$\rho^0_{n,x} = \frac{sD}{2aw} |a_n|^2, \tag{51.29}$$

которые определяются из условия минимума функции

$$\langle \Psi | H_{\text{el}} | \Psi \rangle + \Delta U$$

при фиксированном наборе значений a_n.

Подставив значения (51.29) в (51.27) и (51.26), получим оператор полной энергии кристалла (без учета кинетической энергии движения молекул)

$$H = H_{\text{el}}(\{\rho^{(0)}_n\}) + \Delta U(\{\rho^{(0)}_n\}), \tag{51.30}$$

где

$$H_{\text{el}}(\{\rho^{(0)}_n\}) = \sum_n (\Delta\mathscr{E} - D - G|a_n|^2) B^+_n B_n + \sum_{n,\,m} M_{nm} B^+_n B_m, \tag{51.31}$$

$$\Delta U(\{\rho^{(0)}_n\}) = \frac{1}{2} G \sum_n |a_n|^2 \equiv \Xi, \tag{51.32}$$

$$G \equiv \frac{3s^2D^2}{2a^2w}. \tag{51.33}$$

Значения коэффициентов a_n, определяющих состояние (51.28), согласованное с новыми положениями молекул, определяется из условия

$$E = \min J(\{a_n\}),$$

где функционал

$$J(\{a_n\}) \equiv \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \\ = \sum_n a^*_n (\Delta\mathscr{E} - D + \Xi - G|a_n|^2) a_n + \sum_{n,\,m} a^*_n M_{nm} a_m. \tag{51.34}$$

В длинноволновом приближении коэффициенты a_n можно заменить плавными вещественными функциями координаты $\boldsymbol{r}$, т. е. положим

$$|a_n|^2 \to \varphi^2(\boldsymbol{r}). \tag{51.35}$$

Тогда, используя равенство

$$\sum_n \ldots = \frac{1}{v} \int_{Nv} \ldots d^3r, \qquad v = a^3, \tag{51.36}$$

можно заменить сумму по n интегралом по объему Nv кристалла, где N — число элементарных ячеек. Далее можно написать

$$\sum_{m(\neq n)} M_{nm} a_m \to \left[-L - \frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \right] \varphi(\boldsymbol{r}), \tag{51.37}$$

где

$$L = -\sum_{m(\neq 0)} M_{0n},$$
$$m^* = -\hbar^2 \left(\sum_{n \neq 0} n_x^2 M_{0n} \right)^{-1} \tag{51.38}$$

— эффективная масса свободного экситона. В кубическом кристалле в приближении ближайших соседей ширина экситонной зоны равна $2L$, а эффективная масса $m^* = \hbar^2/a^2 L$.

С помощью выражений (51.35)—(51.37) функционал (51.34) преобразуется к виду

$$J\{\varphi(\boldsymbol{r})\} = \frac{1}{v} \int_{Nv} \varphi(\boldsymbol{r}) \left[\Delta\mathscr{E} - L - D + \Xi - G\varphi^2(\boldsymbol{r}) - \frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \right] \varphi(\boldsymbol{r})\, d^3r. \tag{51.39}$$

При этом согласно (51.28) и (51.32) можно написать

$$\frac{1}{v} \int_{Nv} \varphi^2(\boldsymbol{r})\, d^3r = 1, \tag{51.40}$$

$$\Xi \equiv \frac{G}{2v} \int_{Nv} \varphi^4(\boldsymbol{r})\, d^3r. \tag{51.41}$$

Рассмотрим значение функционала (51.4) при однородном распределении возбуждения по кристаллу (свободный экситон). В этом случае из условия нормировки (51.40) следует $\varphi(\boldsymbol{r}) = N^{-1/2}$. Подставив это значение в (51.39), находим

$$J(N^{-1/2}) = \Delta\mathscr{E} + D - L - G(2N)^{-1}. \tag{51.42}$$

В этом состоянии происходит однородная деформация решетки. Ее постоянная согласно (51.25) и (51.29) уменьшается на величину $sD/2waN$, которая стремится к нулю при $N \to \infty$.

Найдем экстремум функционала (51.39) для сферически симметричных состояний, используя в качестве пробной функции

$$\varphi(r) = \frac{A}{\operatorname{ch} \xi (r - r_0)}, \qquad 0 \leqslant r - r_0 < \infty, \tag{51.43}$$

где ξ — вариационный параметр, имеющий размерность, обратную длине. Из условия нормировки следует, что $A^2 = 3v\mu^2\pi^{-3}$. Далее, используя тождество

$$\int \varphi \nabla^2 \varphi\, d^3r = -\int (\nabla\varphi)^2\, d^3r,$$

учитывая (51.41) и равенство $La^2 = \hbar^2/m^*$, преобразуем функционал (51.39) к виду

$$J(\xi) = \Delta\mathscr{E} - L - D - \frac{2\pi G}{a^3} \int_0^\infty \varphi^4(r)\, r^2\, dr + \frac{2\pi L}{a} \int_0^\infty (\nabla\varphi)^2\, r^2\, dr.$$

Подставив в это выражение значение (51.43) и проведя вычисления интегралов, получаем

$$J(\xi)-(\Delta\mathscr{E}-L-D)=\frac{\pi^2+12}{6\pi^2}a^2\xi^2L-\frac{\pi^2-6}{\pi^5}a^3\xi^3G\approx$$
$$\approx 0{,}37a^2\xi^2L-0{,}013a^3\xi^3G. \qquad (51.44)$$

При положительной эффективной массе экситона ($L>0$) экстремальные значения этого функционала соответствуют двум значениям

$$\xi_1=0 \text{ и } \xi_2=\frac{\pi^3(\pi^2+12)L}{9(\pi^2-6)aG}\approx\frac{19L}{aG}. \qquad (51.45)$$

Значение $\xi_1=0$ относится к однородному распределению возбуждения по бесконечному кристаллу. Естественно, что энергия такого возбуждения

$$E_1=J(\xi_1)=\Delta\mathscr{E}-L-D \qquad (51.46)$$

совпадает с энергией свободного экситона у дна экситонной зоны ($k=0$). Значение ξ_2 соответствует локализации возбуждения в сфере радиуса

$$R\approx\frac{\pi}{\xi_2}=\frac{aG}{19L}.$$

Энергия такого возбуждения

$$E_2=J(\xi_2)=E_1+\frac{\pi^4(\pi^2+12)^3L^3}{1458(\pi^2-6)^2G^2}\approx$$
$$\approx E_1+44\frac{L^3}{G^2} \qquad (51.47)$$

выше энергии (51.46). Таким образом, сферически симметричная локализация возбуждения энергетически невыгодна. Однако при возрастании ξ, начиная со значения ξ_2, энергия возбуждения понижается. Локализация с большими значениями ξ (малые R) становится выгодной. Переход от однородно распределенного возбуждения к сферически симметричному локализованному требует энергии активации (энергетический барьер). Следует, конечно, иметь в виду, что при возрастании ξ континуальное приближение, используемое нами, теряет смысл.

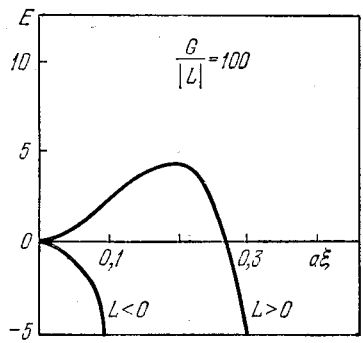


Рис. 66. Изменение энергии экситона при сферически симметричной локализации в трехмерном кристалле.

В случае экситонов с отрицательной эффективной массой энергия возбуждения убывает при возрастании $\xi>0$. Следовательно, локализация возбуждения всегда энергетически выгодна. Полученные результаты иллюстрирует рис. 66, на котором изображена зависимость функции $\Phi(\alpha\xi)\equiv 10^3\frac{J(\xi)-(\Delta\mathscr{E}-L-D)}{|L|}$ от безразмерной величины $a\xi$ при значении $G/|L|=100$.

Энергетическая невыгодность сферически симметричной локализации возбуждения в изотропном кристалле не исключает возможности локализации возбуждения другой симметрии. Рассмотрим в качестве примера возможность локализации возбуждения в параллельных плоскостях. При этом для исследования значения функционала (51.39) выберем пробную функцию в виде

$$\varphi(x, y, z) = \frac{B}{\operatorname{ch} \nu (x - x_0)}. \qquad (51.48)$$

Предположим далее, что кристалл имеет форму цилиндра с площадью основания $a^2\sigma$ и бесконечной высотой, вдоль которой направлена ось x координатной системы. Тогда из условия нормировки (51.40) находим $A^2 = \nu a/2\sigma$. При этом функционал (51.39) принимает значение

$$J(\nu) = \Delta\mathscr{E} - D - L - \frac{\nu a G}{6\sigma} + \frac{1}{6}\nu^2 a^2 L. \qquad (51.49)$$

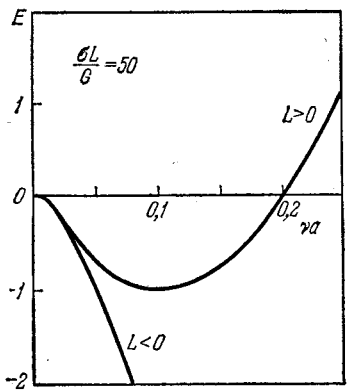


Рис. 67. Изменение энергии экситона при плоской локализации возбуждения в трехмерном кристалле.

При положительных эффективных массах экситона ($L > 0$) экстремальные значения функционала (51.47) соответствуют

$$\nu_1 = 0, \quad \nu_2 = G/2\sigma a L. \qquad (51.50)$$

Величина $\pi/\nu_2 = 2\pi a L/G$ определяет «толщину» плоского слоя кристалла, в котором сосредоточено электронное возбуждение и деформирована решетка. Локализация возбуждения энергетически выгодна, так как при значении ν_2 энергия кристалла с локальным возбуждением

$$J(\nu_2) = \Delta\mathscr{E} - D - L - G^2/24\sigma^2 L$$

меньше энергии $\Delta\mathscr{E} - D - L$ возбуждения свободных экситонов. Однако при большой площади (большое σ), охваченной возбуждением, это уменьшение мало.

При отрицательной эффективной массе экситона свободное состояние экситона является неустойчивым.

Проведенные расчеты иллюстрирует рис. 67, на котором изображена функция $\Phi(\nu a) = \frac{J(\nu) - (\Delta\mathscr{E} - D - L)}{|L|}$ для экситонных возбуждений с положительной и отрицательной эффективными массами при значении $\sigma L/G = 50$.

§ 52. Экситон-фононное взаимодействие в ионных кристаллах

В ионных кристаллах бестоковые коллективные возбужденные состояния называются *экситонами Ванье — Мотта*. Они представляют собой связанные состояния электрона и дырки. Такие экситоны без учета взаимодействия с колебаниями решетки были рассмотрены в § 43.

Исследуем теперь взаимодействие этих экситонов с колебаниями решетки ионных кристаллов. Такое взаимодействие приводит к «истинному» поглощению света экситонами, определяет форму полос поглощения и люминесценции и существенным образом влияет на внутреннюю структуру экситонов. При сильной экситон-фононной связи меняется значительно характер движения экситона. Вследствие испускания и поглощения фононов изменяется волновой вектор и энергия экситона и, следовательно, экситонные состояния становятся нестационарными.

Как было показано в гл. III колебания решетки в ионных кристаллах обладают рядом особенностей, связанных с наличием электрических зарядов у ионов. В ионных кристаллах с большой диэлектрической проницаемостью боровские радиусы экситонов значительно превышают постоянную решетки. Это позволяет рассматривать экситон-фононное взаимодействие как независимое взаимодействие электрона и дырки с фононами. В таком приближении гамильтониан экситона, взаимодействующего с колебаниями решетки, можно записать в виде

$$H = H_{\text{ex}} + H_{\text{vib}} + H_{\text{int}}, \tag{52.1}$$

где

$$H_{\text{ex}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_h}\Delta_h - \frac{e^2}{\varepsilon_0 r} \tag{52.2}$$

— гамильтониан свободных экситонов; m_e, m_h, $\boldsymbol{r}_e$, $\mathbf{r}_h$, Δ_e и Δ_h, — соответственно, эффективные массы, координаты и операторы Лапласа электронов и дырок;

$$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_e - \boldsymbol{r}_h \tag{52.3}$$

— относительная координата;

$$H_{\text{vib}} = \hbar \sum_{s,\,q} \Omega_s(\boldsymbol{q})\, b^+_{qs} b_{qs} \tag{52.4}$$

— оператор колебаний решетки; s нумерует ветви колебаний, $\boldsymbol{q}$ — волновой вектор;

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{s,\,q} F_s(\boldsymbol{q}) \left[b_{qs} + b^+_{-q,\,s}\right] = \sum_s H^{(s)}_{\text{int}} \tag{52.5}$$

— оператор взаимодействия экситона с фононами. При этом

$$F_s(\boldsymbol{q}) = w_e(s,\ \boldsymbol{q})\, e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}_e} - w_h(s,\ \boldsymbol{q})\, e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}_h}, \tag{52.6}$$

где $w_e(s, \boldsymbol{q})$, $w_h(s, \boldsymbol{q})$ — функции (вид которых будет указан ниже), характеризующие взаимодействие электрона и дырки с фононами ветви s.

Собственные значения и собственные функции оператора экситонов (52.2) определяются выражениями (см. § 43)

$$E_{\boldsymbol{k},\lambda} = E_g + E_\lambda + \frac{\hbar^2 \boldsymbol{k}^2}{2m}, \tag{52.7}$$

где

$$m = m_e + m_h, \tag{52.7a}$$

$$|\boldsymbol{k},\ \lambda\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} \varphi_\lambda(\boldsymbol{r}) \exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{\rho}), \tag{52.8}$$

V — объем кристалла;

$$\boldsymbol{\rho} = \frac{m_e \boldsymbol{r}_e + m_h \boldsymbol{r}_h}{m} \tag{52.9}$$

— координата центра тяжести экситона;

$$\boldsymbol{r}_e = \boldsymbol{\rho} + \frac{m_h}{m}\boldsymbol{r}, \qquad \boldsymbol{r}_h = \boldsymbol{\rho} - \frac{m_e}{m}\boldsymbol{r}. \tag{52.10}$$

E_g — энергия щели, E_λ и $\varphi_\lambda(\boldsymbol{r})$ — энергии и волновые функции внутренних состояний экситона.

В частности, в основном внутреннем состоянии экситона $\lambda = 0$ и

$$\varphi_0(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi a_{\text{ex}}}} \exp\left(-\frac{r}{a_{\text{ex}}}\right), \quad E_0 = -\frac{\mu e^4}{2\varepsilon_0^2 \hbar^2}, \tag{52.11}$$

где $\mu = \frac{m_e m_h}{m}$ — приведенная масса электрона и дырки,

$$a_{\text{ex}} \equiv \frac{\varepsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2}$$

— боровский радиус экситона.

Операторы (52.2) и (52.5) записаны в координатном представлении. Часто надо знать их вид в представлении чисел заполнения по экситонным состояниям $\boldsymbol{k}$, λ. Используя общее правило перехода (§ 21), введем операторные функции

$$\Psi(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{\rho}) = \sum_{\boldsymbol{k},\lambda} B_{\boldsymbol{k}\lambda}\, |\boldsymbol{k},\ \lambda\rangle, \tag{52.12}$$

где $B^+_{\boldsymbol{k}\lambda}$, $B_{\boldsymbol{k}\lambda}$ — операторы рождения и уничтожения экситона в состоянии $\boldsymbol{k}\lambda$, $B^+_{\boldsymbol{k}\lambda} B_{\boldsymbol{k}\lambda}$ — операторы чисел заполнения, имеющие собственные значения $N_{\boldsymbol{k}\lambda} = 0, 1, \ldots$ Тогда вид операторов (52.2) и (52.5) в представлении чисел заполнения определится выражениями

$$\hat{H}_{\text{ex}} = \langle \hat{\Psi} | H_{\text{ex}} | \hat{\Psi} \rangle = \sum_{\boldsymbol{k},\lambda} E_{\boldsymbol{k}\lambda} B^+_{\boldsymbol{k}\lambda} B_{\boldsymbol{k}\lambda}, \tag{52.13}$$

$$H_{\text{int}} \equiv \langle \hat{\Psi} | H_{\text{int}} | \hat{\Psi} \rangle = \sum_{\lambda,\lambda_1} \sum_{s,\boldsymbol{q},\boldsymbol{k}} F^{(s)}_{\lambda_1\lambda}(\boldsymbol{q})\, B^+_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q},\lambda_1} B_{\boldsymbol{k},\lambda} (b_{\boldsymbol{q}s} - b^+_{-\boldsymbol{q},s}), \tag{52.14}$$

где

$$F^{(s)}_{\lambda_1\lambda}(\boldsymbol{q}) = w^{(s)}_e(\boldsymbol{q})\, I^{(e)}_{\lambda_1\lambda}(\boldsymbol{q}) - w^{(s)}_h(\boldsymbol{q})\, I^{(h)}_{\lambda_1\lambda}(\boldsymbol{q}), \tag{52.15}$$

$$I^{(e)}_{\lambda_1\lambda}(\boldsymbol{q}) = \int \varphi^*_{\lambda_1}(\boldsymbol{r})\, e^{i\boldsymbol{q}_e\boldsymbol{r}}\, \varphi_\lambda(\boldsymbol{r})\, d^3r,$$

$$I^{(h)}_{\lambda_1\lambda}(\boldsymbol{q}) = \int \varphi^*_{\lambda_1}(\boldsymbol{r})\, e^{i\boldsymbol{q}_h\boldsymbol{r}}\, \varphi_\lambda(\boldsymbol{r})\, d^3r. \tag{52.16}$$

При значениях

$$\boldsymbol{q}_e = \frac{m_h}{m}\boldsymbol{q}, \quad \boldsymbol{q}_h = \frac{m_e}{m}\boldsymbol{q}. \tag{52.16а}$$

В частности, диагональные матричные элементы в основном внутреннем состоянии экситона при условии $qa_{\text{ex}} < 1$ имеют простой вид

$$I^{(eh)}_{00}(\boldsymbol{q}) \equiv \frac{1}{2\pi a^3_{\text{ex}}} \int \exp\left(-\frac{2\rho}{a_{\text{ex}}}\right) \exp\left(i\boldsymbol{\rho}\boldsymbol{q}_{e,\,h}\right) d^3r = \left[1 + \frac{1}{4}\boldsymbol{q}^2_{e,\,h} a^2_{\text{ex}}\right]^{-2}. \tag{52.17}$$

Таким образом, функции $I^{(e)}_{00}(\boldsymbol{q})$ и $I^{(h)}_{00}(\boldsymbol{q})$ являются фурье-образами распределения плотности вероятности электронов и дырок в основном внутреннем состоянии экситона.

52.1. Взаимодействие экситонов с акустическими фононами. Взаимодействие экситонов с акустическими фононами рассматривалось Ансельмом и Фирсовым [344]. В этом случае взаимодействия экситонов осуществляются только с продольной ветвью акустических колебаний. Функции $w^{(a)}_i(\boldsymbol{q})$ при малых значениях волновых векторов $\boldsymbol{q}$ определяются деформационными потенциалами

$$w^{(a)}_e(\boldsymbol{q}) = -\sigma_e \sqrt{\frac{\hbar|\boldsymbol{q}|}{2NMc_a}}, \quad w^{(a)}_h(\boldsymbol{q}) = -\sigma_h \sqrt{\frac{\hbar|\boldsymbol{q}|}{2NMc_a}},$$

где M — масса ионов в элементарной ячейке; N — число элементарных ячеек в кристалле; σ_e и σ_h — параметры, имеющие размерность энергии и характеризующие интенсивность взаимодействия. Для многих неметаллических кристаллов их значения лежат в интервале $1-10$ *эв*. Таким образом, при малых $\boldsymbol{q}$ функция $F^{(a)}_0(\boldsymbol{q}) \equiv F^{(a)}_{00}(\boldsymbol{q})$ в (52.4) пропорциональна $\sqrt{|\boldsymbol{q}|}$ так же, как и в случае взаимодействия с фононами молекулярных экситонов.

Экситон-фононное взаимодействие с акустическими колебаниями решетки характеризуется безразмерным параметром

$$g_{\text{ac}} = \frac{m^2(\sigma_e - \sigma_h)^2 v}{Mc_a\hbar^3}, \tag{52.18}$$

v — объем элементарной ячейки. Обычно $\sigma_e > \sigma_h$. Значение g_{ac} равно $2\cdot 10^{-2}$ для кристаллов со значениями $\sigma_e - \sigma_h \approx 5$ *эв*; $M/v \approx 5$ *г/см*^{3}, $m = 10^{-27}$ *г*, $c_a \approx 5\cdot 10^5$ *см/с*.

Экситон-фононное взаимодействие изменяет форму и положение экситонной зоны и делает экситонные состояния нестационар-

ными. При слабом экситон-фононном взаимодействии ($g_{ac} \ll 1$) эти эффекты можно рассчитывать методами теории возмущений. В работе Ансельма и Фирсова [344] этим методом вычислялась длина свободного пробега экситона $|0\boldsymbol{k}\rangle$ без изменения его внутреннего состояния, т. е. учитывались только квантовые переходы внутри экситонной полосы, соответствующей основному внутреннему состоянию экситона ($\lambda_1 = \lambda = 0$). В этом случае согласно золотому правилу Ферми вероятности испускания и поглощения фонона с волновым вектором $\boldsymbol{q}$ в единицу времени определяются выражениями

$$W_{k-q,\,k} = \frac{\pi \Phi(q)\, q}{NMc_a}(n_q + 1)\,\delta(E_{k-q} - E_k + \hbar c_a q),$$
$$W_{k+q,\,k} = \frac{\pi \Phi(q)\, q}{NMc_a}\, n_q \delta(E_{k+q} - E_k - \hbar c_a q), \tag{52.19}$$

где

$$E_k = E_g + E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

— энергия экситона;

$$\Phi(\boldsymbol{q}) = \left[\frac{\sigma_e}{\left(1 + \frac{1}{4} a_{ex}^2 q_e^2\right)^2} - \frac{\sigma_h}{\left(1 + \frac{1}{4} a_{ex}^2 q_h^2\right)^2}\right]. \tag{52.20}$$

При равенстве масс экситона и дырки эта функция принимает простой вид

$$\Phi(\boldsymbol{q}) = (\sigma_e - \sigma_h)^2 \left[1 + \frac{1}{4} a_{ex}^2 q^2\right]^{-4}. \tag{52.20а}$$

С помощью (52.19) можно вычислить транспортное время столкновения (время релаксации импульса) τ_k, которое в соответствии с (34.44) определяется выражением

$$\frac{1}{\tau_k} = -\sum_q \frac{\boldsymbol{qk}}{k^2 |q|}(W_{k+q,\,k} + W_{k-q,\,k}). \tag{52.21}$$

При этом длина свободного пробега экситона с волновым вектором $\boldsymbol{k}$ равна

$$\Lambda_k = \hbar k \tau_k / m.$$

Детали вычисления (52.21) проведены в работе [344].

Если в (52.19) заменить n_q средними значениями, то при $\boldsymbol{k}$ и температурах Θ, удовлетворяющих условию

$$\hbar c_a k \ll \Theta, \tag{52.22}$$

длина свободного пробега экситона, обусловленная взаимодействием с акустическими фононами, равна

$$\Lambda_k = \frac{4\pi M c_a^2 \hbar^4 k^4}{m^2 v \Theta} \Big/ \int_0^{2k} \Phi(q)\, q^3\, dq, \tag{52.23}$$

где v — объем элементарной ячейки. В этом случае длина свободного пробега обратно пропорциональна температуре. При малых энергиях экситона в интеграл (52.23) вносят вклад только малые значения q, поэтому можно положить $\Phi(q) \approx (\sigma_e - \sigma_h)^2$, тогда

$$\Lambda_0 = \frac{\pi M c_a^2 \hbar^4}{m^2 v \Theta (\sigma_e - \sigma_h)^2}.$$

При увеличении энергии экситона длина свободного пробега будет зависеть от энергии. Характер этой зависимости определяется значениями σ_e, σ_h, m_e и m_h, через которые выражается функция $\Phi(q)$.

Детальный теоретический анализ формы полосы поглощения света при образовании экситонов Ванье — Мотта был проведен Тоезавой [176, 177].

Было показано, что при малой связи экситонов с акустическими фононами ($g_{ac} \ll 1$) в «однофононном приближении» форма полосы поглощения лоренцева с полушириной $\hbar\Gamma(0)$, если $\Gamma(k)$ — обратное время жизни экситона с волновым вектором k и можно пренебречь ее зависимостью от частоты ω. При этом $\hbar\Gamma(0)$ при высоких температурах пропорционально $g_{ac}T$ (где T — абсолютная температура, g_{ac} — безразмерный параметр (52.18)). При большой силе связи ($g_{ac} > 1$) форма полосы гауссова с шириной, пропорциональной $\sqrt{g_{ac}T}$.

Функция формы полосы поглощения

$$A(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\eta + \gamma(0, \omega)}{[\omega - \omega(0) - \Delta(0, \omega)]^2 + [\eta + \gamma(0, \omega)]^2} \qquad (52.24)$$

была введена в § 48. В рассматриваемом здесь случае взаимодействия экситонов с акустическими фононами, определяемом оператором (52.14), частота $\omega(0)$ равна $\frac{1}{\hbar}\left[E_g - \frac{\mu e^4}{2\varepsilon_0 \hbar^2}\right]$, функции $\Delta(0, \omega)$ и $\gamma(0, \omega)$ являются вещественной и мнимой частью массового оператора $M(k, \tilde{\omega})$ при значении k, равном нулю. Массовый оператор $M(0, \tilde{\omega})$ в однофононном приближении (см. (48.12а)) имеет вид

$$M(0, \tilde{\omega}) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_q |F_{ac}(q)|^2 \left[\frac{1 + \bar{n}_q}{\tilde{\omega} - \omega(q) - \Omega_0(q)} + \frac{\bar{n}_q}{\tilde{\omega} - \omega(q) + \Omega_0(q)}\right],$$

$$\tilde{\omega} = \omega + i\eta, \qquad (52.25)$$

где

$$F_{ac}(q) = \sqrt{\frac{\hbar |q|}{2MNc_a}} [\sigma_h I_{00}^{(h)}(q) - \sigma_e I_{00}^{(e)}(q)]. \qquad (52.25а)$$

При этом мы ограничиваемся учетом рассеяния только внутри первой экситонной зоны. Явный вид зависимости $A(\omega)$ от частоты

и температуры определяется значениями многих параметров: m_e, m_h, ε_0, σ_e, σ_h, M/v и спектром фононов $\Omega(q)$. Для некоторых значений этих параметров функция $A(\omega)$ рассчитывалась в работах Тоязавы [176, 177], Федосеева и Хижняка [345].

Если дно экситонной зоны соответствует значению $k=0$, то при малых значениях безразмерного параметра связи ($g \ll 1$) и высоких температурах функция формы линии поглощения $A(\omega)$ имеет вид асимметричной лоренцевой кривой (с сравнительно большой асимметрией в сторону больших частот). Эта асимметрия обусловлена непрямыми переходами в экситонные состояния с $k \neq 0$. При низких температурах ($\Theta \ll mc_a^2$) спектр поглощения состоит (см. [345]) из узкой резонансной бесфононной линии и фононного крыла со стороны высоких частот. Ширина резонансной линии убывает с температурой по экспоненциальному закону (при учете однофононных процессов).

52.2. Взаимодействие экситонов с оптическими фононами. Взаимодействие экситонов Ванье — Мотта с продольными оптическими фононами в ионных кристаллах существенно отличается от соответствующего взаимодействия экситонов Френкеля в молекулярных кристаллах. В молекулярных кристаллах оптические фононы соответствуют вращательным качаниям нейтральных анизотропных молекул. В ионных кристаллах оптические фононы обусловлены смещением положительных ионов относительно отрицательных.

Взаимодействие экситонов с оптическими фононами характеризуется оператором (52.5) при значении

$$F_0 = w_e^{(0)}(q)\, e^{iqr_e} - w_h^{(0)}(q)\, e^{iqr_h}. \tag{52.26}$$

Взаимодействие осуществляется только с продольными фононами. Пренебрегая дисперсией оптических фононов ($\Omega_0(q)=\Omega_0$) в соответствии с (36.12), имеем

$$w_e^{(0)}(q) = w_h^{(0)}(q) = -\sqrt{\frac{2\pi\hbar e^2\Omega_0}{v\tilde{\varepsilon}}}\frac{1}{|q|}, \tag{52.27}$$

где v — объем элементарной ячейки, $\frac{1}{\tilde{\varepsilon}} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0}$.

Оператор взаимодействия экситонов с оптическими фононами в представлении чисел заполнения экситонных состояний $|k, \lambda\rangle$ имеет вид

$$\hat{H}_{\text{int}} = \sum_{k,\,q}\sum_{\lambda_1,\,\lambda} F^{(0)}_{\lambda_1\lambda}(q)\, B^{+}_{k+q,\,\lambda_1} B_{k,\,\lambda}\,(b_q + b^{+}_{-q}), \tag{52.28}$$

где

$$F^{(0)}_{\lambda_1\lambda}(q) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar e^2\Omega_0}{v\tilde{\varepsilon}}}\frac{1}{|q|}\left[I^{(h)}_{\lambda_1\lambda}(q) - I^{(e)}_{\lambda_1\lambda}(q)\right]. \tag{52.29}$$

Величины, входящие в квадратные скобки, определены выражениями (52.16). При равных эффективных массах электронов и дырок $q_e = q_h$ и функция взаимодействия (52.29) равна нулю *). В ионных кристаллах обычно эффективная масса дырки значительно превышает эффективную массу электрона. Например, в кристалле CdS их отношение больше семи [168]. В таких кристаллах экситон-фононное взаимодействие велико и его нельзя рассматривать методом теории возмущений.

Если радиус экситона достаточно велик, то взаимодействие электрона и дырки с ионами решетки прежде всего приводит к ее поляризации. Каждая частица как бы окружена полем поляризации. В результате их эффективные массы увеличиваются (см. §§ 35, 36) и изменяется эффективное взаимодействие между электроном и дыркой. Покоящиеся электрон и дырка взаимодействуют по закону Кулона $-\frac{e^2}{\varepsilon_0 r}$, где ε_0 — статическая диэлектрическая проницаемость кристалла. Когда электрон и дырка находятся на малых расстояниях, они движутся очень быстро и тяжелые ионы не успевают следить за этим движением. В этом случае их взаимодействие определяется законом $-\frac{e^2}{\varepsilon_\infty r}$, где ε_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость. В результате эффективное взаимодействие между электроном и дыркой имеет сложную зависимость от расстояния. Эта зависимость была найдена Хакеном [346, 347] и имеет вид

$$-\frac{e^2}{\varepsilon_0 r}-\frac{e^2}{2r}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty}-\frac{1}{\varepsilon_0}\right)\left[\exp\left(-\frac{r}{l_e}\right)+\exp\left(-\frac{r}{l_h}\right)\right], \qquad (52.30)$$

где

$$l_i=\sqrt{\frac{\hbar}{2m_i\Omega_{\text{opt}}}}, \qquad i=e,\ h,$$

Ω_{opt} — частота продольных оптических колебаний. Федосеев [348] показал, что взаимодействие электрона и дырки с поляризационными колебаниями решетки приводит к снятию вырождения экситонных уровней по орбитальному и магнитному квантовым числам.

Кроме такого расщепления и изменения энергии внутреннего состояния экситона (особенно в состояниях типа ns, когда сближаются электрон и дырка) из-за эффективного потенциала (52.30) экситон-фононное взаимодействие сокращает время жизни экситона и изменяет характер его движения.

*) Однако Тоязава [176, 177] показал, что и в этом случае при учете изменения внутреннего состояния экситона происходит рассеяние экситона на фононах.

Если в операторе взаимодействия экситонов с продольными оптическими фотонами частоты Ω_{opt} учитывать только нижнюю экситонную зону и использовать для матричных элементов $I_{00}^{(i)}(\boldsymbol{q})$ приближенные значения (52.17), справедливые для волновых векторов $\boldsymbol{q}$, удовлетворяющих неравенству $qa_{ex} \ll 1$, то он преобразуется к виду

$$H_{int} = \sum_{k,q} F_0(q)\, B_{k+q}^{+} B_k\, (b_q + b_{-q}^{+}), \tag{52.31}$$

где

$$F_0(q) = a\hbar\Omega_0 S q, \tag{52.32}$$

a — постоянная решетки,

$$S = a_{ex}^{3} \left(\frac{m_h^2 - m_e^2}{m^2}\right) \sqrt{\frac{2\pi e^2}{v\tilde{\varepsilon}\hbar\Omega_0 a^2}} \tag{52.32а}$$

— безразмерный параметр, характеризующий связь экситонов Ванье-Мотта с продольными оптическими фононами. Функция (52.32) пропорциональна волновому вектору фононов в отличие от функции (47.23), характеризующей взаимодействие оптических фононов с экситонами Френкеля, которая при малых $\boldsymbol{q}$ не зависит от $\boldsymbol{q}$.

Влияние оператора (52.31) на форму спектров поглощения исследовалось в работах Тоязавы [176, 177], Москаленко с сотрудниками [349] и некоторых других. Взаимодействие экситонов с оптическими фононами при низких температурах и положительной массе экситона оказывает малое влияние на форму резонансной полосы, однако приводит к появлению дополнительных полос, соответствующих образованию экситона совместно с одним или несколькими фононами.

При отрицательной эффективной массе экситона взаимодействие с оптическими фононами приводит к заметной ширине резонансной полосы даже при очень низкой температуре [349].

§ 53. Метод моментов в теории поглощения света кристаллами

Как уже отмечалось выше, взаимодействие экситонов с фононами колебаний решетки определяет форму полосы поглощения света кристаллами. Теоретическое определение формы кривой экситонного поглощения пока удавалось для простых модельных систем в предельных случаях слабой (см. § 48) и сильной (см. § 49) связи экситонов с фононами. Однако при не очень низких температурах, когда эффекты пространственной дисперсии не играют существенной роли (см. гл. XI), можно получить сравнительно простыми методами некоторые интегральные характеристики спектра поглощения — *моменты кривой поглощения*.

Сопоставление результатов теории и экспериментальных данных позволяет в этом случае получить существенные сведения о взаимодействии экситонов с фононами.

Коэффициент истинного поглощения света $K(\boldsymbol{Q}, \omega)$, характеризующий относительное уменьшение световой энергии в единице объема в единицу времени согласно (42.6), выражается через мнимую часть диэлектрической проницаемости

$$K(\boldsymbol{Q}, \omega) = \omega \operatorname{Im} \varepsilon(\boldsymbol{Q}, \omega). \tag{53.1}$$

В § 46 было показано, что мнимая часть диэлектрической проницаемости, обусловленная изолированной экситонной полосой, в изотропном кристалле определяется выражением

$$\varepsilon(\boldsymbol{Q}, \omega) = \varepsilon_0 - \frac{4\pi d^2}{v\omega} G(\boldsymbol{Q}, \tilde{\omega}), \tag{53.2}$$

где ε_0 — диэлектрическая проницаемость, обусловленная другими электронными возбуждениями;

$$G(\boldsymbol{Q}, \tilde{\omega}) = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} G(\boldsymbol{Q}, t) e^{i\tilde{\omega}t}\, dt \tag{53.3}$$

—фурье-образ запаздывающей функции Грина экситонов; $\tilde{\omega} = \omega + i\eta$. Функция Грина в приближении нулевой температуры для экситонов (энергия экситонов значительно выше средней энергии теплового движения) согласно (48.3) равна

$$G(\boldsymbol{Q}, t) = -i\Theta(t) \overline{\langle 0 | [B_{\boldsymbol{Q}}(t), B_{\boldsymbol{Q}}^{+}(0)] | 0 \rangle}, \tag{53.4}$$

здесь черта означает усреднение по состояниям фононов при температуре T;

$$B_{\boldsymbol{Q}}(t) = e^{iHt/\hbar} B_{\boldsymbol{Q}} e^{-iHt/\hbar}$$

— оператор уничтожения экситонов в состоянии $\boldsymbol{Q}$ в гайзенберговском представлении; H — полный гамильтониан системы.

Раскрывая в (53.4) коммутатор, легко убедиться, что

$$G(\boldsymbol{Q}, t) = -i\Theta(t) S(\boldsymbol{Q}, t), \tag{53.5}$$

где $\Theta(t)$ — ступенчатая функция, равная единице при $t \geqslant 0$ и равная нулю при $t < 0$;

$$S(\boldsymbol{Q}, t) \equiv \overline{\langle 0 | B_{\boldsymbol{Q}}(t) B_{\boldsymbol{Q}}^{+}(0) | 0 \rangle} \tag{53.6}$$

— временная корреляционная функция экситонных операторов.

Фурье-образ $S(\boldsymbol{Q}, \omega)$ корреляционной функции (53.6) определяется выражением

$$S(\boldsymbol{Q}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} S(\boldsymbol{Q}, \Omega) e^{-i\Omega t}\, d\Omega. \tag{53.7}$$

Подставив функцию Грина (53.5) в (53.3) при учете (53.7), находим равенство

$$G(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega}) = \frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{S(\boldsymbol{Q},\ \Omega)\,d\Omega}{\tilde{\omega}-\Omega}, \tag{53.8}$$

которое называют *спектральным представлением запаздывающей гриновской функции экситонов* (в приближении нулевой температуры экситонов). Используя тождество $(x+i\eta)^{-1} = \mathcal{P}\frac{1}{x} - i\pi\delta(x)$, можно преобразовать равенство (53.8) к виду

$$\operatorname{Im} G(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega}) = -\frac{1}{2} S(\boldsymbol{Q},\ \omega). \tag{53.9}$$

Равенства (53.1), (53.2) и (53.9) позволяют выразить коэффициент истинного поглощения света

$$K(\boldsymbol{Q},\ \omega) \equiv \omega \operatorname{Im} \varepsilon(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega}) = \frac{2\omega_f d^2}{v} S(\boldsymbol{Q},\ \omega)$$

непосредственно через фурье-образ временной корреляционной функции экситонов.

Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\boldsymbol{Q},\ \tilde{\omega})$ определяет с помощью уравнений Максвелла закон прохождения света частоты ω через кристалл. В § 56 будет показано, что при нормальном падении света на поверхность кристалла внутри него распространяются две нормальные плоские волны с разными показателями преломления n_i и коэффициентами поглощения $\varkappa_i$. Однако при выполнении неравенства

$$|\boldsymbol{v}_0| f^2 \ll c\sqrt{\varepsilon_0}\,\gamma^2 \tag{53.10}$$

заметную амплитуду и более слабое затухание имеет только одна волна с показателем преломления n и коэффициентом поглощения $\varkappa$ определяемыми равенством

$$[n(\omega) + i\varkappa(\omega)]^2 = \varepsilon(\boldsymbol{Q}_r,\ \omega),$$

где волновой вектор $\boldsymbol{Q}_r$ находится из равенства энергии экситона $E(\boldsymbol{Q}_r)$ энергии фотона $\hbar c Q_r/\sqrt{\varepsilon_0}$ в кристалле

$$E(\boldsymbol{Q}_r) = \hbar c\,|\boldsymbol{Q}_r|/\sqrt{\varepsilon_0}.$$

В неравенстве (53.10) величина γ характеризует обратное время жизни экситона; $\boldsymbol{v}_0 = \hbar\boldsymbol{Q}_r/m^*$ — скорость экситона с волновым вектором $\boldsymbol{Q}_r$ и эффективной массой m^*; $f^2 = 4\pi e^2 m F/v$ — коэффициент, характеризующий взаимодействие между экситонами и фотонами. В этом равенстве e и m — заряд и масса электрона; v — объем элементарной ячейки кристалла; F — сила осциллятора квантового перехода в экситонное состояние.

Величина γ возрастает с температурой, поэтому при температурах, превышающих некоторую «критическую», неравенство (53.10) выполняется. В очень чистых и совершенных кристаллах сернистого кадмия «критическая» температура порядка 40—50 °К, в кристаллах антрацена «критическая» температура порядка 20—30 °К. При наличии примесей и дефектов кристаллической решетки критическая температура понижается.

Развиваемый ниже метод моментов можно применить только при температурах, превышающих «критическую». Во всех следующих выражениях, определяющих коэффициент истинного поглощения света $K(\boldsymbol{Q}, \omega)$, значение волнового вектора $\boldsymbol{Q}$ выбирается равным $\boldsymbol{Q}_r$. Для ультрафиолетового и видимого света $Q_r a \ll 1$. Для упрощения записи индекс r у волнового вектора $\boldsymbol{Q}$ будет опускаться.

Временную корреляционную функцию (53.7) можно представить в виде бесконечного ряда

$$S(\boldsymbol{Q}, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-it)^n}{n!} \left[\left(i\frac{\partial}{\partial t}\right)^n S(\boldsymbol{Q}, t)\right]_{t=0} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-it)^n}{n!} M_n(\boldsymbol{Q}). \quad (53.11)$$

Дифференцируя (53.7) по времени, находим коэффициенты разложения

$$M_n(\boldsymbol{Q}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^n S(\boldsymbol{Q}, \omega)\, d\omega. \quad (53.12)$$

Величины M_n называются *моментами кривой поглощения* $S(\boldsymbol{Q}, \omega)$. Корреляционную функцию $S(\boldsymbol{Q}, t)$ иногда называют *характеристической функцией* кривой поглощения.

Согласно (53.12) площадь под кривой истинного поглощения (при фиксированном значении $\boldsymbol{Q}$) определяется выражением

$$\mathcal{K}(\boldsymbol{Q}) \equiv \int K(\boldsymbol{Q}, \omega)\, d\omega = \frac{1}{v} 4\pi\omega_f \boldsymbol{d}^2 M_0(\boldsymbol{Q}), \quad (53.13)$$

где

$$M_0(\boldsymbol{Q}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} S(\boldsymbol{Q}, \omega)\, d\omega = [S(\boldsymbol{Q}, t)]_{t=0} = 1 \quad (53.13а)$$

— нулевой момент кривой поглощения.

В использованном нами приближении нулевой момент не зависит от температуры кристалла и всегда равен единице. Это важное заключение справедливо только при достаточно интенсивных процессах релаксации, исключающих обратное преобразование экситонов в фотоны (см. § 57.2). Хотя такие процессы формально не учитывались при выводе выражения (53.2), они всегда подразумеваются при исследовании процессов взаимодействия света с кристаллом в первом порядке теории возмущений.

Если функция $S(\boldsymbol{Q}, \omega)$ нормирована так, что $M_0(\boldsymbol{Q}) = 1$, то первый момент

$$M_1(\boldsymbol{Q}) = \int_{-\infty}^{\infty} \omega S(\boldsymbol{Q}, \omega)\, d\omega \equiv \omega_0$$

будет определять «центр тяжести» кривой поглощения.

Часто моменты кривой поглощения вычисляют относительно центра тяжести ω_0 с помощью равенств

$$\widetilde{M}_n(\boldsymbol{Q}) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \omega_0)^n S(\boldsymbol{Q}, \omega)\, d\omega.$$

В этом случае характеристическая функция кривой поглощения преобразуется к виду

$$\tilde{S}(\boldsymbol{Q}, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-it)^n}{n!} \widetilde{M}_n(\boldsymbol{Q}) = e^{i\omega_0 t} S(\boldsymbol{Q}, t), \qquad (53.14)$$

где $S(\boldsymbol{Q}, t)$ — корреляционная функция (53.6). Таким образом, моменты кривой поглощения относительно центра тяжести (*центрированные моменты*) определяются через характеристическую функцию (53.14) простым дифференцированием

$$\widetilde{M}_n(\boldsymbol{Q}) = \left[\left(i \frac{\partial}{\partial t}\right)^n \tilde{S}(\boldsymbol{Q}, t)\right]_{t=0}. \qquad (53.15)$$

Центр тяжести ω_0 можно найти из условия равенства нулю первого центрированного момента

$$\widetilde{M}_1(\boldsymbol{Q}) = 0. \qquad (53.16)$$

Рассмотрим первые центрированные моменты простейших функций $S(\boldsymbol{Q}, \omega)$. Пусть $S(\boldsymbol{Q}, \omega)$ совпадает с функцией Гаусса, т. е.

$$S(\boldsymbol{Q}, \omega) = S_g(\omega) = \frac{1}{\Gamma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\Gamma^2}\right]. \qquad (53.17)$$

В этом случае $\widetilde{M}_0 = 1$, $\widetilde{M}_1 = 0$. Второй момент

$$\widetilde{M}_2(\boldsymbol{Q}) = \int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \omega_0)^2 S_g(\omega)\, d\omega = \Gamma^2.$$

Полуширина кривой $S_g(\omega)$, определяемая из условия

$$S_g(\omega_0 + \Delta) = \frac{1}{2} S_g(\omega_0),$$

равна $\Delta = \Gamma\sqrt{2 \ln 2}$. Все нечетные моменты $\widetilde{M}_n$ равны нулю, а все четные выражаются через единственный параметр Γ.

Например, $\widetilde{M}_4 = 3\Gamma^4$. Таким образом,

$$(\widetilde{M}_4/\widetilde{M}_2^2)_g = 3. \tag{53.18}$$

В качестве второго простейшего примера рассмотрим «обрезанную лоренцеву кривую»

$$S(\boldsymbol{Q}, \omega) = S_l(\omega) = \begin{cases} \dfrac{\Gamma/\pi}{(\omega-\omega_0)^2+\Gamma^2} & \text{при } |\omega-\omega_0| \leqslant L, \\ 0 & \text{при } |\omega-\omega_0| > L, \end{cases} \tag{53.19}$$

где $L \gg \Gamma$. Все нечетные моменты функции (53.19) равны нулю. Первые четные моменты равны, соответственно,

$$\widetilde{M}_0 = 1, \quad \widetilde{M}_2 \approx \frac{2}{\pi}\Gamma L, \quad \widetilde{M}_4 \approx \frac{2}{3\pi}\Gamma L^3.$$

Таким образом,

$$\left(\frac{\widetilde{M}_4}{\widetilde{M}_2^2}\right)_l = \frac{\pi L}{6\Gamma} \gg 1. \tag{53.20}$$

Сравнивая (53.18) и (53.20), мы видим, как сильно отличаются эти отношения для кривой типа Гаусса и Лоренца.

Полная функция $S(\boldsymbol{Q}, t)$ определяется всеми моментами с помощью формулы (53.14). Поэтому экспериментальные данные о первых моментах дают сравнительно бедные сведения о функции $S(\boldsymbol{Q}, \omega)$. Однако теоретическое вычисление $S(\boldsymbol{Q}, \omega)$, или корреляционной функции $S(\boldsymbol{Q}, t)$, задача исключительно сложная. Вычисление первых моментов $\widetilde{M}_n(\boldsymbol{Q})$ кривой поглощения значительно проще. Такие вычисления позволяют проводить значительно более полные сопоставления экспериментальных результатов с теорией и получить существенные данные о экситон-фононном взаимодействии и свойствах соответствующих электронных возбуждений. Так, например, измерение нулевого момента — площади кривой поглощения, широко используется экспериментаторами для определения силы осциллятора квантового перехода в возбужденное электронное состояние. Ниже (см. § 57.2) мы увидим, что при очень низких температурах, при которых процессы релаксации экситонов играют малую роль, такое сопоставление приводит к неправильным заключениям. Однако в пределах применимости теории моментов (слабое проявление эффектов пространственной дисперсии — локальные возбужденные состояния или экситонные возбуждения при большой роли процессов релаксации (см. § 57)) их теоретическое и экспериментальное изучение весьма полезно.

Метод моментов с большим успехом применялся в теории поглощения света примесными центрами (локальные возбуждения) [350 — 352]. В теории поглощения света экситонами этот

метод использовался Дзюбом [353], Мерифильдом [354], Моррисом и Сиитсом [355, 356], Ницовичем [357, 358] и др.

Согласно (53.15) первые моменты функции поглощения могут быть найдены при непосредственном вычислении значений соответствующих временных производных корреляционной функции (53.14). Эта задача, как мы увидим ниже, значительно проще, чем вычисление самих корреляционных функций.

Проведем вычисление моментов функции поглощения для простейших квантовых систем. Предположим, что кристалл описывается гамильтонианом

$$H=\sum_{\boldsymbol{k}}\hbar\omega(\boldsymbol{k})B_{\boldsymbol{k}}^{+}B_{\boldsymbol{k}}+\sum_{s,\,\boldsymbol{q}}\hbar\Omega_s(\boldsymbol{q})\,b_{s\boldsymbol{q}}^{+}b_{s\boldsymbol{q}}+$$

$$+\frac{1}{N}\sum_{s,\,\boldsymbol{q},\,\boldsymbol{k}}F_s(\boldsymbol{k},\,\boldsymbol{q})\,B_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}^{+}B_{\boldsymbol{k}}\varphi_{s\boldsymbol{q}}, \qquad (53.21)$$

где

$$F_s(\boldsymbol{k},\,\boldsymbol{q})=F_s^{*}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q},\,-\boldsymbol{q}),\quad \varphi_{s\boldsymbol{q}}\equiv b_{s\boldsymbol{q}}+b_{s,\,-\boldsymbol{q}}^{+},$$

$\omega(\boldsymbol{k})$ — частоты экситонов с волновым вектором $\boldsymbol{k}$; $\Omega_s(\boldsymbol{q})$ — частоты фононов ветви s с волновым вектором $\boldsymbol{q}$.

В гайзенберговском представлении изменение операторов экситонов $B_{\boldsymbol{k}}$ и фононов $b_{s\boldsymbol{q}}$ системы, описываемой гамильтонианом (53.21), определяется уравнениями

$$i\frac{dB_{\boldsymbol{k}}}{dt}=\omega(\boldsymbol{k})\,B_{\boldsymbol{k}}+\frac{1}{\hbar\sqrt{N}}\sum_{s,\,\boldsymbol{q}}F_s^{*}(\boldsymbol{k},\,\boldsymbol{q})\,B_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}\varphi_{s\boldsymbol{q}}^{+}, \qquad (53.22)$$

$$i\frac{db_{s\boldsymbol{q}}}{dt}=\Omega_s(\boldsymbol{q})\,b_{s\boldsymbol{q}}+\frac{1}{\hbar\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{k}}F_s(\boldsymbol{k},\,-\boldsymbol{q})\,B_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}}^{+}B_{\boldsymbol{k}}, \qquad (53.23)$$

$$i\frac{db_{s,\,-\boldsymbol{q}}^{+}}{dt}=\Omega_s(\boldsymbol{q})\,b_{s,\,-\boldsymbol{q}}^{+}-\frac{1}{\hbar\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{k}}F_s(\boldsymbol{k},\,-\boldsymbol{q})\,B_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}}^{+}B_{\boldsymbol{k}}. \qquad (53.24)$$

С помощью (53.15) и (53.22) находим первый момент кривой

$$\widetilde{M}_1(\boldsymbol{Q})=\left[i\frac{\partial}{\partial t}\tilde{S}(\boldsymbol{Q},\,t)\right]_{t=0}=-\omega+\omega_{\boldsymbol{Q}}. \qquad (53.25)$$

Приравнивая первый момент нулю, мы убедимся, что центр тяжести кривой поглощения в системах с гамильтонианом (53.21), содержащим в операторе взаимодействия экситонов с фононами только линейные слагаемые по операторам фононов, совпадает с резонансной частотой $\omega_{\boldsymbol{Q}}$ и не зависит от $F_s(\boldsymbol{k},\,\boldsymbol{q})$ и температуры кристалла.

Зависимость от температуры проявится при вычислении моментов более высокого порядка. Так, используя уравнения движения (53.22) — (53.24), находим следующие, не равные нулю, три

момента [357, 358]:

$$\widetilde{M}_2(\boldsymbol{Q}) = \frac{1}{N\hbar^2}\sum_{s,\,q} |F_s(\boldsymbol{Q},\,q)|^2 (1+2\bar{\nu}_{sq}), \tag{53.26}$$

$$\widetilde{M}_3(\boldsymbol{Q}) = \frac{1}{N\hbar^2}\sum_{s,\,q} |F_s(\boldsymbol{Q},\,q)|^2 \{[\omega_{\boldsymbol{Q}+q}-\omega_{\boldsymbol{Q}}](1+2\bar{\nu}_{sq})+\Omega_s(q)\}, \tag{53.27}$$

$$\widetilde{M}_4(\boldsymbol{Q}) = 3M_2^2 + \frac{1}{N\hbar^2}\sum_{s,\,q} |F_s(\boldsymbol{Q},\,q)|^2 \{[\omega_{\boldsymbol{Q}+q}-\omega_{\boldsymbol{Q}}+\Omega_s(q)]^2(1+\bar{\nu}_{sq}) + [\omega_{\boldsymbol{Q}+q}-\omega_{\boldsymbol{Q}}-\Omega_s(q)]^2\bar{\nu}_{sq}\}, \tag{53.28}$$

где

$$\bar{\nu}_{sq} = \left[\exp\left(\frac{\Omega_s(q)}{\beta}\right)-1\right]^{-1}, \qquad \beta \equiv \frac{kT}{\hbar}.$$

Если взаимодействие экситонов осуществляется только с одной оптической ветвью колебаний решетки без дисперсии частот $\Omega_{\text{opt}}(q)=\Omega_0$, то из (53.26) и (53.27) следует

$$\widetilde{M}_{2,\,\text{opt}}(\boldsymbol{Q}) = \frac{1+2\bar{\nu}_0}{N\hbar^2}\sum_{q} |F_0(\boldsymbol{Q},\,q)|^2,$$

$$\widetilde{M}_{3,\,\text{opt}}(\boldsymbol{Q}) = \left\{\frac{\sum\limits_q |F_0(\boldsymbol{Q},\,q)|^2(\omega_{q+\boldsymbol{Q}}-\omega_{\boldsymbol{Q}})}{\sum\limits_q |F_0(\boldsymbol{Q},\,q)|^2} + \frac{\Omega_0}{1+2\bar{\nu}_0}\right\}\widetilde{M}_{2,\,\text{opt}}(\boldsymbol{Q}).$$

Вычисление моментов (53.26) — (53.28) для простых моделей кристаллов было проведено Ницовичем [358]. Рассмотрим оптически изотропный кубический кристалл, содержащий по одной молекуле в элементарной ячейке, с постоянной решетки a. В области видимого и ультрафиолетового спектра выполняется неравенство $Qa \ll 1$, поэтому можно при вычислении моментов кривой поглощения положить $\boldsymbol{Q}=0$. В приближении эффективной массы экситона частота экситонов определяется выражением

$$\omega_k = \omega_0 + \frac{\hbar k^2}{2m^*} = \omega_0 + \frac{Lk^2a^2}{\pi^2\hbar}, \tag{53.29}$$

где $m^* = \frac{\pi^2\hbar^2}{2La^2}$, $|L|$ — энергетическая ширина экситонной зоны. Рассмотрим взаимодействие экситонов с одной оптической ветвью колебаний без дисперсии $\Omega_{\text{opt}}(q)=\Omega_0$ и одной акустической ветвью $\Omega_{\text{ac}}(\boldsymbol{q}) = |qa|\,\Omega_D/\pi$, где Ω_D — дебаевская частота.

Функции экситон-фононного взаимодействия $F_s(0,\,q)$ выберем в виде (см. § 47)

$$|F_{\text{opt}}(0,\,\boldsymbol{q})|^2 \approx F_0^2, \tag{53.30}$$

$$|F_{\text{ac}}(0,\,\boldsymbol{q})|^2 \approx |qa|\,F_a^2. \tag{53.31}$$

Переходя от суммирования по волновым числам фононов к интегрированию с помощью равенства

$$\frac{1}{N}\sum_q \ldots = \frac{1}{2\pi^2}\int_{-\pi}^{\pi} \ldots y^2\,dy, \qquad y \equiv qa,$$

получим моменты кривой поглощения, определяемые взаимодействием с оптической ветвью колебаний,

$$\widetilde{M}_{2,\,\mathrm{opt}} \approx \frac{\pi F_0^2}{3\hbar^2}(1+2\bar{v}_0), \tag{53.32}$$

$$\widetilde{M}_{3,\,\mathrm{opt}} \approx \frac{\pi F_0^2}{\hbar^2}\left[(1+2\bar{v}_0)\frac{L}{\hbar}+\frac{5}{3}\Omega_0\right]. \tag{53.33}$$

Используя приближенные значения чисел фононов, можно написать

$$1+2\bar{v}_0 = \operatorname{cth}\frac{\Omega_0}{\beta} = \begin{cases} 1+2\exp\left(-\dfrac{\Omega_0}{\beta}\right) & \text{при } \beta=\dfrac{kT}{\hbar}<\Omega_0, \\ \dfrac{2\beta}{\Omega_0}\left[1-\dfrac{1}{6}\left(\dfrac{\Omega_0}{\beta}\right)^2\right] & \text{при } \beta>\Omega_0. \end{cases} \tag{53.34}$$

Таким образом, второй момент при высоких температурах ($\beta > \Omega_0$) возрастает пропорционально температуре. При малых температурах ($\beta < \Omega_0$) второй момент стремится к постоянному значению при понижении температуры.

Изменение с температурой третьего момента, характеризующего асимметрию кривой поглощения, зависит от знака эффективной массы экситона. При положительной эффективной массе ($L > 0$) третий момент всегда положителен, т. е. более развито коротковолновое крыло линии поглощения. При повышении температуры асимметрия заметно увеличивается в кристаллах с широкими экситонными зонами ($L \gg \Omega_0$).

В полосах поглощения, соответствующих экситонам с отрицательной эффективной массой, знак третьего момента зависит от отношения L/Ω_0 и температуры. В случае очень узких экситонных зон асимметрия кривой всегда положительна и очень слабо зависит от температуры. При $L/\Omega_0 \gg 1$ асимметрия кривой отрицательна и сильно зависит от температуры. При $L \sim \Omega_0$ третий момент может менять знак, переходя при увеличении температуры от положительных к отрицательным значениям.

Из выражений (53.28) и (53.32) в нашей модели следует важное отношение

$$\widetilde{M}_4/\widetilde{M}_2^2 \approx 3+\Phi, \tag{53.35}$$

где

$$\Phi = \frac{9L^2}{7\pi(1+\bar{v}_0)\hbar^2F_0^2}\left[1+\frac{7\hbar^2\Omega_0^2}{3L^2}+\frac{14\hbar\Omega_0}{(1+2\bar{v}_0)L}\right]. \tag{53.36}$$

Сравнивая (53.35) с отношениями (53.18) и (53.20) для гауссовой и лоренцевой кривой, можно заключить, что условием приближения формы кривой к гауссовой является выполнение неравенства $\Phi \ll 1$. Этому благоприятствуют высокие температуры, малая ширина экситонной зоны и большая константа экситон-фононного взаимодействия. Эти условия можно записать в виде

$$L^2 \ll \hbar^2 (1 + 2\bar{\nu}_0) F_0^2 \text{ и } \Omega_0^3 \ll \beta F_0^2. \tag{53.37}$$

Вычисление первых моментов кривой поглощения, обусловленных взаимодействием экситонов с акустической ветвью колебаний, более сложно. В приближении (53.31) Ницович [358] получил следующие значения:

$$\widetilde{M}_{2,\,\mathrm{ac}} \approx \begin{cases} \dfrac{\pi^2 F_{\mathrm{ac}}^2}{12}\left\{1 + \dfrac{5}{3}\left(\dfrac{3\beta}{\Omega_D}\right)^4\left[1 - \dfrac{1}{6}\left(\dfrac{\Omega_D}{\beta}\right)^3 \exp\left(-\dfrac{\Omega_D}{\beta}\right)\right]\right\} & \text{при } \beta < \Omega_D, \\ \dfrac{3\beta}{\Omega_D} & \text{при } \beta > \Omega_D, \end{cases} \tag{53.38}$$

$$\widetilde{M}_{3,\,\mathrm{ac}} \approx \frac{2\pi^2 F_{\mathrm{ac}}^2}{35}\left[\frac{2\beta}{\Omega_D} L + \Omega_D\right] \quad \text{при } \beta > \Omega_D. \tag{53.39}$$

Рассмотрим теперь систему, в которой гамильтониан взаимодействия экситонов с одной ветвью оптических фононов $\Omega_{\mathrm{opt}}(\boldsymbol{q})$ квадратичен по фононным операторам и может быть представлен в виде

$$H_{\mathrm{int}} = \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{k}}\sum_{\boldsymbol{q}_1,\,\boldsymbol{q}_2} \Phi(\boldsymbol{q}_1,\, \boldsymbol{q}_2)\, B^+_{\boldsymbol{k}_1+\boldsymbol{q}_1+\boldsymbol{q}_2} B_{\boldsymbol{k}} \varphi_{\boldsymbol{q}_1} \varphi_{\boldsymbol{q}_2}, \tag{53.40}$$

где

$$\varphi_{\boldsymbol{q}} \equiv b_{\boldsymbol{q}} + b^+_{-\boldsymbol{q}}.$$

Приравнивая нулю первый момент

$$\widetilde{M}_1 = -\omega_0 + \frac{1}{N\hbar}\sum_{\boldsymbol{q}} \Phi(\boldsymbol{q},\, -\boldsymbol{q})\,[1 + 2\bar{\nu}_{\boldsymbol{q}}] + \omega_{\boldsymbol{Q}},$$

получим выражение для центра тяжести кривой поглощения

$$\omega_0 = \omega_{\boldsymbol{Q}} + \frac{1}{N\hbar^2}\sum_{\boldsymbol{q}} (1 + 2\bar{\nu}_{\boldsymbol{q}})\, \Phi(\boldsymbol{q},\, -\boldsymbol{q}). \tag{53.41}$$

В частности, при отсутствии дисперсии

$$\omega_0 = \omega_{\boldsymbol{Q}} + \frac{1 + 2\bar{\nu}_0}{N\hbar^2}\sum_{\boldsymbol{q}} \Phi(\boldsymbol{q},\, -\boldsymbol{q}). \tag{53.41а}$$

Таким образом, в модели экситон-фононного взаимодействия, описываемого гамильтонианом (53.40), положение центра тяжести

кривой истинного поглощения зависит от температуры. Для температур $kT \gg \hbar\Omega_q$ эта зависимость линейна. Знак смещения центра тяжести определяется знаком $\sum_q \Phi(q, -q)$.

Второй момент кривой истинного поглощения

$$\widetilde{M}_2 = 2(\hbar N)^{-2} \sum_{q_1, q_2} |\Phi(q_1, q_2)|^2 (1 + \bar{v}_{q_1})(1 + \bar{v}_{q_2})$$

всегда увеличивается с ростом температуры. В частности, при отсутствии дисперсии частот оптических колебаний его зависимость от температуры выражается простыми формулами

$$\alpha^{-1}\widetilde{M}_2 \approx \begin{cases} 1 + 4\exp\left(-\frac{\Omega_0}{\beta}\right) & \text{при} \quad \beta \equiv \frac{kT}{\hbar} < \Omega_0, \\ (2\beta/\Omega_0)^2 & \text{при} \quad \beta > \Omega_0, \end{cases}$$

где

$$\alpha \equiv 2(\hbar N)^{-2} \sum_{q_1, q_2} |\Phi(q_1, q_2)|^2 > 0.$$

Следовательно, при $\beta > \Omega_0$ изменение второго момента пропорционально квадрату температуры.

В заключение этого параграфа рассмотрим влияние непрямых переходов на зависимость от температуры моментов кривой поглощения. При непрямых переходах поглощение фотона сопровождается одновременным рождением экситона и фонона. В этом случае взаимодействие внешнего поперечного электромагнитного поля с оптически изотропным кристаллом с изолированной экситонной полосой описывается гамильтонианом

$$H_{\text{int}} = \sum_Q D(Q) \gamma_Q \left\{ B_Q^+ - B_{-Q} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{s, q} f_s(q) [B_{Q+q}^+ - B_{-Q-q}] \varphi_{sq} \right\}, \tag{53.42}$$

где

$$\varphi_{sq} = b_{sq} + b_{s,-q}^+.$$

Значения γ_Q и $D(Q)$ определены выражениями (48.23) и (48.30). Функция $f_s(q) = f_s^*(-q)$ пропорциональна амплитуде нулевых колебаний, соответствующих фононам частоты $\Omega_s(q)$ ветви s, участвующих в непрямых переходах.

Характеристическая функция кривой поглощения запишется теперь в виде

$$\tilde{S}(Q, t) = e^{i\omega_0 t} \left[\overline{\langle 0 | B_Q(t) B_Q^+(0) | 0 \rangle} + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{N} \sum_{s_1, s_2} \sum_{q_1, q_2} f_{s_1}(q_1) f_{s_2}^*(q_2) \overline{\langle 0 | B_{Q+q_2}(t) \varphi_{s_2 q_2}^+(t) B_{Q+q_1}^+(0) \varphi_{s_1 q_1}(0) | 0 \rangle} \right]. \tag{53.43}$$

Пренебрегая эффектами неупругого рассеяния экситонов на фононах, получим для первых моментов кривой поглощения

$$\widetilde{M}_0 = 1 + \frac{1}{N}\sum_{s,\,q} |f_s(q)|^2 (1 + 2\bar{v}_{sq}), \tag{53.44}$$

$$\widetilde{M}_1 = (\omega_Q - \omega_0)\widetilde{M}_0 + \frac{1}{N}\sum_{s,\,q} |f_s(q)|^2 [(\omega_{Q+q} - \omega_Q)(1 + \bar{v}_{sq}) + \Omega_s(q)]. \tag{53.45}$$

Из (53.44) следует, что площадь под кривой поглощения при учете непрямых переходов увеличивается с ростом температуры в соответствии с повышением роли непрямых переходов. В § 57 будет показано, что в области температур ниже «критической» площадь под кривой поглощения убывает при понижении температуры. В области температур, превышающих «критическую», она остается постоянной вплоть до температур, при которых в поглощении начинают играть заметную роль непрямые переходы.

В соответствии с (53.45) центр тяжести кривой поглощения

$$\omega_0 = \omega_Q + \frac{\frac{1}{N}\sum_{s,\,q} |f_s(q)|^2 [(\omega_{Q+q} - \omega_Q)(1 + 2\bar{v}_{sq}) + \Omega_s(q)]}{1 + \frac{1}{N}\sum_{s,\,q} |f_s(q)|^2 (1 + 2\bar{v}_{sq})}$$

тоже зависит от температуры, однако характер этой зависимости при $\beta > \Omega_s(q)$ отличен от линейной.

Как видно из полученных выше результатов, для рассмотренных простейших моделей взаимодействия экситонов с фононами и фотонами, различие в поведении формы кривой поглощения с изменением температуры проявляется уже в первых моментах. Следовательно, экспериментальное исследование зависимости формы полосы истинного поглощения света кристаллом ($\mathrm{Im}\,\varepsilon(\boldsymbol{Q}, \omega)$) от температуры и сопоставление интегральных ее характеристик с теоретическими расчетами моментов может дать некоторые сведения об особенностях взаимодействия экситонов с фотонами и фононами в разных кристаллах.

ГЛАВА XI

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ДИСПЕРСИЯ И ПРОХОЖДЕНИЕ СВЕТА ЧЕРЕЗ КРИСТАЛЛЫ

§ 54. Диэлектрическая проницаемость кристалла

В десятой главе было показано, что линейный отклик кристалла на внешнюю электромагнитную волну

$$\boldsymbol{E}(r,\ t) = \boldsymbol{E}_0 \exp\left[i\left(\boldsymbol{kr} - \omega t\right)\right] \tag{54.1}$$

малой амплитуды, вещественной частоты ω и волнового вектора $\boldsymbol{k}$ в длинноволновом приближении ($ka \ll 1$) описывается тензором диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega, \boldsymbol{k})$. В оптически изотропном кристалле этот тензор вырождается в скаляр. В области изолированной полосы электронных возбуждений дипольного характера и частоты $\Omega(\boldsymbol{k})$ *) он имеет вид

$$\varepsilon(\omega,\ \boldsymbol{k}) = \varepsilon_0 - \frac{f^2}{[\omega + i\gamma(\omega)]^2 - \Omega^2(\boldsymbol{k})}, \tag{54.2}$$

где ε_0 — диэлектрическая проницаемость, обусловленная всеми другими электронными состояниями, кроме $\Omega(\boldsymbol{k})$; $\gamma(\omega)$ — функция частоты и температуры кристалла, характеризующая релаксацию электронных (экситонных) возбужденных состояний, обусловленную их взаимодействием с диссипативной системой фононов;

$$f^2 = 4\pi e^2 F/mv \tag{54.3}$$

— параметр, имеющий размерность квадрата частоты и характеризующий связь фотонов с экситонами; F — сила осциллятора электронного перехода в возбужденное состояние; e, m — заряд и масса электрона; v — объем элементарной ячейки кристалла. Иногда более удобно оценивать величину f^2 по частотам предельно длинноволновых продольных $\Omega_\parallel$ и поперечных Ω_0

*) При микроскопическом выводе зависимости Ω от волнового вектора следует учитывать только кулоновское взаимодействие между зарядами кристалла (без запаздывания).

экситонов

$$f^2 = \varepsilon_0 (\Omega_\parallel^2 - \Omega_0^2). \tag{54.3а}$$

Для иллюстрации возможных значений f^2 укажем, что в кристалле антрацена величина $(f/2\pi c)^2$ равна $2 \cdot 10^7$ *см*$^{-2}$, а в кристалле CdS — примерно 10^6 *см*$^{-2}$.

Переменные ω и $\boldsymbol{k}$, от которых зависит тензор $\varepsilon(\omega, \boldsymbol{k})$, являются вещественными и независимыми. Зависимость диэлектрической проницаемости (54.2) от частоты ω называется *временной дисперсией*, а зависимость от волнового вектора $\boldsymbol{k}$ — *пространственной дисперсией*. Последняя обусловлена коллективным характером электронных возбуждений в кристалле. Коллективные свойства возбуждений характеризуются энергетической шириной экситонной зоны

$$L = \hbar [\max \Omega(\boldsymbol{k}) - \min \Omega(\boldsymbol{k})].$$

В оптически изотропном кристалле диэлектрическая проницаемость в области частот квадрупольных электронных (и магнитных дипольных) переходов, вероятность которых пропорциональна $\boldsymbol{k}^2$, изображается формулой

$$\varepsilon(\omega, \boldsymbol{k}) = \varepsilon_0 - \frac{g k^2 c^2 \omega^{-2}}{[\omega + i\gamma(\omega)]^2 - \Omega^2(\boldsymbol{k})}, \tag{54.4}$$

где g — параметр, характеризующий интенсивность взаимодействия. В этом случае пространственная дисперсия имеется и для локальных возбуждений.

Тензор диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega, \boldsymbol{k})$ является макроскопической характеристикой немагнитного кристалла. Он связывает фурье-образы векторов электрической индукции $\boldsymbol{D}(\omega, \boldsymbol{k})$ и напряженности электрического поля $\boldsymbol{E}(\omega, \boldsymbol{k})$ длинноволнового электромагнитного излучения

$$\boldsymbol{D}(\omega, \boldsymbol{k}) = \varepsilon(\omega, \boldsymbol{k}) \boldsymbol{E}(\omega, \boldsymbol{k}). \tag{54.5}$$

Согласно уравнениям Максвелла вектор индукции $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r}, t)$ длинноволнового электромагнитного излучения и напряженность электрического поля $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t)$ удовлетворяют равенству

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) + 4\pi \boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}, t), \tag{54.6}$$

где $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}, t)$ — вектор электрической поляризации единицы объема кристалла, возникающий под влиянием поля $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t)$. В изменяющихся с течением времени полях из-за эффектов запаздывания и коллективных свойств электронных возбуждений $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}, t)$ зависит от значений $\boldsymbol{E}$ в точке $\boldsymbol{r}$ и ее ближайшей окрестности во все предыдущие времена. В линейном приближении эту связь можно записать в виде

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) + \int_0^\infty d\tau \int\limits_{c\tau > |\boldsymbol{\rho}|} d^3\rho \, S(\boldsymbol{\rho}, \tau; \boldsymbol{r}) \boldsymbol{E}(t - \tau, \boldsymbol{r} + \boldsymbol{\rho}), \tag{54.7}$$

где $S(\rho, \tau; r)$ — вещественный тензор второго ранга. Его зависимость от ρ характеризует нелокальный характер связи (54.7). В согласии с принципом причинности и конечной скоростью распространения взаимодействий (передний фронт всегда распространяется со скоростью света c) интегрирование по ρ в (54.7) распространяется на область, находящуюся внутри обращенного в прошлое светового конуса. В неограниченной пространственно-однородной среде тензор $S(\rho, \tau; r)$ не зависит от r.

Полагая $S(\rho, \tau; r) = S(\rho, \tau)$ и переходя к фурье-образам вектора индукции $D(\omega, k)$ и напряженности электрического поля в выражении (54.7), найдем (путем сравнения с (54.5)) явное выражение тензора диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon(\omega, k) = 1 + \int_0^\infty d\tau \int\limits_{c\tau > |\rho|} d^3\rho\, S(\rho, \tau) \exp[i(k\rho + \omega\tau)]. \quad (54.8)$$

При локальных электронных возбуждениях

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

и (54.8) преобразуется к виду

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \int_0^\infty d\tau\, S(\tau)\, e^{i\omega\tau}. \quad (54.8а)$$

В этом случае пространственная дисперсия отсутствует.

В общем случае тензор диэлектрической проницаемости (54.8) является комплексной аналитической функцией комплексного вектора k и комплексной переменной ω, расположенной в верхней полуплоскости (т. е. при $\operatorname{Im}\omega \geqslant 0$) [312, 40]. При этом функция $\varepsilon(\omega, k)$ не имеет ни полюсов, ни нулей в верхней полуплоскости комплексной переменной ω. Используя эти свойства, можно вычисленные на основе микроскопической теории выражения $\varepsilon(\omega, k)$ для вещественных ω, k аналитически продолжить в область комплексных значений. Полюсы диэлектрической проницаемости при вещественном k могут располагаться только в нижней полуплоскости комплексной переменной ω.

Ниже мы для простоты будем рассматривать только оптически изотропные кристаллы, для которых тензор $\varepsilon(\omega, k)$ вырождается в скаляр.

Приведенные выше выражения (54.2) и (54.4) для диэлектрических проницаемостей имеют при вещественном k полюс в нижней полуплоскости комплексной ω:

$$\omega(k) = \omega'(k) + i\omega''(k) = \Omega(k) - i\gamma(\Omega(k)).$$

При этом вещественная часть $\omega'(k) = \Omega(k)$ соответствует частоте экситонов, а мнимая часть $-\omega''(k) = \gamma(\Omega k)$ их затуханию. В общем

случае полюсы $\omega_l(\boldsymbol{k}) = \omega_l'(\boldsymbol{k}) + i\omega_l''(\boldsymbol{k})$ диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega, \boldsymbol{k})$ (или нули функции $\varepsilon^{-1}(\omega, \boldsymbol{k})$) определяют при вещественном $\boldsymbol{k}$ элементарные возбуждения в кристалле с дисперсией $\omega_l'(\boldsymbol{k})$ и затуханием $-\omega_l''(\boldsymbol{k}) > 0$.

Из равенства (54.5), записанного в виде

$$\boldsymbol{E}(\omega, \boldsymbol{k}) = \varepsilon^{-1}(\omega, \boldsymbol{k})\, \boldsymbol{D}(\omega, \boldsymbol{k}),$$

следует, что полюсам тензора $\varepsilon(\omega, \boldsymbol{k})$ при вещественном векторе $\boldsymbol{k}$ соответствуют элементарные возбуждения в кристалле, которые при $\boldsymbol{D} \neq 0$ не содержат поперечного электрического поля $\boldsymbol{E}(\omega, \boldsymbol{k})$. Эти возбуждения мы называли *экситонами*. Электромагнитные взаимодействия, не содержащие поперечной напряженности электромагнитного поля, являются кулоновскими. Таким образом, экситонные состояния кристалла соответствуют возбуждениям, в которых учтено только кулоновское взаимодействие между зарядами.

Уравнение $\varepsilon(\omega, \boldsymbol{k}) = 0$ при вещественном $\boldsymbol{k}$ определяет элементарные возбуждения кристалла, которые называются *продольными экситонами*, так как в этих состояниях напряженность электрического поля параллельна волновому вектору. В самом деле, из равенства

$$\boldsymbol{D} = \varepsilon \boldsymbol{E} = \boldsymbol{E} + 4\pi \boldsymbol{P}$$

следует, что при $\varepsilon = 0$ вектор $\boldsymbol{P}$ антипараллелен $\boldsymbol{E}$ и $\boldsymbol{D} = 0$.

Макроскопическое (длинноволновое) электромагнитное поле в кристалле определяется уравнениями Максвелла через сторонние токи $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}, t)$. Для фурье-образов $\boldsymbol{A}(\omega, \boldsymbol{k})$, $\boldsymbol{j}(\omega, \boldsymbol{k})$, векторного потенциала

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t) = \int d\omega \int d^3k \boldsymbol{A}(\omega, \boldsymbol{k}) \exp\left[i(\boldsymbol{kr} - \omega t)\right] \tag{54.9}$$

и стороннего тока

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}, t) = \int d\omega \int d^3k \boldsymbol{j}(\omega, \boldsymbol{k}) \exp\left[i(\boldsymbol{kr} - \omega t)\right] \tag{54.9a}$$

эти уравнения в изотропном кристалле имеют вид

$$\left[k^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon(\omega, \boldsymbol{k})\right] \boldsymbol{A}(\omega, \boldsymbol{k}) = \frac{4\pi}{c} \boldsymbol{j}(\omega, \boldsymbol{k}). \tag{54.10}$$

Общее решение уравнения (54.10) можно записать в виде

$$\boldsymbol{A}(\omega, \boldsymbol{k}) = \boldsymbol{A}_{\text{force}}(\omega, \boldsymbol{k}) + \boldsymbol{A}_{\text{free}}(\omega, \boldsymbol{k}), \tag{54.11}$$

где $\boldsymbol{A}_{\text{free}}(\omega, \boldsymbol{k})$ — поле в кристалле без сторонних токов. Оно удовлетворяет уравнению

$$\left[k^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon(\omega, \boldsymbol{k})\right] \boldsymbol{A}_{\text{free}}(\omega, \boldsymbol{k}) = 0. \tag{54.12}$$

Потенциал

$$\boldsymbol{A}_{\text{force}}(\omega,\ \boldsymbol{k})=\frac{4\pi}{c}\left[\boldsymbol{k}^2-\frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon(\omega,\ \boldsymbol{k})\right]^{-1}\boldsymbol{j}(\omega,\ \boldsymbol{k})$$

характеризует вынужденное поле, возникающее в кристалле под влиянием сторонних токов. Подставив это значение в (54.9), имеем

$$\boldsymbol{A}_{\text{force}}(\boldsymbol{r},\ t)=c\int d\omega\int d^3k\,\mathscr{D}(\omega,\ \boldsymbol{k})\,\boldsymbol{j}(\omega,\ k)\exp\left[i\,(\boldsymbol{kr}-\omega t)\right],\quad(54.13)$$

где

$$\mathscr{D}(\omega,\ \boldsymbol{k})=4\pi\left[\boldsymbol{k}^2c^2-\omega^2\varepsilon(\omega,\ \boldsymbol{k})\right]^{-1}\quad(54.14)$$

— гриновская функция фотонов.

Векторный потенциал свободного поля (без сторонних токов) $\boldsymbol{A}_{\text{free}}(\omega,\ \boldsymbol{k})$ согласно (54.12) отличен от нуля только для таких значений ω и $\boldsymbol{k}$, которые удовлетворяют уравнению

$$\left[\boldsymbol{k}^2-\frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon(\omega,\ \boldsymbol{k})\right]=0.\quad(54.15)$$

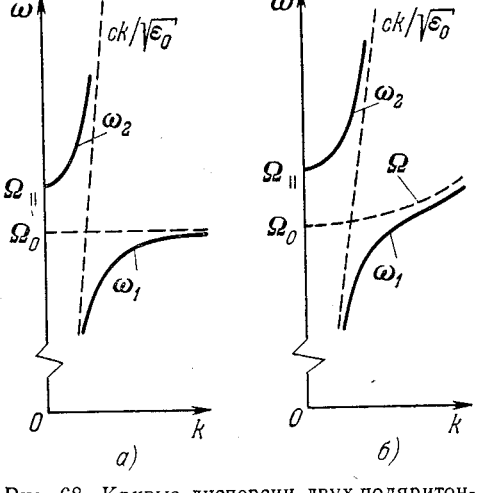


Рис. 68. Кривые дисперсии двух поляритонных ветвей (сплошные кривые).

а) При отсутствии пространственной дисперсии, *б)* при наличии пространственной дисперсии.

Из выражения (54.14) следует, что уравнение (54.15) определяет полюсы гриновской функции фотонов.

Решения уравнения (54.15) могут быть двух типов.

А. Пространственно-однородные решения. Если в (54.15) волновой вектор $\boldsymbol{k}$ вещественен, то получим два решения

$$\omega_l(\boldsymbol{k})=\omega_l'(\boldsymbol{k})-i\gamma_l(\boldsymbol{k}),\qquad l=1,\ 2,\quad(54.16)$$

с положительными вещественными частотами $\omega_l'(\boldsymbol{k})$. Это частоты двух ветвей элементарных возбуждений в кристалле с волновыми функциями

$$\boldsymbol{A}_l(\boldsymbol{r},\ t)=\boldsymbol{A}_0e^{-\gamma_l(\boldsymbol{k})\,t}\exp\left\{i\left[\boldsymbol{kr}-\omega_l'(\boldsymbol{k})\,t\right]\right\}.\quad(54.17)$$

Такие элементарные возбуждения называются *поляритонами*. Функции (54.17) пространственно-однородны и в бесконечном объеме при фиксированном времени могут быть нормированы к дельта-функциям. Поляритоны обладают дисперсией $\omega_l'(\boldsymbol{k})$ и средним временем жизни $\tau_l(\boldsymbol{k})=1/\gamma_l(\boldsymbol{k})$. Дисперсия двух ветвей

поляритонов в области малых значений волновых векторов указана на рис. 68 для случая локальных и экситонных возбуждений с положительной эффективной массой. Таким образом, поляритоны можно рассматривать как элементарные возбуждения кристалла, которые соответствуют полюсам гриновской функции фотонов (54.14) в нижней полуплоскости комплексной переменной ω при вещественном значении волнового вектора $\boldsymbol{k}$.

Б. Пространственно-неоднородные решения. Если в уравнении (54.15) фиксировать вещественное значение частоты, то получим комплексные значения волнового вектора

$$\boldsymbol{k}_l(\omega) = \boldsymbol{Q}_l(\omega) + i\boldsymbol{\Lambda}_l(\omega). \tag{54.18}$$

Они определяют пространственно-затухающие электромагнитные волны в кристалле

$$\boldsymbol{A}_l(\boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{A}_0 e^{-\boldsymbol{\Lambda}_l(\omega)\boldsymbol{r}} \exp\{i[\boldsymbol{Q}_l(\omega)\boldsymbol{r} - \omega t]\}. \tag{54.19}$$

Эти решения уравнения (54.12) будем называть *нормальными электромагнитными волнами*. Решения (54.18) нельзя нормировать в бесконечном кристалле. При $\boldsymbol{\Lambda}(\omega) \neq 0$ они не соответствуют одному значению волнового вектора, поэтому не являются элементарными возбуждениями кристалла. Естественно, что при отсутствии поглощения функции $\boldsymbol{\Lambda}(\omega)$ в (54.18) и $\gamma(\boldsymbol{k})$ в (54.16) равны нулю. Тогда нормальные электромагнитные волны и поляритоны тождественно совпадают.

В реальных условиях поляритонные возбуждения всегда затухают (вследствие излучения и перехода их энергии в тепло).

§ 55. Вынужденное временное изменение пространственно-однородного поля в кристалле

Предположим, что сторонний ток с произвольным вещественным волновым вектором $\boldsymbol{Q}$ включается в момент времени $t = 0$ в кристалле бесконечных размеров так, что

$$j_x(\boldsymbol{r}, t) = j_0 \delta(t) e^{iQz}, \quad j_y(\boldsymbol{r}, t) = j_z(\boldsymbol{r}, t) = 0.$$

В этом случае отличная от нуля компонента фурье-образа плотности тока имеет вид

$$j_x(\omega, \boldsymbol{k}) = j_0 \delta(Q - k_z)\, \delta(k_x)\, \delta(k_y)/2\pi.$$

Под влиянием тока в кристалле возникает электромагнитное поле, которое к моменту $t > 0$ определяется согласно (54.13) выражением

$$A_x(z, t) = \frac{cj_0}{2\pi} e^{iQz} \int d\omega\, \mathscr{D}(\omega, Q)\, e^{-i\omega t}, \tag{55.1}$$

где

$$\mathscr{D}(\omega, Q) = \frac{4\pi}{Q^2c^2 - \omega^2\varepsilon(\omega, Q)}. \tag{55.2}$$

Для вычисления (55.1) надо знать явный вид функции $\varepsilon(\omega, Q)$. Воспользуемся для этого выражением (54.2). Мы рассматриваем электромагнитное поле с длиной волны, значительно превышающей размеры постоянной решетки кристалла. В этом случае зависимость частоты экситонов от волнового вектора можно представить в виде

$$\Omega^2(Q) = \Omega_0^2 + \alpha Q^2 c^2, \tag{55.3}$$

где $\alpha \equiv \hbar\Omega_0/(m^* c)$, m^* — эффективная масса экситона. Далее будем предполагать, что $m^* > 0$. При $\Omega_0 = 25\,000\ см^{-1}$ и m^*, равной массе свободного электрона, значение $\alpha = 6 \cdot 10^{-6}$. Дисперсия фотонов в кристалле в интересующей нас области частот определяется выражением

$$\omega_Q = cQ/n_0, \qquad n_0 = \sqrt{\varepsilon_0},$$

где c — скорость света в вакууме.

Определим резонансную частоту Ω_r из условия равенства частот и волновых векторов экситона и фотона в кристалле. При резонансе значение волнового вектора

$$|\boldsymbol{Q}_r| = \Omega_r n_0/c, \qquad \Omega_r \equiv \Omega(\boldsymbol{Q}_r). \tag{55.4}$$

Рассмотрим поле с волновым вектором $\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{Q}_r$, тогда диэлектрическую проницаемость (54.2) можно преобразовать к виду

$$\varepsilon(\omega, \boldsymbol{Q}) = \varepsilon_0 + \frac{f^2}{\Omega_r^2 - \omega^2 - 2i\gamma_r\Omega_r}, \qquad \gamma_r \equiv \gamma(\Omega_r). \tag{55.5}$$

В этом случае (55.1) преобразуется к виду

$$A_x(z, t) = \frac{2cj_0}{\varepsilon_0} e^{iQz} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\Omega_r^2 - \omega^2 - 2i\gamma_r\Omega_r}{\square(\omega, \boldsymbol{Q})} e^{-i\omega t}, \tag{55.6}$$

где

$$\square(\omega, \boldsymbol{Q}) \equiv (\Omega_r^2 - \omega^2)(\Omega_r^2 - \omega^2 - 2i\gamma_r\Omega_r) - f^2\omega^2/\varepsilon_0. \tag{55.7}$$

Корни уравнения $\square(\omega, \boldsymbol{Q}) = 0$ при всегда выполняющемся условии $n_0\Omega_r \gg f$ равны

$$\omega_{1,2}^2 = \Omega_r^2 - i\gamma_r\Omega_r \pm \Omega_r\sqrt{f^2/\varepsilon_0 - \gamma_r^2 - i\gamma_r f^2/\Omega_r\varepsilon_0}. \tag{55.8}$$

Рассмотрим два предельных случая [359].

А. Выполняется условие сильной связи экситонов с фотонами

$$f^2 \gg \varepsilon_0\gamma_r^2. \tag{55.9}$$

В этом случае (55.8) можно преобразовать к виду

$$\omega_{1,2}^2 \equiv (\omega'_{1,2} + i\omega''_{1,2})^2 = \Omega_r^2 - i\gamma_s\Omega_r \pm \frac{f}{n_0}\Omega_r \approx \left(\Omega_r \pm \frac{f}{2n_0} - i\gamma_r/2\right)^2. \tag{55.10}$$

Следовательно, частоты двух поляритонных ветвей и их затухания при $Q = Q_r$ определяются равенствами

$$\omega'_{1,2} = \Omega_r \pm f/2n_0, \quad \omega''_{1,2} \approx -\gamma_r/2. \tag{55.10a}$$

Интегрируя (55.6) с помощью теории вычетов, находим

$$A_x(z, t) = \frac{i\pi c}{\varepsilon_0} e^{iQ_r z} \left(\frac{e^{-i\omega_1 t}}{\omega_1} + \frac{e^{-i\omega_2 t}}{\omega_2} \right). \tag{55.11}$$

Подставив в это выражение значения (55.10) и вычислив напряженность электрического $E_x = -\frac{1}{c}\frac{\partial A_x}{\partial t}$ и магнитного $H = \mathrm{rot}\, A$ полей, получим следующее выражение для плотности энергии, усредненной по времени, сравнимом с периодом $2\pi/\Omega_r$ быстрых осцилляций поля:

$$W(t) = We^{-\gamma_r t} \cos^2(ft/2n_0). \tag{55.12}$$

Итак, в случае сильной связи экситонов с фотонами (неравенство (55.9)) плотность электромагнитной энергии в кристалле убывает с течением времени не по экспоненциальному закону. Полученный результат справедлив и для локальных возбуждений, так как при его выводе наличие пространственной дисперсии в явном виде не использовалось. Частота осцилляций плотности энергии пропорциональна разности частот двух поляритонных ветвей при $\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{Q}_r$.

Введем эффективный коэффициент временного затухания γ_{eff} с помощью соотношения

$$\gamma_{\text{eff}} = \frac{W(0)}{\int_0^\infty W(t)\, dt}. \tag{55.13}$$

Тогда из (55.12) следует, что при условии (55.9)

$$\gamma_{\text{eff}} \approx 2\gamma_r. \tag{55.14}$$

Кривая

$$W_{\text{eff}}(t) = W(0) e^{-\gamma_{\text{eff}} t} \tag{55.15}$$

ограничивает с осью абсцисс ту же площадь, что и кривая (55.12).

Б. Выполняется условие слабой связи экситонов с фотонами

$$f^2 \ll \varepsilon_0 \gamma_r^2. \tag{55.16}$$

В этом случае (55.8) преобразуется к виду

$$\omega_1^2 \equiv (\omega'_1 + i\omega''_1)^2 = \Omega_r^2 + i\frac{f\Omega_r}{2\varepsilon_0\gamma_r}, \quad \omega_2^2 = \Omega_r^2 - 2i\gamma_r\Omega_r.$$

Корень ω_2^2 уравнения (55.7) не дает вклада в интеграл (55.6), так как при $\omega^2 = \omega_2^2$ числитель подынтегрального выражения

равен нулю. Значение интеграла (55.6) определяется только частотой ω_1. При учете (55.16) оно равно

$$A_x(z,\ t)=\frac{i2\pi c j_0}{\varepsilon_0\Omega_r}\exp\left(-\frac{f^2t}{4\gamma_r\varepsilon_0}\right)\exp\left[i\left(Qz-\Omega_r t\right)\right]. \qquad (55.17)$$

Следовательно, изменение плотности электромагнитной энергии в кристалле определяется экспоненциальным законом

$$W(t)=W(0)\exp\left(-\frac{f^2t}{2\varepsilon_0\gamma}\right). \qquad (55.18)$$

При этом показатель экспоненты пропорционален f^2, т. е. силе осциллятора F квантового перехода в молекуле. Этот результат совпадает с расчетом по теории возмущений.

§ 56. Электромагнитное поле в кристалле, возбуждаемое сторонними токами на его поверхности

Предположим, что кристалл характеризуется изолированной полосой частот Ω_Q, которая в области малых значений волновых векторов $\boldsymbol{Q}$ имеет вид

$$\Omega_Q=\Omega_0+\frac{\hbar\boldsymbol{Q}^2}{2m^*}, \qquad (56.1)$$

где m^* — положительная эффективная масса экситона. В окрестности этой полосы частот диэлектрическую проницаемость (54.2) можно преобразовать к виду

$$\varepsilon(\omega,\ \boldsymbol{Q})=\varepsilon_0-\frac{f^2/\omega}{\omega-\Omega_Q+i\gamma(\omega)}. \qquad (56.2)$$

Если учесть, что в области резонанса $Q_r=n_0\Omega_r/c$ и скорость экситона

$$\boldsymbol{v}_0=\hbar\boldsymbol{Q}_r/m^*, \qquad (56.3)$$

то равенство (56.1) для резонансной частоты Ω_r можно записать в виде

$$\Omega_r=\Omega_0+v_0n_0\Omega_r/2c. \qquad (56.4)$$

Предположим, что на плоскопараллельную пластинку, ограниченную плоскостями $z=0$ и $z=d$, нормально падает монохроматическая волна частоты ω с напряженностью электрического поля, направленной вдоль оси x. Эта волна на поверхностях кристалла $z=0$ и $z=d$ создает сторонние токи [359]:

$$j_x(z,\ t)=e^{-i\omega t}\left[j_0\delta(z)+j_d\delta(z-d)\right],\quad j_y(z,\ t)=j_z(z,\ t)=0, \qquad (56.5)$$

которые, как мы увидим ниже, связаны с амплитудами падающей и уходящей волн.

В соответствии с (54.9а) токам (56.5) можно сопоставить фурье-образы

$$j_x(\omega',\ k) = (j_0 + j_d e^{-ikd}) \frac{\delta(\omega' - \omega)}{2\pi} \delta(k_x)\,\delta(k_y),$$

$$j_y(\omega,\ k) = j_z(\omega,\ k) = 0. \qquad (56.6)$$

Подставив эти значения в (54.13), получаем

$$A_x(z,\ t) = \frac{2ce^{-i\omega t}}{\omega^2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} dk \frac{[j_0 e^{ikz} + j_d e^{ik(z-d)}]}{\frac{c^2k^2}{\omega^2} - \varepsilon(\omega,\ k)},$$

$$A_y(z,\ t) = A_z(z,\ t) = 0. \qquad (56.7)$$

Введем новую переменную — комплексный показатель преломления

$$N \equiv \frac{ck}{\omega} = n + i\varkappa. \qquad (56.8)$$

Тогда (56.7) преобразуется к виду

$$A_x(z,\ t) = \frac{2e^{-i\omega t}}{\omega} \int\limits_{-\infty}^{\infty} dN \frac{j_0 e^{i\frac{\omega}{c}Nz} + j_d e^{i\frac{\omega}{c}N(z-d)}}{N^2 - \varepsilon(\omega,\ N)}, \qquad (56.9)$$

где согласно (56.2) и (56.1)

$$\varepsilon(\omega,\ N) = \varepsilon_0 - \frac{f^2/2\omega}{\omega - \Omega_0 + i\gamma - v\omega N^2/(2cn_0)}, \qquad (56.10)$$

$$n_0^2 = \varepsilon_0, \quad v = \hbar\omega n_0/(cm^*) \qquad (56.11)$$

— скорость экситона с волновым вектором $\omega n_0/c$.

Выражение (56.9) справедливо при условии, что диэлектрическая проницаемость внутри кристалла ($0 \leqslant z \leqslant d$) имеет значение $\varepsilon(\omega,\ \boldsymbol{k})$ и равна единице вне кристалла. Это приближение соответствует замене в равенстве (54.7) тензора $S(\boldsymbol{\rho},\ \tau;\ \boldsymbol{r})$ тензором $S(\boldsymbol{\rho},\ \tau)$ для всех значений $\boldsymbol{r}$ внутри кристалла. На самом же деле вблизи поверхности кристалла зависимость $S(\boldsymbol{\rho},\ \tau;\ \boldsymbol{r})$ от $\boldsymbol{r}$ может оказаться существенной. В таких случаях понятие феноменологической проницаемости $\varepsilon(\omega,\ \boldsymbol{k})$ можно сохранить только для внутренних областей кристалла.

Из-за наличия границ кристалла волновой вектор $\boldsymbol{k}$ не является хорошей характеристикой элементарных возбуждений кристалла. Спектр коллективных электронных возбуждений и параметры, определяющие их релаксацию, существенно зависят от условий на поверхности кристалла. Строгое решение задачи об отражении и распространении внутри кристалла света, частота которого попадает в область частот экситонных состояний, возможна только в рамках микротеории. Такая задача с учетом процессов релак-

сации электронных возбуждений еще не решалась даже для модельного кристалла с идеальной граничной поверхностью и предположением о том, что все свойства молекул (ионов) и их расположение в поверхностных слоях такое же, как во внутренних областях.

В рамках феноменологической теории влияние поверхности приходится учитывать непоследовательным, искусственным путем: сохраняется феноменологическое понятие диэлектрической проницаемости (показатели преломления и коэффициенты поглощения возникающих вблизи поверхности кристалла нормальных электромагнитных волн) и вводятся дополнительные граничные условия, выражающие отношения амплитуд таких волн через их комплексные показатели преломления.

Естественно, что выбор дополнительных граничных условий не является однозначным. Поэтому неудивительно, что авторы многих работ [310, 312, 360—365] используют разные дополнительные граничные условия. Отличаются они друг от друга предположениями о характере экситонных волновых функций на поверхности кристалла: полное или диффузное отражение экситонов от границ кристалла и т. д.

Одним из первых дополнительные граничные условия ввел Пекар [310] *). Исходя из требования обращения в нуль экситонной части поляризации на поверхности кристалла, Пекар получил значение (в наших обозначениях) $\frac{B_2(\omega)}{B_1(\omega)} = \frac{N_1^2(\omega)-\varepsilon_0}{\varepsilon_0-N_2^2(\omega)}$ для отношения амплитуд двух нормальных волн одинаковой частоты и поляризации, возникающих в области частот дипольно активной изолированной экситонной полосы. При этом $N_1(\omega)$ и $N_2(\omega)$—комплексные показатели преломления внутренних областей кристалла.

В дальнейшем предлагались и другие дополнительные граничные условия: Гинзбург [360], Агранович и Гинзбург [312], Машкевич [361], Бирман и Сейн [364], Агарвал, Раттаньяк и Вольф [362, 363], Марадудин и Миллс [365] и др. В некоторых работах [366, 367] использовались выражения дополнительных граничных условий, содержащие кроме N_1 и N_2 и другие феноменологические параметры. Анализ некоторых видов граничных условий проведен в работах Аграновича и Юдсона [366] и Зейера, Бирмана и Брейга [367].

Выбором дополнительных граничных условий пытаются исправить использование вблизи поверхности кристалла значений N_1 и N_2, относящихся к внутренним областям кристалла. Характер дополнительных граничных условий должен отражать природу

*) Пекар первый обратил внимание на возможность (при наличии пространственной дисперсии) возбуждения в кристалле двух волн одинаковой частоты и поляризации.

экситонных состояний: диполные и квадруполные экситоны, экситоны с малым и большим радиусом и т. д. К сожалению, при обсуждении дополнительных граничных условий в упомянутых выше работах не исследуется возможная особая роль процессов релаксации экситонов на поверхности кристалла. Как мы увидим ниже, процессы релаксации оказывают существенное влияние на распространение света в кристалле в области поглощения. В некоторых случаях (экситоны с отрицательной эффективной массой, кристаллы с примесями и дефектами, не очень низкие температуры) они в значительной степени снижают роль пространственной дисперсии.

На поверхности кристалла и в его глубине процессы релаксации могут протекать по-разному, в частности, из-за наличия большого числа дефектов на поверхности. Без учета таких особенностей трудно надеяться на количественное описание деталей спектров отражения света от кристалла. В значительно меньшей степени эти трудности относятся к исследованию распространения света внутри кристалла. Влияние поверхности на распространение света внутри кристалла менее существенно.

Отказавшись от детального описания особенностей отражения света от кристаллов с пространственной дисперсией диэлектрической проницаемости, при исследовании распространения света внутри кристалла мы будем исходить из выражения (56.9). В этом случае отношение амплитуд, возникающих в кристалле нормальных электромагнитных волн определенной частоты и поляризации, определяется однозначно без введения дополнительных граничных условий для экситонных полос различной природы. Полученные результаты имеют строгий смысл, если их относить к случаю распространения света в области $z>0$, возникающего в кристалле бесконечных размеров под действием сторонних токов (56.5), создаваемых в плоскости $z=0$ внутри кристалла. Ниже вычисляется векторный потенциал (56.9), напряженности электрического E_x и магнитного H_y полей и компонента вектора плотности потока электромагнитной энергии S_z в кристалле для различных предельных случаев.

56.1. Электромагнитное поле в кристалле при отсутствии пространственной дисперсии. Для иллюстрации используемого нами метода рассмотрим вначале простейший случай, когда пространственная дисперсия отсутствует. В этом случае частота электронных возбуждений в кристалле не зависит от $\boldsymbol{k}$, т. е. $\Omega_{\boldsymbol{k}}=\Omega_0$ и $v=0$. При этом уравнение

$$N^2-\varepsilon(\omega)=0, \tag{56.12}$$

где

$$\varepsilon(\omega)\equiv\varepsilon'+i\varepsilon''=\varepsilon_0-\frac{f^2/2\omega}{\omega-\Omega_0-i\gamma}, \tag{56.13}$$

имеет два корня $N=\pm(n+i\varkappa)$, выражающихся через показатель преломления

$$n=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\sqrt{\varepsilon'^2+\varepsilon''^2}+\varepsilon'\right]^{1/2} \tag{56.14}$$

и коэффициент поглощения

$$\varkappa=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\sqrt{\varepsilon'^2+\varepsilon''^2}-\varepsilon'\right]^{1/2}. \tag{56.14a}$$

В области резонанса эти выражения принимают простой вид:

$$n\approx\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\sqrt{\varepsilon_0^2+f^4/(4\Omega_0^2\gamma^2)}+\varepsilon_0\right]^{1/2}, \tag{56.15}$$

$$\varkappa\approx\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\sqrt{\varepsilon_0^2+f^4/(4\Omega_0^2\gamma^2)}-\varepsilon_0\right]^{1/2}. \tag{56.15a}$$

Вдали от резонанса $|\omega-\Omega_0|\gg\gamma$ имеем

$$n\approx n_0-\frac{f^2}{4n_0\omega(\omega-\Omega_0)},\quad \varkappa\approx\frac{\gamma f^2}{4n_0\omega(\omega-\Omega_0)^2}. \tag{56.16}$$

Из (56.9) следует (при использовании теории вычетов) для области $0\leqslant z\leqslant d$ векторный потенциал

$$A_x(z,\ t)=\frac{2\pi i}{\omega(n+i\varkappa)}e^{-i\omega t}\left[j_0\exp\left[-\frac{\omega}{c}(\varkappa-in)z\right]+\right.$$
$$\left.+\ j_d\exp\left[\frac{\omega}{c}(\varkappa-in)(z-d)\right]\right]. \tag{56.17}$$

Учитывая равенства $\boldsymbol{E}=-\frac{1}{c}\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t}$ и $\boldsymbol{H}=\operatorname{rot}\boldsymbol{A}$, находим значения отличных от нуля компонент напряженностей полей внутри кристалла

$$E_x(z,\ t)=e^{-i\omega t}\left[E_0\exp-\frac{\omega}{c}z(\varkappa-in)+E_d\exp\frac{\omega}{c}(z-d)(\varkappa-in)\right],$$
$$H_y(z,\ t)=(n+i\varkappa)e^{-i\omega t}\left[E_0\exp\left[-\frac{\omega}{c}z(\varkappa-in)\right]-\right.$$
$$\left.-\ E_d\exp\left[\frac{\omega}{c}(z-d)(\varkappa-in)\right]\right], \tag{56.18}$$

где

$$\frac{E_0}{j_0}=\frac{E_d}{j_d}=\frac{2\pi}{c(n+i\varkappa)}$$

определяют амплитуды волн, распространяющихся, соответственно, в положительном и отрицательном направлениях оси z. Значения E_0 и E_d (и, следовательно, j_0 и j_d) можно выразить через амплитуду напряженности электрического поля волны, падающей нормально на поверхность кристалла $z=0$ из вакуума.

Обозначим амплитуды напряженностей полей падающей (i), отраженной (r) и прошедшей (t) через кристалл волн частоты ω, соответственно, буквами $E_x^{(i)}$, $H_y^{(i)}$; $E_x^{(r)}$, $H_y^{(r)}$; $E_x^{(t)}$, $H_y^{(t)}$. Из условия непрерывности тангенциальных составляющих на границах вакуум — кристалл следуют равенства

$$\begin{aligned} E_x^{(i)} + E_x^{(r)} &= E_0 + E_d \exp\left[i\frac{\omega d}{c}(n+i\varkappa)\right], \\ H_y^{(i)} + H_y^{(r)} &= (n+i\varkappa)\left\{E_0 - E_d \exp\left[i\frac{\omega d}{c}(n+i\varkappa)\right]\right\}, \\ E_x^{(t)} &= E_0 \exp\left[i\frac{\omega d}{c}(n+i\varkappa)\right] + E_d, \\ H_y^{(t)} &= (n+i\varkappa)\left\{E_0 \exp\left[i\frac{\omega d}{c}(n+i\varkappa)\right] - E_d\right\}. \end{aligned} \tag{56.19}$$

Учитывая, что

$$H_y^{(i)} = E_x^{(i)}, \quad H_y^{(r)} = -E_x^{(r)} \text{ и } H_y^{(t)} = E_x^{(t)}, \tag{56.19а}$$

можно решить систему уравнений (56.19) и найти коэффициенты отражения и прохождения света через кристалл. Коэффициент прохождения определяется равенством

$$T(\omega) \equiv \left|\frac{E_x^{(t)}}{E_x^{(i)}}\right|^2 = \frac{16(n^2+\varkappa^2)\exp\left(-2\frac{\omega}{c}\varkappa d\right)}{[(1+n)^2+\varkappa^2]^2\left\{1-2\rho e^{-\frac{2\omega}{c}\varkappa d}\cos\left[2\left(\beta+\frac{\omega n d}{c}\right)\right]+\rho^2 e^{-4\frac{\omega}{c}\varkappa d}\right\}}, \tag{56.20}$$

где

$$\sqrt{\rho}e^{i\beta} = \frac{1-N_1}{1+N_1}, \quad \rho^2 = \left|\frac{1-N_1}{1+N_1}\right|^2,$$

N_1 — положительный корень (56.13). Коэффициент отражения

$$R(\omega) \equiv \left|\frac{E_x^{(r)}}{E_x^{(i)}}\right|^2 = \frac{\rho^2\left|1-\exp\left(2i\frac{\omega}{c}N_1 d\right)\right|^2}{\left|1-\rho^2\exp\left(2i\frac{\omega}{c}N_1 d\right)\right|^2}.$$

В полубесконечном кристалле ($d=\infty$) для частот ω, при которых $\varkappa \neq 0$, коэффициент отражения имеет простой вид:

$$R(\omega) = \left|\frac{1-N_1}{1+N_1}\right|^2.$$

В этом случае отсутствуют волны, распространяющиеся в направлении $-z$, и плотность потока энергии внутри кристалла, усредненная по времени, определяется выражением

$$S(z) \equiv \frac{c}{16\pi}(E_x H_y^* + E_x^* H_y) = \frac{cn_0|E_0|^2}{8\pi}e^{-\frac{2\omega\varkappa}{c}z}. \tag{56.21}$$

В области резонанса согласно (56.15) при условии $f^2 \ll 2\Omega_0\gamma\varepsilon_0$ плотность потока энергии уменьшается экспоненциально

$$S(z) = S(0)\exp\left(-\frac{f^2 z}{2c\gamma n_0}\right). \tag{56.22}$$

56.2. Вынужденное излучение в кристалле при наличии пространственной дисперсии. При наличии пространственной дисперсии скорость экситонов (56.11), соответствующая частоте ω, отлична от нуля. В этом случае (56.9) при учете (56.10) преобразуется к виду [359]

$$A_x(z,\ t) = \frac{2e^{-i\omega t}}{\omega}\int dN \frac{[N^2 - 2\zeta(\omega) - \varepsilon_0]\left[j_0 e^{i\frac{\omega}{c}Nz} + j_d e^{-i\frac{\omega}{c}(z-d)N}\right]}{\Xi(\omega,\ N)}, \tag{56.23}$$

где

$$\Xi(\omega,\ N) \equiv N^4 - 2[\varepsilon_0 + \zeta(\omega)]N^2 + \varepsilon_0 + 2\zeta(\omega)\varepsilon_0 - f^2 c n_0/(v\omega^2), \tag{56.24}$$

$$\zeta(\omega) \equiv \frac{c\hbar_0}{v\omega}[\omega - \Omega_\omega + i\gamma(\omega)]. \tag{56.25}$$

При этом значения

$$v = \frac{n_0\hbar\omega}{m^* c}, \quad \Omega_\omega = \Omega_0 + \frac{v\omega n_0}{2c} \tag{56.26}$$

соответствуют скорости и частоте экситона с волновым вектором $\omega n_0/c$ и положительной эффективной массой m^*.

Корни уравнения $\Xi(\omega, N) = 0$ при фиксированной вещественной частоте ω равны

$$N_{1,2}^2(\omega) = \varepsilon_0 + \zeta(\omega) \pm \sqrt{\zeta^2(\omega) + \frac{cn_0 f^2}{\omega v}}. \tag{56.27}$$

Вычисляя (56.23) с помощью теории вычетов, находим векторный потенциал в кристалле $(0 \leqslant z \leqslant d)$

$$A_x(z,\ t) = \frac{2\pi i}{\omega} e^{-i\omega t}\sum_{l=1,2} B_l(\omega)\left[j_0 \exp\left[i\frac{\omega}{c}N_l z\right] + j_d \exp\left[i\frac{\omega}{c}N_l(d-z)\right]\right], \tag{56.28}$$

где коэффициенты $B_l(\omega)$ однозначно определяются через вычеты подынтегрального выражения в (56.23) и равны, соответственно,

$$B_1(\omega) = \frac{N_1^2 - 2\zeta(\omega) - \varepsilon_0}{N_1(N_1^2 - N_2^2)}, \quad B_2(\omega) = \frac{N_2^2 - 2\zeta(\omega) - \varepsilon_0}{N_2(N_2^2 - N_1^2)}. \tag{56.29}$$

Используя равенства $E_x = \frac{1}{c}\frac{\partial A_x}{\partial t}$, $H_y = \frac{\partial A_x}{\partial z}$, находим отличные

от нуля компоненты напряженностей полей в кристалле

$$E_x(z,\ t)=e^{-i\omega t}\left\{E_0\left[e^{i\frac{\omega}{c}N_1 z}+qe^{i\frac{\omega}{c}N_2 z}\right]+\right.$$
$$\left.+E_d\left[e^{i\frac{\omega}{c}N_1(d-z)}+qe^{i\frac{\omega}{c}N_2(d-z)}\right]\right\},\quad(56.30)$$

$$H_y(z,\ t)=e^{-i\omega t}\left\{E_0\left[N_1e^{i\frac{\omega}{c}N_1 z}+qN_2e^{i\frac{\omega}{c}N_2 z}\right]-\right.$$
$$\left.-E_d\left[N_1e^{i\frac{\omega}{c}N_1(d-z)}+qN_2e^{i\frac{\omega}{c}N_2(d-z)}\right]\right\},\quad(56.31)$$

где

$$E_0/j_0=E_d/j_d=\frac{2\pi}{c}B_1(\omega),\quad(56.32)$$

$$q\equiv\frac{B_2(\omega)}{B_1(\omega)}=\frac{N_1\left[N_2^2-2\zeta(\omega)-\varepsilon_0\right]}{N_2\left[2\zeta(\omega)+\varepsilon_0-N_1^2\right]}.\quad(56.33)$$

Учитывая значения (56.27), можно преобразовать это выражение к более простому виду:

$$q\equiv\frac{B_2(\omega)}{B_1(\omega)}=\frac{N_1(\omega)\left[\varepsilon_0-N_1^2(\omega)\right]}{N_2(\omega)\left[N_2^2-\varepsilon_0\right]}.\quad(56.33а)$$

Согласно (56.28), (56.30) и (56.31) в кристалле конечной толщины распространяются волны в положительном (с амплитудой, пропорциональной E_0) и отрицательном (с амплитудой, пропорциональной E_d) направлении оси z. Каждая из этих волн в свою очередь является суперпозицией двух типов волн с комплексными показателями преломления N_1 и N_2. Отношение амплитуды волны с комплексным показателем преломления N_2 определяется множителем (56.33).

Амплитуды E_0 и E_d (следовательно, и плотности токов j_0 и j_d) можно выразить через амплитуды напряженности электрического $E_x^{(i)}$ и магнитного $H_y^{(i)}$ полей волны, нормально падающей на кристалл, с помощью уравнений, связывающих тангенциальные составляющие полей на границах кристалла ($z=0,\ d$). При учете равенств (56.19а) эти уравнения имеют вид

$$\begin{aligned}
E_x^{(i)}+E_x^{(r)}&=(1+q)\,E_0+\left[e^{i\frac{\omega}{c}N_1 d}+qe^{i\frac{\omega}{c}N_2 d}\right]E_d,\\
E_x^{(i)}-E_x^{(r)}&=(N_1+qN_2)\,E_0-\left[N_1e^{i\frac{\omega}{c}N_1 d}+qN_2e^{i\frac{\omega}{c}N_2 d}\right]E_d,\\
E_x^{(t)}&=\left[e^{i\frac{\omega}{c}N_1 d}+qe^{i\frac{\omega}{c}N_2 d}\right]E_0+(1+q)\,E_d,\\
E_x^{(t)}&=\left[N_1e^{i\frac{\omega}{c}N_1 d}+qN_2e^{i\frac{\omega}{c}N_2 d}\right]E_0-(N_1+qN_2)\,E_d.
\end{aligned}\quad(56.34)$$

Из уравнений (56.34) следуют равенства

$$E_0 = 2E_x^{(i)} M_+/(M_+^2 - G_-^2), \quad E_d = -E_0 G_-/M_+, \tag{56.35}$$

$$E_x^{(r)} = E_x^{(i)} (M_+ M_- - G_+ G_-)/(M_+^2 - G_-^2), \tag{56.36}$$

$$E_x^{(t)} = \frac{2E_x^i}{(M_+^2 - G_-^2)} \left\{ [(2+q) N_1 + qN_2] e^{i\frac{\omega}{c} N_1 d} + \right.$$

$$\left. + q [N_1 + (1+2q) N_2] e^{i\frac{\omega}{c} N_2 d} \right\}. \tag{56.37}$$

В этих равенствах использованы сокращенные обозначения

$$M_\pm = 1 \pm N_1 + q(1 \pm N_2),$$

$$G_\pm = (1 \pm N_1) e^{i\frac{\omega}{c} N_1 d} + q(1 \pm N_2) e^{i\frac{\omega}{c} N_2 d}. \tag{56.38}$$

Из равенства (56.36) находим коэффициент отражения света

$$R_d(\omega) \equiv \left| \frac{E_x^{(r)}}{E^{(i)}} \right|^2 = \left| \frac{M_+ M_- - G_+ G_-}{M_+^2 - G_-^2} \right|^2.$$

В случае полубесконечного кристалла $G_\pm = 0$, поэтому

$$R_\infty(\omega) = \left| \frac{1 - N_1 + q(1 - N_2)}{1 + N_1 + q(1 + N_2)} \right|^2 = \left| \frac{1 - \tilde{N}(\omega)}{1 + \tilde{N}(\omega)} \right|^2, \tag{56.39}$$

где

$$\tilde{N}(\omega) = \frac{N_1(\omega) + qN_2(\omega)}{1+q} \tag{56.39а}$$

— эффективный комплексный показатель преломления полубесконечного кристалла, определяющий коэффициент отражения. При отсутствии пространственной дисперсии $q = 0$ и (56.39) совпадает с формулой Френеля.

56.3. Затухание электромагнитного поля в полубесконечном кристалле. Полученные в предыдущем разделе общие формулы (56.30) и (56.31) для напряженностей электрического и магнитного полей волны в кристалле конечной толщины, возникающей под влиянием внешнего поля с частотой ω, очень громоздки. Для более простого выяснения роли пространственной дисперсии и процессов релаксации электронных возбуждений рассмотрим полубесконечный кристалл ($d = \infty$). В этом случае отсутствуют волны, отраженные от второй граничной плоскости $z = \infty$ кристалла, и все выражения имеют простой вид.

Предположим для определенности, что пространственная дисперсия ($v \neq 0$) обусловлена экситонами с положительной эффективной массой (см. (56.26)). Рассмотрим предельные случаи.

А. Большая роль пространственной дисперсии. Пространственная дисперсия играет существенную роль, когда

частота внешней волны ω совпадает с резонансной частотой Ω_r (55.4) и выполняется неравенство

$$v_0 f^2 \ll c n_0 \gamma^2 (\Omega_r), \tag{56.40}$$

где v_0 — скорость экситонов с частотой Ω_r. В этом случае согласно (56.25)

$$\zeta (\Omega_r) = i\gamma \frac{cn_0}{v_0 \Omega_r}, \quad \gamma \equiv \gamma (\Omega_r)$$

и корни (56.27) принимают приближенные значения

$$N_{1,2}^2 = \varepsilon_0 \pm \frac{f}{\Omega_r} \sqrt{\frac{cn_0}{v_0}} + i \frac{cn_0 \gamma}{v_0 \Omega_r}. \tag{56.41}$$

При резонансе в полубесконечном кристалле напряженности полей (56.30) и (56.31) можно записать в виде

$$\begin{aligned} E_x (z, t) &= -\frac{\pi j_0}{c} e^{-i\Omega_r t} \left[\frac{1}{N_1} e^{i \frac{\Omega_r}{c} N_1 z} + \frac{1}{N_2} e^{i \frac{\Omega_r}{c} N_2 z} \right], \\ H_y (z, t) &= -\frac{\pi j_0}{c} e^{-i\Omega_r t} \left[e^{\frac{i\Omega_r}{c} N_1 z} + e^{i \frac{\Omega_r}{c} N_2 z} \right]. \end{aligned} \tag{56.42}$$

Вычислим теперь усредненный по времени поток энергии (56.21) внутри кристалла в двух приближениях.

а) Выполняется неравенство*)

$$\sqrt{\frac{c}{v_0 n_0}} \gg \frac{n_0 \Omega_r}{f}, \tag{56.43}$$

что соответствует малым скоростям экситонов при больших f. Тогда из (56.41) следует

$$N_1 = n + i\varkappa, \quad N_2 = \varkappa + in, \tag{56.44}$$

где

$$n = \left(\frac{f}{\Omega_r} \sqrt{\frac{cn_0}{v_0}} \right)^{1/2}, \quad \varkappa = \frac{\gamma}{2\sqrt{f \Omega_r}} \sqrt{\frac{cn_0}{v_0}}. \tag{56.44а}$$

---

*) Если (54.3а) записать в приближенном виде $f^2 = \varepsilon_0 (\Omega_{\parallel}^2 - \Omega_0^2) \approx \approx 2\varepsilon_0 \Omega_r (\Omega_{\parallel} - \Omega_0)$, то при учете (56.4) получим $\frac{f}{n_0 \Omega_r} \sqrt{\frac{c}{v_0 n_0}} \approx \sqrt{\frac{\Omega_{\parallel} - \Omega_0}{\Omega_r - \Omega_0}}$. Следовательно, неравенство (56.43) можно записать в виде $\sqrt{\frac{\Omega_r - \Omega_0}{\Omega_{\parallel} - \Omega_0}} \ll 1$.

Подставив значения (56.42) в (56.21), при учете (56.44) получаем усредненную по времени плотность потока энергии в кристалле

$$S(z)=\frac{S(0)}{2(n+\varkappa)}\left(ne^{-\frac{2\Omega_r}{c}\varkappa z}+\varkappa e^{-\frac{2\Omega_r}{c}nz}+\right.$$
$$\left.+e^{-\frac{\Omega_r}{c}(n+\varkappa)z}\left\{(n+\varkappa)\cos\left[\frac{\Omega_r}{c}(n-\varkappa)z\right]+(n-\varkappa)\sin\left[\frac{\Omega_r}{c}(n-\varkappa)z\right]\right\}\right). \tag{56.45}$$

При учете неравенства $\varkappa \ll n$ это выражение можно записать в более простом виде:

$$S(z)=\frac{1}{2}S(0)\left[e^{-\frac{2\Omega_r}{c}\varkappa z}+\sqrt{2}e^{-\frac{\Omega_r}{c}nz}\cos\left(\frac{\pi}{4}+\Omega_r n\frac{z}{c}\right)\right]. \tag{56.45а}$$

Поток энергии испытывает затухающие периодические модуляции с пространственным периодом

$$\Lambda=2\pi c/\Omega_r(n-\varkappa)\approx 2\pi c/n\Omega_r.$$

Эти модуляции могут не проявляться из-за быстро убывающего множителя $\exp\left[-\frac{\Omega_r}{c}(n+\varkappa)z\right]$. Но даже в этом случае зависимость плотности потока от z в области малых z не соответствует простому экспоненциальному закону из-за наличия двух слагаемых в фигурной скобке (56.45).

б) При малом f и больших скоростях движения экситонов может выполняться неравенство

$$\sqrt{\frac{c}{n_0 v_0}} \ll \frac{n_0\Omega_r}{f}; \tag{56.46}$$

если одновременно параметр γ столь мал, что выполняется неравенство (56.40), то из (56.41) следует

$$N_1=n_1+i\varkappa, \quad N_2=n_2+i\varkappa, \tag{56.47}$$

где

$$n_{1,2}\approx n_0\pm\frac{f}{2\Omega_r}\sqrt{\frac{c}{v_0 n_0}}, \quad \varkappa=\frac{c\gamma}{2v_0\Omega_r}. \tag{56.47а}$$

В этом случае плотность потока электромагнитной энергии внутри кристалла, осциллируя с частотой $f/2\sqrt{cn_0v_0}$, убывает:

$$S(z)=S(0)e^{-\frac{\gamma z}{v_0}}\cos^2\frac{fz}{2\sqrt{cn_0v_0}}.$$

Эти осцилляции обусловлены периодическим переходом энергии фотонов в энергию экситонов и обратным ее возвращением из-за малого значения константы релаксации γ.

Б. Малая роль пространственной дисперсии. В области резонанса $\zeta(\Omega_r) = i\frac{cn_0\gamma}{v_0\Omega_r}$ малая роль пространственной дисперсии осуществляется при выполнении неравенства

$$v_0 f^2 \ll cn_0\gamma^2, \quad \gamma \equiv \gamma(\Omega_r), \tag{56.48}$$

обратного неравенству (56.40). В этом случае из (56.27) следует

$$N_1^2 = \varepsilon_0 + \frac{if^2}{2\gamma\Omega_r}, \quad N_2^2 = \varepsilon_0 + 2\zeta(\Omega_r). \tag{56.49}$$

При этом согласно (56.33) $q = 0$ и в полубесконечном кристалле напряженности полей имеют значения

$$E_x(z,\ t) = \frac{1}{N_1} H_y(z,\ t) = E_0 \exp\left[i\Omega_r\left(\frac{N_1 z}{c} - t\right)\right].$$

Следовательно, плотность потока электромагнитной энергии кристалла изменяется по закону

$$S(z) = S(0)\exp\left(-\frac{2\Omega_r}{c}\varkappa z\right), \tag{56.50}$$

в котором

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\sqrt{\varepsilon_0^2 + f^4/(2\gamma\Omega_r)^2} + \varepsilon_0\right]^{1/2}, \quad \varkappa = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\sqrt{\varepsilon_0^2 + f^4/(2\gamma\Omega_r)^2} - \varepsilon_0\right]^{1/2}. \tag{56.51}$$

Эти выражения в точности совпадают с аналогичными выражениями (56.15), (56.15а), полученными для случая отсутствия пространственной дисперсии (см. 56.1).

При повышении температуры кристалла ширина экситонной зоны и скорость экситонов v_0 убывают, а параметр γ возрастает, поэтому неравенство (56.40) может перейти в неравенство (56.48), при котором пространственная дисперсия не имеет существенного значения.

Пространственная дисперсия несущественна и вдали от резонанса, когда выполняется неравенство

$$v(\omega) f^2 \ll cn_0(\omega - \Omega_\omega)^2. \tag{56.52}$$

В этом случае из (56.27) следует

$$N_1^2(\omega) \equiv (n + i\varkappa)^2 \approx n_0^2 - \frac{f^2}{2\omega(\omega - \Omega_\omega)} + i\frac{\gamma(\omega) f^2}{2\omega(\omega - \Omega_\omega)^2}, \tag{56.53}$$

$$N_2^2(\omega) \approx \varepsilon_0 + 2\zeta(\omega). \tag{56.53а}$$

Поэтому согласно (56.33) $q \approx 0$ и напряженности электромагнитных полей в кристалле описываются нормальными волнами

$$E_x(z,\ t) = \frac{1}{N_1} H_y(z,\ t) = E_0 \exp\left[-\frac{\omega}{c}\varkappa z + i\omega\left(\frac{nz}{c} - t\right)\right], \tag{56.54}$$

где

$$n = n_0 - \frac{f^2}{4n_0\omega\,(\omega - \Omega_\omega)}, \quad \varkappa = \frac{\gamma f^2}{4n_0\omega\,(\omega - \Omega_\omega)^2}. \tag{56.55}$$

Значения (56.55) совпадают с выражениями (56.16), полученными при отсутствии пространственной дисперсии в § 56.1.

56.4*. Прохождение света через плоскопараллельную пластинку. В предыдущих разделах этого параграфа было показано, что пространственная дисперсия играет существенную роль в области резонансной частоты при выполнении неравенства (56.40). Исследуем зависимость интенсивности прошедшего через плоскопараллельную пластинку света от ее толщины при выполнении этих условий.

Подставив значения (56.41) в (56.33), находим

$$q_r \equiv \frac{B_2(\Omega_r)}{B_1(\Omega_r)} \approx \frac{N_1}{N_2}. \tag{56.56}$$

При учете этого равенства в области резонанса выражение (56.37) преобразуется к виду

$$\frac{E_x^{(t)}}{E_x^{(i)}} = \frac{2N_1N_2\,(N_1+3N_2)\,e^{i\frac{\Omega_r}{c}N_1d} + (N_2+3N_1)\,e^{i\frac{\Omega_r}{c}N_2d}}{[N_2(1+N_1)+N_1(1+N_2)]^2 - \left[N_2(1-N_1)e^{i\frac{\Omega_r}{c}N_1d} + N_1(1-N_2)e^{i\frac{\Omega_r}{c}N_2d}\right]^2}. \tag{56.57}$$

Исследуем это выражение для двух предельных случаев, рассмотренных в § 56.3.

а) Выполняется неравенство (56.43). В этом случае комплексные показатели преломления N_1 и N_2 определяются выражениями (56.44). Поэтому коэффициент прохождения света через пластинку

$$T(\Omega_r) = \frac{20n^2\Phi(\Omega_r,\ t)}{(1+2n+2n^2)} \exp\left[-\frac{\Omega_r}{c}(n+\varkappa)\,d\right], \tag{56.58}$$

где

$$\Phi(\Omega_r,\ d) \equiv \frac{\operatorname{ch}\left[\frac{\Omega_r}{c}(n-\varkappa)\,d\right] + \cos\left[\frac{\Omega_r}{c}(n-\varkappa)\,d + \beta\right]}{|1-\{\ldots\}^2|^2}, \tag{56.59}$$

$$\{\ldots\} \equiv \frac{[\varkappa + i(1-n^2-\varkappa)^2]e^{i\frac{\Omega_r}{c}N_1d} - [n + i\,(1-n^2-\varkappa^2)]\,e^{i\frac{\Omega_r}{c}N_2d}}{\varkappa + n + i\,[2\varkappa^2+2n^2+n+\varkappa]},$$

$$\beta = \operatorname{arctg} 3 - \operatorname{arctg} {}^1\!/_3 \approx 53°.$$

Знаменатель в выражении (56.59) учитывает многократное отражение волн от двух поверхностей пластинки. Числитель в (56.59) учитывает роль пространственной дисперсии.

б) Если выполняется неравенство (56.46), то N_1 и N_2 определяются выражениями (56.47). В этом случае коэффициент прохождения

$$T(\Omega_r) \approx \frac{16\,(n_0^2+\varkappa^2)\,e^{-\frac{2\Omega_r}{c}\varkappa d}\cos^2\left(fd/2\sqrt{cn_0v_0}\right)}{[(1+n_0)^2+\varkappa^2]^2\left[1-2Re^{-\frac{2\Omega_r}{c}\varkappa d}\cos\left(2\frac{\Omega_r}{c}n_0d+2\beta\right)\right]}, \quad (56.60)$$

где

$$R=\frac{(n_0-1)^2+\varkappa^2}{(n_0+1)+\varkappa^2}, \quad \beta=\operatorname{arctg}\frac{2n_0\varkappa}{1+\varkappa^2-n_0^2}. \quad (56.61)$$

Согласно (56.59) и (56.60) осцилляции, обусловленные многократным отражением волн от поверхности кристалла, затухают значительно сильнее (отраженная волна должна пройти кристалл

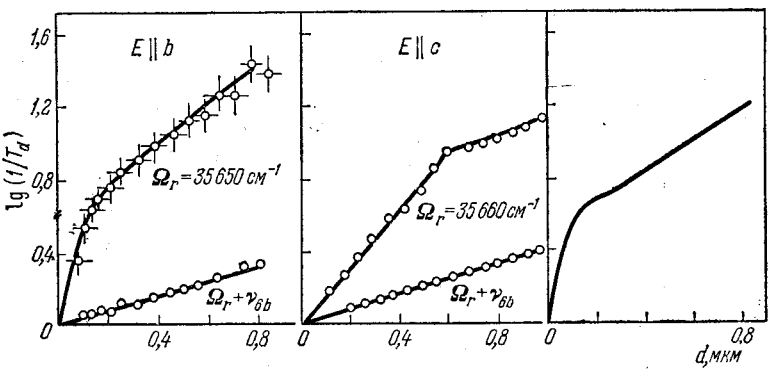


Рис. 69. Зависимость $\lg(1/T_d)$ от толщины кристалла парадихлорбензола при 4° К в области чисто электронного Ω и вибронного $\Omega_r+\nu_{6b}$ переходов для разных поляризаций света.

Экспериментальные данные Делюкова и Климушевой [369]. Теоретическая кривая (справа) построена по формуле (56.45).

не менее трех раз) и происходят с иным пространственным периодом, чем осцилляции, обусловленные пространственной дисперсией. В некоторых случаях последние также не проявляются, однако и в этих случаях должно наблюдаться неэкспоненциальное изменение $T(\Omega_r)$ при изменении толщины пластинки.

Первая попытка экспериментального обнаружения эффектов пространственной дисперсии в молекулярных кристаллах была сделана в работах Бродина и Пекара [368]. Они обнаружили, что интенсивность поглощения света в пластинках антрацена при температуре 20 °К в области полосы собственного поглощения ($\Omega \sim 25\,200$ *см*$^{-1}$) осциллирует с изменением толщины (в области малых толщин). Наиболее отчетливо осцилляции с периодом $\Lambda \approx 0{,}06$ *мкм* наблюдались при частоте $\Omega = 25\,108$ *см*$^{-1}$.

Нарушение экспоненциальной зависимости интенсивности прошедшего света от толщины кристалла наблюдалось в работах Делюкова и Климушевой [369—371] при исследовании спектров поглощения света пленками монокристаллов парадихлорбензола и парадибромбензола при температуре 4 °К. На рис. 69 приведена полученная в работе [369] зависимость $\lg(1/T_d)$ для двух поляризаций света от толщины кристалла в области чисто электронного перехода Ω_r (сила осциллятора $\sim 0{,}005$) и вибронного перехода (сила осциллятора меньше примерно в 20 раз). Из рисунка

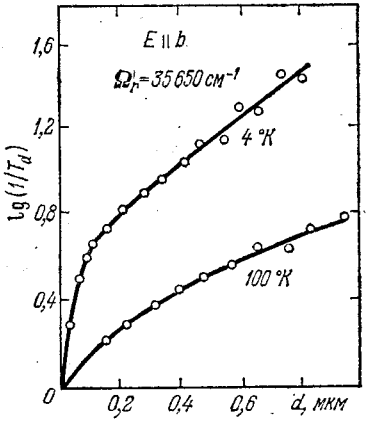


Рис. 70. Зависимость $\lg(1/T_d)$ от толщины кристалла парадихлорбензола при температурах 4° К и 100° К.

Экспериментальные данные Делюкова и Климушевой [369].

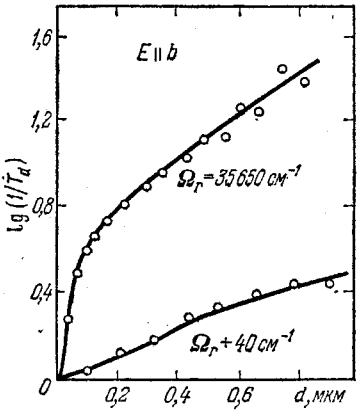


Рис. 71. Зависимость $\lg(1/T_d)$ от толщины кристалла парадихлорбензола при температуре 4° К для двух частот.

Экспериментальные данные Делюкова и Климушевой [369].

видно, что в случае вибронного перехода с очень малой силой осциллятора пространственная дисперсия не проявляется. Теоретическая кривая рис. 69, построенная на основе формулы (56.45), качественно отображает наблюдаемую в эксперименте зависимость для чисто электронного перехода.

На рис. 70 показана зависимость $\lg(1/T_d)$ от толщины кристалла парадихлорбензола для света частоты 35 650 $см^{-1}$ при температурах 4 °К и 100 °К. При повышении температуры параметр затухания γ растет и роль пространственной дисперсии уменьшается, поэтому зависимость $\lg(1/T_d)$ от d все более приближается к линейной. Рис. 71 иллюстрирует ту же тенденцию при смещении частоты света от резонансной частоты. В соответствии с теоремой при увеличении смещения $|\omega - \Omega_r|$ (56.52) роль пространственной дисперсии уменьшается и распространение света в кристалле все более строго описывается одной нормальной волной.

56.5. Пространственная дисперсия и экситоны с отрицательной эффективной массой. Ранее в этом параграфе было показано, что пространственная дисперсия не играет существенной роли вдали от резонанса. Поэтому для выяснения роли пространственной дисперсии при образовании экситонов с отрицательной эффективной массой рассмотрим случай резонанса ($\omega = \Omega_r$, $Q_r = \Omega_r n_0/c$).

При отрицательной эффективной массе m^* скорость экситонов

$$v_0 = -\hbar Q_r/|m^*| \tag{56.62}$$

направлена против волнового вектора.

В случае экситонов с положительной эффективной массой значение Ω_r лежит вблизи дна экситонной зоны, поэтому параметр релаксации $\gamma(\Omega_r)$ при низких температурах очень мал, так как он определяется только процессами поглощения фононов колебаний решетки. Для экситонов с отрицательной эффективной массой значение Ω_r лежит в области потолка экситонной зоны, поэтому в параметр $\gamma = \gamma(\Omega_r)$ дают существенный вклад процессы рождения фононов даже при температуре абсолютного нуля. Поэтому условие

$$cn_0\gamma^2 \ll |v_0| f^2 \tag{56.63}$$

большой роли пространственной дисперсии, по-видимому, выполняется крайне редко даже при очень низких температурах. Допустим, однако, что условие (56.63) выполнено, и исследуем (следуя работе [372]) особенность прохождения через такой кристалл света частоты ω.

При выполнении неравенства (56.63) корни (56.27) уравнения $\Xi(N, \Omega_r) = 0$ имеют приближенные значения

$$N_{1,2}^2(\Omega_r) \equiv (n_{1,2} + i\varkappa_{1,2})^2 = \varepsilon_0 \pm i\varepsilon_{1,2}, \tag{56.64}$$

где

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{1}{\Omega_r}\sqrt{\frac{cn_0}{|v_0|}}\left(f \mp \gamma\sqrt{\frac{cn_0}{|v_0|}}\right) > 0. \tag{56.65}$$

Из равенства (56.64) следует

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\sqrt{\varepsilon_0^2+\varepsilon_1^2}+\varepsilon_0)^{1/2}, & \varkappa_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\sqrt{\varepsilon_0^2+\varepsilon_1^2}-\varepsilon_0)^{1/2}, \\ n_2 &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(\sqrt{\varepsilon_0^2+\varepsilon_2^2}+\varepsilon_0)^{1/2}, & \varkappa_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\sqrt{\varepsilon_0^2+\varepsilon_2^2}-\varepsilon_0)^{1/2}. \end{aligned} \tag{56.66}$$

При этом $\varkappa_2 > \varkappa_1 > 0$.

Подставив значения (56.66) в (56.42), находим напряженности электрического и магнитного полей в полубесконечном кристалле

$$E_x(z,\ t) = -\frac{\pi}{c} j_0 e^{-i\Omega_r t}\left\{\frac{\exp\left[i\frac{\Omega_r}{c}(n_1+i\varkappa)\,z\right]}{n_1+i\varkappa_1} - \frac{\exp\left[i\frac{\Omega_r}{c}(-|n_2|+i\varkappa_2)z\right]}{|n_2|-i\varkappa_2}\right\}$$

$$H_y(z,\ t) = -\frac{\pi}{c} j_0 e^{-i\Omega_r t}\left\{\exp\left[\frac{\Omega_r}{c}(-\varkappa_1+in_1)\,z\right] + \exp\left[\frac{\Omega_r}{c}(-\varkappa_2 - i|n_2|)\,z\right]\right\}. \qquad (56.67)$$

Итак, напряженности электрического и магнитного полей в кристалле являются суперпозицией двух нормальных волн частоты $\omega = \Omega_r$, движущихся навстречу друг другу с показателями преломления n_1 и $|n_2|$. Плотность потока энергии внутри кристалла, усредненная по времени, определяется выражением

$$S(z) = S(0)\left(\frac{n_1}{n_1^2+\varkappa_1^2} e^{-\frac{2\Omega_r}{c}\varkappa_1 z} - \frac{|n_2|}{n_2^2+\varkappa_2^2} e^{-\frac{2\Omega_r}{c}\varkappa_2 z} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2} e^{-\frac{\Omega_r}{c}(\varkappa_1+\varkappa_2)z}\left\{a\cos\left[\frac{z\Omega_r}{c}(n_1+|n_2|)\right] + b\sin\left[\frac{z\Omega_r}{c}(n_1+|n_2|)\right]\right\}\right),$$

где

$$a \equiv \frac{n_1}{n_1^2+\varkappa_1^2} - \frac{|n_2|}{n_2^2+\varkappa_2^2}, \quad b \equiv \frac{\varkappa_1}{n_1^2+\varkappa_1^2} + \frac{\varkappa_2}{n_2^2+\varkappa_2^2}.$$

Плотность потока энергии испытывает затухающие пространственные осцилляции с периодом $\Lambda = \frac{2\pi c}{\Omega_r(n_1+|n_2|)}$, а не $\frac{2\pi c}{\Omega_r(n_1-|n_2|)}$, как в случае экситонов с положительной эффективной массой.

56.6. Перестройка дисперсионных кривых при переходе через «критическую» температуру. В предыдущих разделах этого параграфа исследовалось прохождение света фиксированной частоты через кристалл при определенной температуре. Было показано, что в области резонанса при очень низкой температуре интенсивность поглощения света в кристаллах с широкими экситонными зонами зависит от толщины кристалла не по экспоненциальному закону. При повышении температуры или при удалении от резонанса изменение интенсивности определяется экспоненциальной функцией. Теперь мы исследуем более детально условия перехода от одного закона к другому при изменении частоты падающего света и температуры. При изложении мы будем следовать работе Мясникова и автора [373].

Предположим, что в кристалле имеется изолированная полоса экситонных состояний, квадраты частот которых при условии $ka \ll 1$ для волновых векторов, параллельных оси z, могут быть

представлены в виде (55.3), т. е.

$$\Omega_k^2 = \Omega_0^2 + \alpha k^2 c^2.$$

Для экситонов первой полосы экситонного поглощения в антрацене $\alpha \approx 10^{-8}$, для первой полосы экситонного поглощения в кристалле сернистого кадмия $\alpha \approx 10^{-5}$.

Если дипольный момент экситона направлен параллельно оси x, то в области частот, близких к Ω_0, компонента тензора диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{xx}(\omega, \boldsymbol{k})$ может быть выбрана в виде (54.2). Поскольку теперь мы интересуемся не только значениями $\omega = \Omega_r$, то не будем проводить упрощений типа (56.2). Таким образом, примем

$$\varepsilon_{xx}(\omega, \boldsymbol{k}) = \varepsilon_0 - f^2 \{[\omega + i\gamma(\omega)]^2 - \Omega_k^2\}^{-1},$$

где параметр связи экситонов с фотонами f^2 определен выражениями (54.3) и (54.3а). Параметр затухания экситонов $\gamma(\omega)$ является функцией частоты и температуры кристалла.

Согласно макроскопическим уравнениям Максвелла отличная от нуля составляющая векторного потенциала $\boldsymbol{A}(z, t)$ вынужденного электромагнитного поля в полубесконечном кристалле $(0 \leqslant z < \infty)$, возбуждаемого сторонними токами

$$j_x(z, t) = j_0 e^{-i\omega t}\delta(z), \quad j_y(z, t) = j_z(z, t) = 0,$$

определяется выражением

$$A_x(z, t) = \frac{c}{2\pi} j_0 \int dk\, \mathscr{D}_{xx}(\omega, k)\, e^{ikz}, \qquad z \geqslant 0, \tag{56.68}$$

где

$$\mathscr{D}_{xx}(\omega, k) = 4\pi [c^2k^2 - \omega^2 \varepsilon_{xx}(\omega, k)]^{-1} \tag{56.68а}$$

— гриновская функция фотонов, которая может быть аналитически продолжена в область комплексных значений k.

Вычисляя $A_x(z, t)$ методом теории вычетов, получим выражение

$$A_x(z, t) = j_0 \sum_{l=1}^{2} B_l \exp[i(k_l z - \omega t)], \tag{56.69}$$

где k_l, вообще говоря, комплексные волновые векторы, соответствующие полюсам гриновской функции фотонов $\mathscr{D}_{xx}(\omega, k)$; B_l — коэффициенты, пропорциональные вычетам подынтегрального выражения (56.68) при $k = k_l$. Так как диэлектрическая проницаемость определяется только в длинноволновом приближении, то выражения (56.69) имеют смысл только при выполнении неравенства

$$a|k_l| \ll 1.$$

Каждое слагаемое в (56.69) можно назвать *нормальной волной* (см. § 54). В области вещественных частот ω, соответствующих поглощению, амплитуды нормальных волн зависят от координаты z согласно экспоненциальному закону $\sim \exp(-z \operatorname{Im} k_l)$. Следовательно, нормальные волны вообще не совпадают с длинноволновыми элементарными возбуждениями в кристалле (поляритонами), которые по определению характеризуются вещественными волновыми векторами (с комплексными частотами) и, следовательно, пространственно-однородны.

Вводя комплексный показатель преломления $N = ck/\omega$, преобразуем гриновскую функцию (56.68а) к виду

$$\mathscr{D}_{xx} = \frac{4\pi^2}{\omega} \mathscr{L}(\omega, N) [(N^2 - \varepsilon_0) \mathscr{L}(\omega, N) + f^2]^{-1},$$

где

$$\mathscr{L}(\omega, N) = (\omega + i\gamma)^2 - \Omega_0^2 - \alpha N^2 \omega^2. \tag{56.70}$$

Векторный потенциал (56.68) при этом примет вид

$$A_x(z, t) = \frac{2}{\omega} j_0 e^{-i\omega t} \int dN \frac{\mathscr{L}(\omega, N) \exp(i\omega N z/c)}{(N^2 - \varepsilon_0) \mathscr{L}(\omega, N) + f^2}. \tag{56.71}$$

Полюсы подынтегрального выражения (56.71) в комплексной плоскости переменной N определяются уравнением

$$(N^2 - \varepsilon_0) \mathscr{L}(N, \omega) + f^2 \equiv -\alpha^2 \omega^2 N^4 + p(\omega) N^2 + q(\omega) = 0, \tag{56.72}$$

где

$$p(\omega) \equiv p_1 + ip_2 = [\omega + i\gamma(\omega)]^2 - \Omega_0^2 + \alpha\varepsilon_0\omega^2,$$
$$p_1 \equiv \omega^2(1 + \alpha\varepsilon_0) - \Omega_0^2 - \gamma^2(\omega), \quad p_2 \equiv 2\omega\gamma(\omega);$$
$$q(\omega) \equiv q_1 + iq_2 = \varepsilon_0 [\Omega_{||}^2 - (\omega + i\gamma)^2]$$
$$q_1 \equiv \varepsilon_0 (\Omega_{||}^2 + \gamma^2(\omega) - \omega^2), \quad q_2 \equiv -2\varepsilon_0\omega\gamma(\omega);$$
$$f^2 = \varepsilon_0 (\Omega_{||}^2 - \Omega_0^2).$$

Уравнение (56.72) имеет два различных корня

$$2\alpha\omega^2 N_{1,2}^2 = p(\omega) \pm \sqrt{\Delta(\omega)} \tag{56.73}$$

при наличии пространственной дисперсии, т. е. при $\alpha \neq 0$, и при условии

$$\Delta(\omega) \equiv p^2(\omega) + 4\alpha q(\omega) \neq 0. \tag{56.73а}$$

В этом случае выражение (56.69) принимает вид

$$A_x(z, t) = j_0 \sum_{l=1}^{2} B_l \exp\left[i\omega\left(N_l \frac{z}{c} - t\right)\right], \tag{56.74}$$

где

$$B_1 = \frac{\alpha(N_2^2 - \varepsilon_0)}{\omega N_1 (N_2^2 - N_1^2)}, \quad B_2 = \frac{\alpha(N_1^2 - \varepsilon_0)}{\omega N_2 (N_1^2 - N_2^2)}. \tag{56.75}$$

Таким образом, отношение амплитуд двух нормальных волн, образующих суперпозицию (56.74), при выполнении неравенства (56.73а) определяется выражением

$$\frac{B_1}{B_2} = -\frac{N_2(N_2^2-\varepsilon_0)}{N_1(N_1^2-\varepsilon_0)}. \qquad (56.76)$$

Оно очень велико, если $N_2 \gg N_1$. Например, при $|N_2| = 10|N_1| \gg \varepsilon_0$ отношение $|B_1/B_2| > 10^3$, т. е. нормальная волна с относительно большим комплексным показателем преломления практически не возникает в кристалле.

Исследуем условия обращения в нуль дискриминанта $-\Delta(\omega)$, уравнения (56.72), квадратного относительно N_2. Выделим действительную Δ_1 и мнимую Δ_2 части $\Delta \equiv \Delta_1 + i\Delta_2$. Тогда условие $\Delta(\omega) = 0$ сводится к двум уравнениям

$$\Delta_1(\omega) \equiv [\omega^2(1+\alpha\varepsilon_0) - \gamma^2 - \Omega_0^2]^2 - 4\omega^2\gamma^2 + 4\alpha\omega^2\varepsilon_0[\Omega_0^2 + \gamma^2 - \omega^2] = 0, \qquad (56.77)$$

$$\Delta_2(\omega) \equiv 4\omega\gamma[\omega^2(1-\alpha\varepsilon_0) - \gamma^2 - \Omega_0^2] = 0. \qquad (56.77а)$$

В общем случае эти уравнения несовместимы. Однако в связи с тем, что величина γ существенно зависит от частоты и температуры T, в некоторых кристаллах вблизи экситонных полос с положительной эффективной массой экситонов может реализоваться случай, когда $\Delta(\omega, T) = 0$. В самом деле, $\Delta = 0$ при частоте

$$\omega_0 = \sqrt{(1-\alpha\varepsilon_0)(\Omega_0^2 + \alpha f^2)}, \qquad (56.78)$$

если температура T кристалла такова (T_0), что

$$\gamma(\omega_0, T_0) = f\sqrt{\alpha} \equiv \gamma_0. \qquad (56.79)$$

Температуру T_0 и частоту ω_0 будем называть «*критическими*». При «критической» температуре и частоте обе нормальные волны в кристалле тождественно совпадают ($N_1 = N_2$; $B_1 = B_2$), т. е. имеют одинаковые амплитуды, показатели преломления и коэффициенты поглощения. Согласно (56.78) из-за малости α критическая частота превышает резонансную на очень малую величину. Например, в антрацене величина $(2\pi c)^{-1}(\omega_0 - \Omega_0)$ равна 10^{-3} *см*$^{-1}$, а в кристалле CdS около 1 *см*$^{-1}$. Критическое значение параметра затухания экситонов $\gamma_0/(2\pi c)$ равно в антрацене $\sim 0{,}4$ *см*$^{-1}$ и ~ 3 *см*$^{-1}$ в кристалле CdS.

Достижимы ли такие значения величины γ_0 в реальных кристаллах? В случае кристаллов CdS значение $(2\pi c)^{-1}\gamma_0 \approx 3$ *см*$^{-1}$, по-видимому, имеет место даже при не слишком низких температурах. Как показывают расчеты [318], в кристаллах антрацена при низких температурах значение $\gamma(\omega)$ очень мало

в окрестности резонансной частоты для экситонов с положительной эффективной массой. Если использовать наиболее вероятное значение величины экситон-фононного взаимодействия $g=0{,}01$ и другие параметры модельного кристалла антрацена, введенного в работе [318], то $T_0 \approx 15\,^\circ\mathrm{K}$. При этой температуре $\Delta(\omega, T_0)$ обращается в нуль в окрестности частоты, превышающей резонансную на 10^{-3} $см^{-1}$.

Введенные в работе [318] параметры кристалла антрацена весьма условны. Если параметр экситон-фононного взаимодействия g увеличивается, а частота ν наиболее эффективных фононов уменьшается, то критическая температура изменяется по закону

$$gf \approx 4\Omega_0 \sqrt{\alpha}\left(\exp\frac{\nu}{T_0}-1\right).$$

По-видимому, в очень чистых кристаллах антрацена в области первой экситонной полосы с положительной эффективной массой критическая температура T_0 превышает 15 °K. Примеси и дефекты кристалла значительно повышают величину $\gamma(\Omega_0, T)$, следовательно, уменьшают критическую температуру. В некоторых кристаллах величина $\gamma(\Omega_0, T)$ превышает $f\sqrt{\alpha}$ при любой температуре $T \geqslant 0$ и условие (56.79) не выполняется. В таких случаях понятие критической температуры теряет смысл.

Сравнительно больших значений $\gamma(\Omega_0, T)$ следует ожидать для экситонных состояний с отрицательной эффективной массой. В этих состояниях условие (56.79) либо не выполняется, либо выполняется при очень низких температурах.

Предположим, что условие (56.79) выполняется при критической температуре $T_0 \neq 0$. Рассмотрим более подробно систему нормальных волн при температуре кристалла выше и ниже критической. Это удобно сделать на примере модельного кристалла антрацена, для которого выполнены многочисленные расчеты формы экситонной зоны и роли экситон-фононного взаимодействия [276, 318]. Примем модель взаимодействия экситонов с фононами, использованную в работе [318]. Будем предполагать, что экситоны взаимодействуют с одной ветвью акустических и одной ветвью оптических фононов с константами взаимодействия $g_{ac}=g_{opt}=0{,}01$. Остальные параметры теории следующие:

$$\varepsilon_0=4,\ (2\pi c)^{-1}\Omega_{opt}=50\ см^{-1},\ (2\pi c)^{-1}\Omega_{ac}=30\ см^{-1}.$$

Указанные выше численные значения α и f также соответствуют работе [318]. На рис. 72 изображены функции $\gamma(\omega)$ для температур 10 и 20 °K, построенные по данным работы [318].

На рис. 73, *а* представлены результаты расчетов величин $N_1(\omega)$ и $N_2(\omega)$ по формуле (56.72) с использованием функции $\gamma(\omega)$ для температуры 20° K, превышающей «критическую темпе-

ратуру» $T_0 = 15°$ K модельного кристалла. Сплошными линиями представлены вещественные части n_1 и n_2 комплексных показателей $N_1(\omega)$ и $N_2(\omega)$, а штриховыми — мнимые части: $\varkappa_1$ и $\varkappa_2$. Масштаб по оси ординат логарифмический. Из рис. 73, *а* следует, что $|N_2| \gg |N_1|$, поэтому нормальная волна с комплексным показателем преломления N_2 возникает в кристалле с очень малой амплитудой, кроме того, у нее $\varkappa_2 \gg \varkappa_1$, следовательно, она очень быстро затухает. Распространяющийся в кристалле свет описывается практически одной нормальной волной с показателем преломления n_1 и коэффициентом поглощения $\varkappa_1$, которые мало отличаются от соответствующих значений, вычисленных в работе [318] без учета пространственной дисперсии.

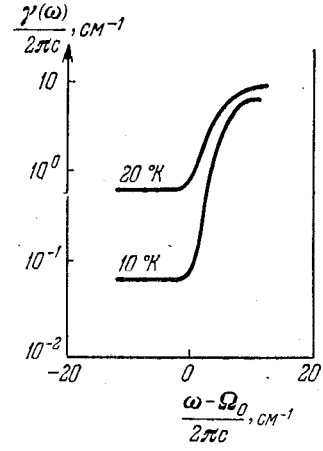


Рис. 72. Коэффициент затухания экситонов для двух температур.

При температуре, меньшей «критической», зависимость N_1 и N_2 от частоты изображена на рис. 73, *б*. Из рис. 73, *б* следует, что в области частот $\omega < \Omega_0$ выполняется

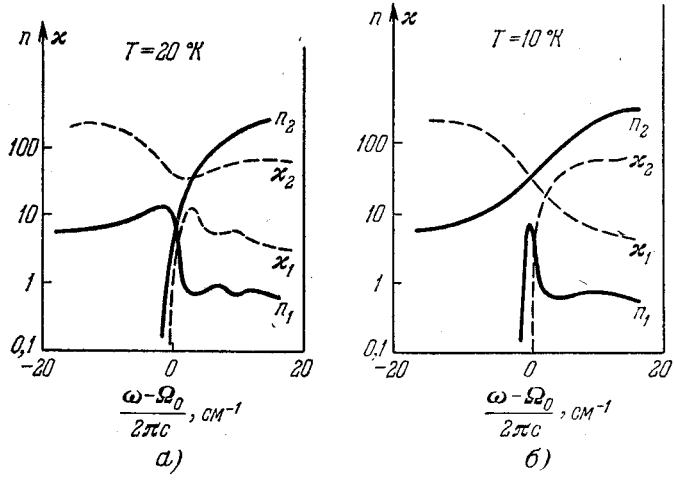


Рис. 73. Показатели преломления n_1 и n_2 и коэффициенты поглощения $\varkappa_1$ и $\varkappa_2$ двух нормальных волн, распространяющихся в кристалле, для разных температур.

неравенство $|N_2| < |N_1|$, поэтому в суперпозицию (56.74) вносит вклад только волна с показателем преломления $n_2 \neq 0$ и

коэффициентом поглощения $\varkappa_2 \approx 0$. В области частот $\omega > \Omega_0$ выполняется неравенство $|N_1| < |N_2|$, поэтому основной вклад в распространение света в кристалле вносит только первая волна с показателем преломления $n_1 < n_2$ и коэффициентом поглощения $\varkappa_1 \ll \varkappa_2$. Таким образом, дисперсионная кривая $n(\omega)$ при температуре ниже «критической» не является плавной функцией частоты. При увеличении частоты слева от Ω_0 показатель преломления увеличивается, а затем при переходе через некоторую область в окрестности Ω_0 происходит «перескок» от кривой $n_2(\omega)$ к кривой $n_1(\omega)$. В области «перескока» обе нормальные волны с показателями преломления $n_1(\omega)$ и $n_2(\omega)$ вносят сравнимый вклад в суперпозицию (56.74), если их коэффициенты поглощения $\varkappa_1$ и $\varkappa_2$ мало отличаются. Следовательно, в этой области частот показатель преломления кристалла не имеет определенного значения и выходящий из кристалла пучок света теряет когерентность (суперпозиция волн с неодинаковой разностью оптического хода). Потеря когерентности, по-видимому, особенно существенна при частотах и температурах кристалла, близких к «критическим», так как при приближении к критическим значениям ω_0 и T_0 вклад обеих волн в суперпозицию выравнивается. В самой критической точке (ω_0, T_0) обе нормальные волны тождественно совпадают. Практически этот случай трудно реализовать, так как всегда используется квазимонохроматический свет.

Качественное подтверждение этой теории было получено в работе Бродина, Давыдовой и Страшниковой [374], в которой исследовалось двупреломление в кристаллах CdS в области экситонной полосы $A_{n=1}$ в температурном интервале $4 - 80\,^\circ\mathrm{K}$. Было обнаружено, что в лепестковых монокристаллах толщиной 0,18 и 0,33 *мкм*, закрепленных бесконтактным способом, в двупреломлении в области температур $4{,}2 - 15\,^\circ\mathrm{K}$ проявляются обе нормальные волны. Показатель преломления одной из них при приближении слева к резонансной частоте достигает очень большого значения (~ 11). Справа от резонансной частоты проявляется вторая волна со своим значительно меньшим показателем преломления. При температуре, превышающей $50\,^\circ\mathrm{K}$, проявляется только одна волна и кривая дисперсии имеет такой же вид, как и при отсутствии дисперсии. Таким образом, было установлено, что критическая температура преобразования дисперсионных кривых в очень чистых кристаллах сернистого кадмия лежит в области $25 - 50\,^\circ\mathrm{K}$.

При температуре кристалла ниже критической в области экситонного поглощения одна из нормальных волн обладает значительно большим коэффициентом поглощения, чем вторая волна (слева от Ω_0 имеется неравенство $\varkappa_1 > \varkappa_2$, справа $\varkappa_1 < \varkappa_2$, см. рис. 73, *б*). Такая волна затухает быстрее. Поэтому по мере увеличения толщины кристалла интенсивность прошедшего света

вначале убывает не по экспоненциальному закону (обе волны вблизи резонанса при малых толщинах кристалла вносят вклад в суперпозицию), а затем закон убывания переходит в экспоненциальный с меньшим коэффициентом поглощения (см. выражение (56.45)). При этом выходящая из не очень тонкого кристалла волна будет когерентной.

Детальный расчет коэффициента отражения света, нормально падающего на поверхность толстого кристалла CdS, выполнен Пекаром и Страшниковой [375]. При расчете использовалось введенное Пекаром ранее [310] дополнительное граничное условие (см. (56.11)), определяющее отношение амплитуд двух нормальных волн. При расчете не учитывалась зависимость параметра релаксации экситонных состояний от частоты. Результаты расчета согласуются с измерениями Бродина, Давыдовой и Страшниковой [374].

56.7. Роль пространственной дисперсии при квадрупольном поглощении света. Выше рассматривалось распространение света в кристалле при значении частоты, соответствующей образованию дипольных экситонных состояний, при которых пространственная дисперсия обусловлена зависимостью частоты экситона от волнового вектора. Диэлектрическая проницаемость, обусловленная квадрупольными переходами (54.4), зависит от волнового вектора даже при локальных электронных возбуждениях с частотами, не зависящими от волнового вектора. Поэтому возбуждение квадрупольных экситонов требует специального рассмотрения [376].

Предположим для простоты, что плоскопараллельная пластинка кристалла вырезана так, что при волновом векторе, нормальном к поверхности кристалла, диэлектрическая проницаемость определяется выражением (54.4). Если частоту экситона записать в приближении эффективной массы ($m^* > 0$)

$$\Omega_k = \Omega_0 + \hbar k^2/(2m^*)$$

и ввести показатель преломления $N = ck/\omega$, то в области резонансной частоты можно заменить (54.4) приближенным выражением

$$\varepsilon_{xx}(\omega, N) = \varepsilon_0 - \frac{gN^2}{\omega - \Omega_0 + i\gamma(\omega) - (2cn_0)^{-1} v\omega N^2}, \qquad (56.80)$$

где $n_0 = \sqrt{\varepsilon_0}$, $v = n_0\hbar\omega/(m^*c)$ — скорость экситона с волновым вектором $n_0\omega/c$.

В соответствии с (56.7) векторный потенциал, создаваемый сторонними токами (56.6), имеет вид

$$A_x(z, t) = 2e^{-i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} dN \frac{j_0 e^{i\frac{\omega}{c}Nz} + j_d e^{i\frac{\omega}{c}N(d-z)}}{\omega[N^2 - \varepsilon_{xx}(\omega, N)]}, \quad 0 \leqslant z \leqslant d. \qquad (56.81)$$

Вычисление (56.81) методом теории вычетов сводится к исследованию полюсов и вычетов функции

$$G(\omega,\ N)=\{\omega[N^2-\varepsilon_{xx}(\omega,\ N)]\}^{-1}. \tag{56.82}$$

Рассмотрим вначале локальные квадрупольные возбуждения в кристалле ($m^*=\infty$, или $v=0$). В этом случае функцию (56.82) можно преобразовать к виду

$$G(\omega,\ N)=\frac{\xi(\omega)}{\omega\varepsilon_0}[N-\xi(\omega)]^{-1},\qquad v=0, \tag{56.83}$$

где величина

$$\xi(\omega)\equiv\xi_1(\omega)+i\xi_2(\omega)=\varepsilon_0-\frac{\varepsilon_0 g}{\omega-(\Omega_0-g)+i\gamma(\omega)} \tag{56.84}$$

играет роль эффективной диэлектрической проницаемости. Полагая

$$\varepsilon_0 g=\frac{\Omega_p^2}{2\Omega_0}F_{\text{eff}}, \tag{56.85}$$

мы придадим выражению (56.84) форму, совпадающую с диэлектрической проницаемостью дипольного перехода с эффективной силой осциллятора F_{eff} в кристалле с плазменной частотой Ω_p *).

Функция (56.83) имеет полюсы при значениях N, равных

$$N^0_{1,\,2}=\pm(n+i\varkappa)=\pm\sqrt{\xi(\omega)}, \tag{56.86}$$

где

$$n=\frac{1}{\sqrt{2}}(\sqrt{\xi_1^2+\xi_2^2}+\xi_1)^{1/2},\quad \varkappa=\frac{1}{\sqrt{2}}(\sqrt{\xi_1^2+\xi_2^2}-\xi_1)^{1/2}. \tag{56.87}$$

Используя эти значения, с помощью (56.81) находим векторный потенциал $A_x(z,\ t)$ и напряженности электрического и магнитного полей в кристалле

$$\begin{aligned}
&E_x(z,\ t)=e^{-i\omega t}\times\\
&\times\left\{E_0\exp\left[(-\varkappa+in)\frac{\omega}{c}z\right]+E_d\exp\left[(-\varkappa+in)\frac{\omega}{c}(d-z)\right]\right\},\\
&H_y(z,\ t)=(n+i\varkappa)\,e^{-i\omega t}\times\\
&\times\left\{E_0\exp\left[(-\varkappa+in)\frac{\omega z}{c}\right]-E_d\exp\left[(-\varkappa+in)(d-z)\,\omega/c\right]\right\}.
\end{aligned} \tag{56.88}$$

*) В кристалле Cu_2O в квадрупольной полосе поглощения ($A_{n=1}$) значение $F_{\text{eff}}=3\cdot10^{-10}$; $\varepsilon_0=7{,}5$; $\Omega_p=6{,}5\cdot10^{15}\ c^{-1}$ и $\Omega_0=3{,}1\cdot10^{15}\ c^{-1}$, поэтому

$$g=\frac{\Omega_p^2}{2\varepsilon_0\Omega_0}F_{\text{eff}}\approx5{,}6\cdot10^{5}\ c^{-1}.$$

Микроскопическая теория, базирующаяся на уравнениях (57.15), позволит определить пределы применимости указанных выше приближений. Чтобы описать процессы пространственного перемещения квазичастиц в кристалле, необходимо их состояния определять через волновые пакеты, в которых волновые векторы заданы с неопределенностью $\Delta\xi < 1/a$ вдоль направления движения (a — постоянная решетки).

Состояние, соответствующее волновому пакету с центром $\boldsymbol{k}$ и пространственным протяжением $\Delta z \approx 2\pi/\Delta\xi$ (ось z направлена вдоль $\boldsymbol{k}$), описывается матрицей плотности (57.6), в которой отличны от нуля только функции

$$w_l(\boldsymbol{k}+\xi_1,\ \boldsymbol{k}+\xi_2;\ t) \equiv w^l_{\xi_1\xi_2}(\boldsymbol{k};\ t) \tag{57.39}$$

с волновыми векторами ξ_1 и ξ_2, направленными вдоль $\boldsymbol{k}$ и удовлетворяющими условиям

$$|\xi_1|, \quad |\xi_2| \leqslant \Delta\xi, \quad \xi_1+\xi_2=0. \tag{57.40}$$

В соответствии с (57.40) имеют место тождества

$$\begin{gathered}\sum_{\xi_1,\ \xi_2}(\xi_1+\xi_2)\, w^l_{\xi_1\xi_2}\exp[i(\xi_1-\xi_2)\boldsymbol{r}] \equiv 0,\\ i\sum_{\xi_1,\ \xi_2}(\xi_1-\xi_2)\, w^l_{\xi_1\xi_2}\exp[i(\xi_1-\xi_2)\boldsymbol{r}] \equiv \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\sum_{\xi_1,\ \xi_2} w^l_{\xi_1\xi_2}\exp[i(\xi_1-\xi_2)\boldsymbol{r}].\end{gathered} \tag{57.41}$$

Для состояний, описываемых волновыми пакетами с центром $\boldsymbol{k}$, можно написать приближенные равенства

$$\mathscr{E}_{k+\xi} \approx \mathscr{E}_k + \xi v_k, \qquad \omega_{k+\xi} \approx \omega_k + \xi c_0, \tag{57.42}$$

где $v_k \equiv \partial\mathscr{E}_k/\partial\boldsymbol{k}$ — скорость экситонов, c_0 — скорость фотонов в кристалле.

Функции (57.39) удовлетворяют системе уравнений (57.15) при значениях (57.16). При учете (57.42) можно написать

$$\begin{gathered}\Omega_{21}(\pm) \approx (\xi_2-\xi_1)\, V_k(\pm), \qquad 2V_k(\pm) \equiv c_0 \pm v_k,\\ Q_{21} \approx \Delta_k + V_k(-)(\xi_1+\xi_2), \qquad \Delta_k \equiv \omega_k - \mathscr{E}_k.\end{gathered} \tag{57.43}$$

Подставив (57.43) в (57.15), умножим обе части каждого равенства на $(2\pi)^{-3}\exp\{i(\xi_1-\xi_2)\boldsymbol{r}\}$ и просуммируем их по значениям ξ_1 и ξ_2. Затем, принимая во внимание (57.41), получим систему

и

$$H_y(z,\ t)=e^{-i\omega t}\times$$
$$\times\left\{E_0\left[N_1e^{i\frac{\omega}{c}N_1z}+qN_2e^{i\frac{\omega}{c}N_2z}\right]-E_d\left[N_1e^{i\frac{\omega}{c}N_1(d-z)}+qN_2e^{i\frac{\omega}{c}N_2(d-z)}\right]\right\},\tag{56.93}$$

где

$$\frac{E_0}{j_0}=\frac{E_d}{j_d}=\frac{2\pi\left[N_1^2-2\zeta\left(\omega\right)-\varepsilon_0-2cn_0g/(v\omega)\right]}{cN_1\left(N_2^2-N_1^2\right)},$$
$$q\equiv\frac{N_1\left[\varepsilon_0+2\zeta\left(\omega\right)-2cn_0g/(v\omega)-N_2^2\right]}{N_2\left[N_1^2-\varepsilon_0-2\zeta\left(\omega\right)+2cn_0g/(v\omega)\right]}.\tag{56.94}$$

Следовательно, в полубесконечном кристалле поток электромагнитной энергии, усредненный по времени, принимает вид

$$S(z)=\frac{c\,|E_0|^2}{8\pi}\left\{n_1e^{-2\frac{\omega}{c}\varkappa_1z}+|q|^2n_2e^{-2\frac{\omega}{c}\varkappa_2z}+\right.$$
$$\left.+|q|\,|N_1+N_2^*|\,e^{-\frac{\omega}{c}(\varkappa_1+\varkappa_2)z}\cos\left[\frac{\omega}{c}(n_1-n_2)\,z+\beta\right]\right\},\tag{56.95}$$

где

$$|q|e^{i\beta}=\frac{q^*\left(N_1+N_2^*\right)}{|N_1+N_2^*|}.$$

Плотность потока энергии $S(z)$ является убывающей осциллирующей функцией с пространственным периодом

$$\Lambda\left(\omega\right)=\frac{2\pi c}{\omega\,|n_1-n_2|}.$$

Эти осцилляции могут проявиться в области резонансной частоты

$$\Omega_r=\Omega_0+v_0\Omega_rn_0/(2c)-g\tag{56.96}$$

при выполнении неравенства

$$c\gamma_0^2\ll 2n_0v_0g\Omega_r,\quad \gamma_0\equiv\gamma\left(\Omega_r\right).\tag{56.97}$$

В этом случае из (56.92) следует

$$N_{1,2}^2\left(\Omega_r\right)\equiv\left(n_{1,2}+i\varkappa_{1,2}\right)^2=\varepsilon_0\pm\sqrt{\frac{2\varepsilon_0cn_0g}{v_0\Omega_r}}+i\,\frac{cn_0\gamma_0}{v_0\Omega_r}.\tag{56.98}$$

Обычно при квадрупольных переходах эффективная сила осциллятора (см. (56.85)) мала ($\approx 3\cdot10^{-10}$) *), поэтому выполняется

*) Например, в кристалле Cu_2O согласно [377] $F_{\text{eff}}\leqslant 10^{-9}$.

неравенство

$$\sqrt{2cn_0g} \ll n_0\sqrt{v_0\Omega_r}.$$

В этих случаях

$$n_{1,2} = n_0 \pm \sqrt{\frac{cn_0g}{2v_0\Omega_r}}, \quad \varkappa_{1,2} = \frac{c\gamma_0}{2v_0\Omega_r}.$$

Подставив эти значения в (56.95), находим

$$S(z) = \frac{cn_0 |E_0|^2}{8\pi} e^{-\frac{\gamma_0 z}{v_0}} \left[1 + q^2 + 2q\cos\left(\sqrt{\frac{2n_0g\Omega_r}{v_0c}}\, z\right)\right], \quad (56.99)$$

где

$$q = 1 - 2\sqrt{\frac{2cg}{n_0v_0\Omega_r}} \approx 1.$$

При большом затухании, когда выполняется неравенство

$$c\gamma_0^2 \gg 2n_0v_0g\Omega_r, \quad (5.100)$$

из (56.92) получаем

$$N_1 = n_0 + in_0g/(2\gamma_0), \quad N_2 = \varepsilon_0 + i2cn_0\gamma_0/(v_0\Omega_r).$$

В этом случае из (56.94) следует $|q| \approx g/\gamma_0 \ll 1$ и осцилляции в (56.95) не имеют практического значения. Осцилляции также отсутствуют вдали от резонанса, когда выполняется неравенство

$$|\zeta(\omega)|^2 \gg 2\varepsilon_0n_0cg/v_0\omega. \quad (56.101)$$

В этом случае

$$N_1^2(\omega) = \varepsilon_0 - \frac{g\varepsilon_0}{\omega - \Omega_\omega + g + i\gamma(\omega)}, \quad N_2^2(\omega) \approx \varepsilon_0 + 2\zeta(\omega),$$

поэтому

$$|q| \approx \frac{cn_0g}{v\omega|\zeta(\omega)|} \ll 1.$$

Используя выражения (56.93) напряженностей электрического и магнитного полей внутри кристалла и обычные граничные условия на поверхностях кристалла ($z=0$ и $z=d$) для тангенциальных составляющих полей падающей $E_x^{(i)} = H_y^{(i)}$, отраженной $E_x^{(r)} = -H_y^{(r)}$ и проходящей $E_x^{(t)} = H_y^{(t)}$ волн, можно вычислить коэффициент отражения $R(\omega)$ и коэффициент прохождения $T(\omega)$.

Таким образом, в области резонанса при выполнении неравенства (56.97)

$$T(\Omega_r) = \frac{4\varepsilon_0(n_0+1)^4 e^{-\frac{\gamma_0 d}{v_0}} \left[1 + q^2 + 2q\cos\left(d\sqrt{\frac{2n_0g\Omega_r}{v_0c}}\right)\right]}{1 + R_0e^{-\gamma_0 d/v_0}\left[R_0e^{-\gamma_0 d/v_0} - 2\cos(2\Omega_r n_0 d/c)\right]}, \quad (56.102)$$

$$R_0 \equiv \left(\frac{n_0-1}{n_0+1}\right)^2.$$

Затухающие с множителем $\exp(-\gamma_0 d/v_0)$ периодические осцилляции с пространственным периодом

$$\Lambda_g = \frac{2\pi c}{\Omega_r |n_1 - n_2|} = 2\pi \sqrt{\frac{cv_0}{2n_0 g \Omega_r}} \qquad (56.103)$$

обусловлены пространственной дисперсией при экситонных возбуждениях. Более быстро убывающие $\left(\exp\left(-\frac{2\gamma_0 d}{v_0}\right)\right)$ осцилляции с меньшим пространственным периодом $\Lambda = \pi c/n_0\Omega_r$ обусловлены интерференцией при многократном прохождении пластинки светом.

В работе Горбаня и Тимофеева [378] наблюдалась осциллирующая зависимость от толщины коэффициента поглощения в кристалле Cu_2O в области квадрупольного экситонного поглощения ($n=1$) при $\lambda = 6125$ Å. Период осцилляций $2\pi c(\Omega_r |n_1 - n_2|)^{-1}$ соответствовал значению $|n_1 - n_2| \approx 10^{-3}$.

Согласно данным работы Гросса и Каплянского [377] эффективная сила осциллятора в квадрупольном переходе $\lambda = 6125$ Å в кристалле Cu_2O равна $3 \cdot 10^{-10}$. Полагая $v_0 \approx 10^6$ *см/с* и используя (56.85) и (56.103), находим теоретическое значение

$$|n_1 - n_2| = \sqrt{\frac{2cn_0 g}{v_0 \Omega_r}} \approx 4{,}7 \cdot 10^{-3}.$$

Из оценки коэффициента поглощения можно сделать вывод, что $\hbar\gamma_0 \approx 3 \cdot 10^{-9}$ *эв*. Такое значение параметра γ_0 удовлетворяет неравенству (56.97). Малое значение γ_0 при $\omega = \Omega_r$ и низких температурах обусловлено тем, что резонансная частота Ω_r находится ниже частоты Ω_0, соответствующей дну экситонной зоны ($\Omega_r = \Omega_0 - g$).

§ 57*. Квантовостатистическая теория распространения света в кристаллах

В предыдущих параграфах этой главы исследовалось прохождение света через кристалл на основе феноменологических уравнений Максвелла. При этом оптические свойства кристалла характеризовались диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\omega, \boldsymbol{k})$, определяющей линейный отклик кристалла на внешнее длинноволновое электромагнитное поле частоты ω и волнового вектора $\boldsymbol{k}$.

В этом параграфе будет развита микроскопическая теория распространения света в кристалле, основанная на квантовом описании системы взаимодействующих фотонов, экситонов и фононов.

Истинное поглощение света в идеальном кристалле обусловлено переходом энергии фотонов в энергию колебаний решетки — фононов. Вследствие громадного числа степеней свободы с квази-

непрерывными частотами колебаний решетки и быстрого (10^{-12} — 10^{-13} *с*) установления теплового равновесия между фононами последние образуют диссипативную подсистему.

Будем рассматривать непосредственно не взаимодействующие с фононами фотоны с частотами, попадающими в область экситонного поглощения. В этом случае поглощение света происходит через промежуточную стадию образования экситонов, которые непосредственно взаимодействуют с диссипативной подсистемой.

Поведение системы частиц, взаимодействующих с диссипативной подсистемой, необходимо описывать квантовостатистическими методами. Будем пользоваться методом матрицы плотности (статистического оператора, см. гл. XIII в [5]). С помощью метода матрицы плотности исследуем вначале временное затухание пространственно-однородного электромагнитного поля в кристалле, а затем выясним особенности прохождения через кристалл света фиксированной частоты. Исследование второго вопроса будет проведено в представлении волновых пакетов, которое позволит проследить за пространственным перемещением фотонов и экситонов. При изложении будем следовать работе Серикова и автора [379].

Далее, для простоты записи в этом параграфе используется система единиц, в которой энергия имеет размерность частоты, т. е $\hbar = 1$. Рассмотрим оптически изотропный кристалл с одной квазинепрерывной полосой дипольных экситонных состояний, характеризуемых гамильтонианом

$$H_{\text{ex}} = \sum_{\boldsymbol{k}}{}' \mathscr{E}_{\boldsymbol{k}} A_{\boldsymbol{k}}^{+} A_{\boldsymbol{k}}, \tag{57.1}$$

где $A_{\boldsymbol{k}}^{+}$ и $A_{\boldsymbol{k}}$ — операторы рождения и уничтожения экситонов в состояниях с волновым вектором $\boldsymbol{k}$ и энергией $\mathscr{E}_{\boldsymbol{k}}$. Сумма $\sum_{\boldsymbol{k}}{}'$ здесь и ниже выполняется по всем $N-3$ значениям волнового вектора в первой зоне Бриллюэна, за исключением значения $\boldsymbol{k} = 0$. Энергия основного состояния с $\boldsymbol{k} = 0$ принимается за начало отсчета энергий, т. е. $\mathscr{E}_0 = 0$.

Мы не будем интересоваться взаимодействием между экситонами, поэтому можно считать, что операторы $A_{\boldsymbol{k}}$, $A_{\boldsymbol{k}}^{+}$ определены только на пространстве ортонормированных функций

$$A_{\boldsymbol{k}}^{+} | 0\rangle, \qquad \langle 0 | A_{\boldsymbol{k}} A_{\boldsymbol{k}'}^{+} | 0\rangle = \delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'},$$

которые изображают одноэкситонные состояния при $\boldsymbol{k} \neq 0$ и состояние без экситонов при $\boldsymbol{k} = 0$.

Поле поперечных фотонов описывается гамильтонианом

$$H_{\text{ph}} = \sum_{\boldsymbol{k}}{}' \omega_{\boldsymbol{k}} a_{\boldsymbol{k}}^{+} a_{\boldsymbol{k}}, \tag{57.2}$$

где $\omega_k = c|\boldsymbol{k}|/\sqrt{\varepsilon_0}$; c — скорость света в вакууме; ε_0 — диэлектрическая проницаемость, обусловленная электронными состояниями, не учитываемыми в (57.1); a_k^+ и a_k — операторы рождения и уничтожения фотонов в состояниях с волновым вектором $\boldsymbol{k}$ и энергией ω_k. Они также определены только на пространстве ортонормированных функций

$$a_k^+|0\rangle, \qquad \langle 0|a_k a_{k_1}^+|0\rangle = \delta_{kk_1},$$

которые изображают однофотонные состояния при $\boldsymbol{k} \neq 0$ и состояние без фотонов при $\boldsymbol{k} = 0$.

Операторы A_k и a_k коммутируют между собой и действуют на функции от чисел, соответственно, экситонов и фотонов. Поэтому вакуумные состояния у них разные. Для избежания усложнения записи эти состояния изображаются одним символом.

Будем предполагать, что оператор (57.2) включает только фотоны, у которых вектор напряженности электрического поля параллелен дипольному электрическому моменту квантового перехода в экситонное состояние. Гамильтониан экситон-фотонного взаимодействия в этом случае имеет вид [291]

$$H_{\text{int}} = (2n_0)^{-1} \sum_k{}' f_k (a_k^+ A_k + a_k A_k^+), \tag{57.3}$$

где $n_0 = \sqrt{\varepsilon_0}$, $f_k = \Omega_p \sqrt{F \mathscr{E}_k/\omega_k}$ — функция, характеризующая интенсивность экситон-фотонного взаимодействия (в резонансе ($\omega_k = \mathscr{E}_k$) значение f_0^s определяется выражением (54.3)); F — сила осциллятора квантового перехода из основного в экситонное состояние; $\Omega_p^2 = 4\pi e^2/(mv)$ — квадрат плазменной частоты; v — объем элементарной ячейки кристалла. Полагая, например, $v \approx 10^{-21}$ *см*^{3}, получим $\Omega_p \approx 3 \cdot 10^{15}$ c^{-1}.

Систему взаимодействующих экситонов и фотонов с гамильтонианом

$$H_a = H_{\text{ex}} + H_{\text{ph}} + H_{\text{int}} \tag{57.4}$$

будем называть *динамической системой*. Взаимодействие экситонов динамической системы с фононами колебаний решетки приведет к частичному или полному переходу энергии возбуждения в тепло. Систему фононов, находящуюся в тепловом равновесии при температуре T, будем называть *термостатом*. Взаимодействие с термостатом приведет к диссипативным процессам, в результате которых экситонные состояния $A_k^+|0\rangle$ ($\boldsymbol{k} \neq 0$) будут квазистационарными, т. е. будут характеризоваться временами жизни $1/\gamma_k$. Динамическая система, взаимодействующая с термостатом, становится открытой. Ее состояние описывается матрицей плотности, содержащей операторы динамической системы и феноменологические параметры $\gamma(\boldsymbol{k})$, зависящие от температуры и характеризу-

ющие диссипативные процессы. Эта матрица плотности $\rho(t)$ при $T=0$ должна удовлетворять уравнению ([5], гл. XIII)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = i[\rho,\ H_a]_- - \sum_k{}' \gamma(k)\{[A_k^\dagger A_k,\ \rho]_+ - 2A_k \rho A_k^\dagger\}, \qquad (57.5)$$

при этом

$$[a,\ b]_\pm \equiv ab \pm ba.$$

Решение уравнения (57.5) можно искать в виде

$$\rho(t) = w_0^{(t)} M_0 + \sum_{l=1}^{4} \sum_{k_1}{}' \sum_{k_2}{}' w_l(k_1,\ k_2;\ t)\, M_l(k_1,\ k_2), \qquad (57.6)$$

где

$$\sqrt{2} M_0 \equiv A_0^\dagger A_0 + a_0^\dagger a_0, \qquad (57.7а)$$

$$\sqrt{2} M_1(k_1,\ k_2) \equiv A_{k_1} A_{k_2}^\dagger + a_{k_1} a_{k_2}^\dagger, \qquad (57.7б)$$

$$\sqrt{2} M_2(k_1,\ k_2) \equiv A_{k_1} A_{k_2}^\dagger - a_{k_1} a_{k_2}^\dagger, \qquad (57.7в)$$

$$\sqrt{2} M_3(k_1,\ k_2) \equiv A_{k_1}^\dagger a_{k_2} + A_{k_2} a_{k_1}^\dagger, \qquad (57.7г)$$

$$\sqrt{2} M_4(k_1,\ k_2) \equiv i(A_{k_1}^\dagger a_{k_2} - A_{k_2} a_{k_1}^\dagger). \qquad (57.7д)$$

Операторы M_l $(l=0,\ 1\ldots,\ 4)$ удовлетворяют соотношениям

$$\mathrm{Sp}\{M_l(k_1,\ k_2)\, M_{l'}^\dagger(k_1',\ k_2')\} = \delta_{l,l'}\delta_{k_1,k_1'}\delta_{k_2,k_2'}. \qquad (57.8)$$

С помощью (57.8) из (57.6) находим

$$w_l(k_1,\ k_2;\ t) = \mathrm{Sp}\{\rho(t)\, M_l^\dagger(k_1,\ k_2)\}, \qquad (57.9)$$

$$\mathrm{Sp}\,\rho(t) = w_0(t) + \sum_k{}' [w_{\mathrm{ex}}(k,\ k;\ t) + w_{\mathrm{ph}}(k,\ k;\ t)] = 1, \qquad (57.10)$$

где

$$\begin{aligned} \sqrt{2}\, w_{\mathrm{ex}}(k_1,\ k_2;\ t) &= w_1(k_1,\ k_2;\ t) + w_2(k_1,\ k_2;\ t), \\ \sqrt{2}\, w_{\mathrm{ph}}(k_1,\ k_2;\ t) &= w_1(k_1,\ k_2;\ t) - w_2(k_1,\ k_2;\ t). \end{aligned} \qquad (57.11)$$

При учете (57.7б), (57.7в), (57.9) и (57.10) мы видим, что функции

$$w_{\mathrm{ex}}(k,\ k;\ t) \geqslant 0 \quad \text{и} \quad w_{\mathrm{ph}}(k,\ k;\ t) \geqslant 0$$

следует рассматривать, соответственно, как вероятности найти в динамической системе экситон либо фотон в состоянии с волновым вектором k в момент времени t; $w_0(t) \geqslant 0$ — вероятность того, что в динамической системе нет ни фотонов, ни экситонов.

Подставив (57.6) в (57.5) и используя (57.8), получим систему уравнений для функций $w_0(t)$:

$$\frac{\partial w_0(t)}{\partial t} = 2 \sum_k{}' \gamma(k)\, w_{\mathrm{ex}}(k,\ k;\ t) \qquad (57.12)$$

и функций $w_l(\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2; t)$ для каждой пары значений $\boldsymbol{k}_1$, $\boldsymbol{k}_2$. Рассмотрим далее только случай, когда $\boldsymbol{k}_1$ и $\boldsymbol{k}_2$ можно представить в виде

$$\boldsymbol{k}_1 = \boldsymbol{k} + \xi_1, \quad \boldsymbol{k}_2 = \boldsymbol{k} + \xi_2, \tag{57.13}$$

где ξ_1 и ξ_2 удовлетворяют соотношениям

$$\xi_1 + \xi_2 = 0, \quad |\xi_1|, |\xi_2| \leqslant \Delta\xi \ll |\boldsymbol{k}|. \tag{57.13а}$$

В этом случае уравнения для

$$w_l \equiv w_l(\boldsymbol{k} + \xi_1, \boldsymbol{k} + \xi_2; t), \quad l = 1, 2, 3, 4,$$

при использовании приближенных значений

$$f_{\boldsymbol{k}_1} \approx f_{\boldsymbol{k}_2} \approx f_{\boldsymbol{k}}, \quad \gamma(\boldsymbol{k}) \approx \gamma(\boldsymbol{k}_1) \approx \gamma(\boldsymbol{k}_2) \tag{57.14}$$

имеют вид

$$\begin{aligned} Lw_1 &= [-\gamma(\boldsymbol{k}) + i\Omega_{21}(-)]\, w_2, \\ Lw_2 &= [-\gamma(\boldsymbol{k}) + i\Omega_{21}(-)]\, w_1 + \frac{1}{n_0} f(\boldsymbol{k})\, w_4, \\ Lw_3 &= Q_{21} w_4, \\ Lw_4 &= -Q_{21} w_3 - \frac{1}{n_0} f(\boldsymbol{k})\, w_2, \end{aligned} \tag{57.15}$$

где

$$\begin{aligned} L &\equiv \frac{\partial}{\partial t} + \gamma(\boldsymbol{k}) - i\Omega_{21}(+), \\ 2\Omega_{21}(\pm) &\equiv \mathscr{E}_{\boldsymbol{k}_2} - \mathscr{E}_{\boldsymbol{k}_1} \pm (\omega_{\boldsymbol{k}_2} - \omega_{\boldsymbol{k}_1}), \\ 2Q_{21} &\equiv \omega_{\boldsymbol{k}_1} + \omega_{\boldsymbol{k}_2} - (\mathscr{E}_{\boldsymbol{k}_1} + \mathscr{E}_{\boldsymbol{k}_2}). \end{aligned} \tag{57.16}$$

Решим эту систему уравнений в следующих разделах этого параграфа для двух предельных случаев: а) в начальный момент экситонов нет и электромагнитное поле равномерно распределено по объему кристалла и исследуется его дальнейшее временное изменение; б) исследуется распространение света внутри кристалла при его нормальном падении на поверхность кристалла.

57.1. Временное затухание в кристалле пространственно-однородного электромагнитного поля. Предположим, что кристалл большого объема U окружен зеркальными стенками, или на границах кристалла для поля и экситонов введены одинаковые циклические граничные условия. В этом случае достаточно рассмотреть состояния с определенным значением волнового вектора $\boldsymbol{k}_1 = \boldsymbol{k}_2 = \boldsymbol{k}$.

Пусть в начальный момент времени $t = 0$ в кристалле был один фотон. Тогда функции $w_l(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}; t) \equiv w_l(t)$ имеют значения

$$w_{\text{ph}}(0) = 1, \quad w_{\text{ex}}(0) = w_3(0) = w_4(0) = 0. \tag{57.17}$$

В этом случае $w_1(0) = -w_2(0) = 1/\sqrt{2}$ и уравнения (57.15) принимают вид

$$\begin{aligned} &L_t w_1(t) + \gamma w_2(t) = 0, \quad L_t w_2(t) + \gamma w_1(t) - \frac{1}{n_0} f w_4(t) = 0, \\ &L_t w_3(t) - \Delta w_4(t) = 0, \quad L_t w_4(t) + \Delta w_3(t) + \frac{1}{n_0} f w_2(t) = 0. \end{aligned} \tag{57.18}$$

где

$$\gamma \equiv \gamma(k), \quad f \equiv f_k, \quad L_t \equiv \gamma + \frac{\partial}{\partial t}, \quad \Delta \equiv \omega_k - \mathscr{E}_k. \tag{57.18а}$$

Функции

$$n_{\text{ex}}(t) = \frac{1}{U\sqrt{2}}[w_1(t) + w_2(t)], \quad n_{\text{ph}}(t) = \frac{1}{U\sqrt{2}}[w_1(t) - w_2(t)] \tag{57.19}$$

определяют плотности электронов и фотонов в кристалле в момент времени t.

Система уравнений (57.18) с начальными условиями (57.17) решается с помощью преобразования Лапласа по временной переменной. Вводя лапласовский образ

$$\mathscr{L}\{w_l(t)\} \equiv W_l(p) = \int_0^\infty e^{-pt} w_l(t)\, dt \tag{57.20}$$

и учитывая равенство

$$\mathscr{L}\left\{\frac{dw_l(t)}{dt}\right\} = p\mathscr{L}\{w_l(t)\} - w_l(0),$$

преобразуем при учете начальных условий (57.17) уравнения (57.18) в систему уравнений

$$\begin{aligned} &(p+\gamma) W_1(p) + \gamma W_2(p) = 1/\sqrt{2}, \\ &(p+\gamma) W_2(p) + \gamma W_1(p) - f W_4 = -1/\sqrt{2}, \\ &(p+\gamma) W_3(p) - \Delta W_4(p) = 0, \\ &(p+\gamma) W_4(p) + \Delta W_4(p) + f W_2(p) = 0. \end{aligned}$$

Решив эту систему, находим

$$\begin{aligned} W_{\text{ex}}(k, p) &= \frac{W_1 + W_2}{\sqrt{2}} = \frac{(p+\gamma)^2}{2S^2}\{[(p+\gamma)^2 + D^2(+)]^{-1} - [(p+\gamma)^2 + D(-)]^{-1}\}, \\ W_{\text{ph}}(k, p) &= \frac{W_1 - W_2}{\sqrt{2}} = \frac{(p+\gamma)A(+) + B(+)}{(p+\gamma)^2 - D^2(+)} + \frac{(p+\gamma)A(-) + B(-)}{(p+\gamma)^2 + D^2(-)}, \\ W_3(k, p) &= \frac{\Delta\sqrt{2}(p+2\gamma)}{f(p+\gamma)} W_{\text{ex}}, \quad W_4 = \frac{(p+2\gamma)\sqrt{2}}{f} W_{\text{ex}}, \end{aligned} \tag{57.21}$$

где

$$A(\pm) \equiv \frac{1}{2}\left(1 \pm \frac{\gamma^2+\Delta^2}{S^2}\right),$$
$$B(\pm) \equiv \frac{\gamma}{2}\left(1 \pm \frac{\gamma^2+\Delta^2-f^2/\varepsilon_0}{S^2}\right), \qquad (57.21a)$$
$$D(\pm) \equiv \frac{1}{2}\sqrt{S^2 \pm (\gamma^2-\Delta^2-f^2/\varepsilon_0)},$$
$$S^2 \equiv \sqrt{(\gamma^2-\Delta^2-f^2/(\varepsilon_0)^2+4\gamma^2\Delta^2}.$$

Обращая преобразование (57.20), получаем искомые значения

$$w_{\text{ex}}(\boldsymbol{k},\ t) = \frac{f^2 e^{\gamma t}}{2S^2}\{\text{ch}[tD(+)] - \cos[tD(-)]\},$$
$$w_{\text{ph}}(\boldsymbol{k},\ t) = e^{-\gamma t}\{A(+)\,\text{ch}[tD(+)] + A(-)\cos[tD(-)] + \qquad (57.22)$$
$$+ \frac{B(+)}{D(+)}\,\text{sh}[tD(+)] + \frac{B(-)}{D(-)}\sin[tD(-)]\}.$$

Функции (57.22) имеют более простой вид в области резонансного значения $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}_0$, при котором $\Delta_{k_0} = 0$. В этом случае

$$w_{\text{ex}}(\boldsymbol{k}_0,\ t) = \varepsilon_0^{-1} f_0^2 \Phi_2^2(a,\ t/2)\exp(-\gamma_0 t),$$
$$w_{\text{ph}}(\boldsymbol{k}_0,\ t) = [\Phi_1(a,\ t/2) + \gamma_0 \Phi_2(a,\ t/2)]^2 \exp(-\gamma_0 t), \qquad (57.23)$$
$$w_3(\boldsymbol{k}_0,\ t) = 0, \quad w_4(\boldsymbol{k}_0,\ t) = (2\varepsilon_0)^{-1/2} f_0 \Phi_2(a,\ t)\exp(-\gamma_0 t),$$

где

$$a \equiv \gamma_0^2 - \varepsilon_0^{-1} f_0^2, \qquad (57.24)$$

функции $\Phi_1(a,\ x)$ и $\Phi_2(a,\ x)$ определены в табл. 19. Из выражений (57.23) следует, что закон убывания плотности фотонов,

Таблица 19

Значения функций $\Phi_l(a,\ x)$

	$a>0$	$a<0$
$\Phi_1(a,\ x)$	$\text{ch}(x\sqrt{a})$	$\cos(x\sqrt{\lvert a\rvert})$
$\Phi_2(a,\ x)$	$\dfrac{\text{sh}(x\sqrt{a})}{\sqrt{a}}$	$\dfrac{\sin(x\sqrt{\lvert a\rvert})}{\sqrt{\lvert a\rvert}}$

пропорциональной w_{ph}, с течением времени в общем случае не описывается простой экспоненциальной функцией. Эти выражения принимают особенно простой вид при отсутствии релаксации ($\gamma_0 = 0$). В этом случае вероятности обнаружения системы в фотонном и экситонном состояниях осциллируют с периодом $\tau = n_0\pi/f_0$ и определяются формулами

$$w_{\text{ph}}(\boldsymbol{k}_0,\ t) = \cos^2\frac{f_0 t}{2n_0}, \quad w_{\text{ex}}(\boldsymbol{k}_0,\ t) = \sin^2\frac{f_0 t}{2n_0}. \qquad (57.25)$$

Две другие функции при этом равны

$$w_3(\boldsymbol{k}_0,\ t)=0,\qquad w_4(\boldsymbol{k}_0,\ t)=\frac{1}{\sqrt{2}}\sin(f_0 t). \tag{57.26}$$

Функция $w_4(\boldsymbol{k}_0,\ t)$ пропорциональна скорости передачи возбуждения от фотона к экситону.

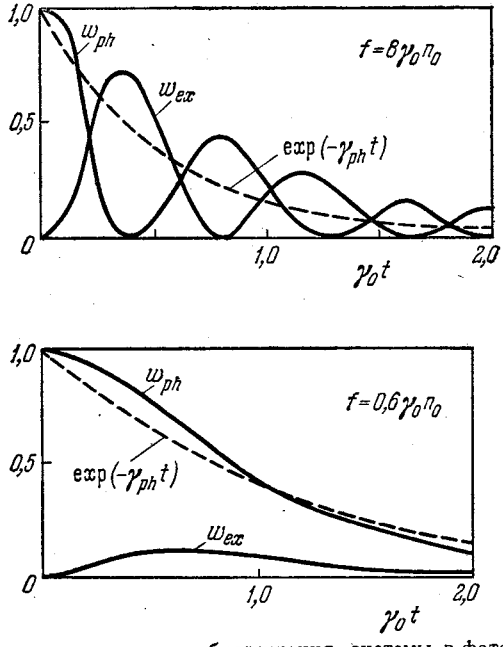


Рис. 74. Изменение вероятности обнаружения системы в фотонном и экситонном состояниях для слабой и сильной связи фотонов и экситонов.
Пунктирные линии изображают эффективное экспоненциальное убывание плотности фотонов.

Из табл. 19 следует, что характер решений (57.23) зависит от знака $a\equiv\gamma_0^2-f_0^2/\varepsilon_0$. Следует различать два предельных случая.

А. Выполняется неравенство

$$f_0^2\gg\varepsilon_0\gamma_0^2. \tag{57.27}$$

Это неравенство будем называть *условием сильной связи фотонов и экситонов* в пространственно-однородной задаче. В этом случае

$$\begin{aligned} w_{\rm ph}(\boldsymbol{k}_0,\ t)&=\left[\cos\frac{\omega_0 t}{2}+\frac{\gamma_0}{\omega_0}\sin\frac{\omega_0 t}{2}\right]^2\exp(-\gamma_0 t),\\ w_{\rm ex}(\boldsymbol{k}_0,\ t)&=(\omega_0^2\varepsilon_0)^{-1}f_0^2 e^{-\gamma_0 t}\sin^2(\omega_0 t),\\ w_3=0,\qquad w_4(\boldsymbol{k}_0,\ t)&=\left(n_0\omega_0\sqrt{2}\right)^{-1}e^{-\gamma_0 t}\sin(\omega_0 t), \end{aligned} \tag{57.28}$$

где

$$\omega_0\equiv\sqrt{f_0^2/\varepsilon_0-\gamma_0^2}\approx f_0/n_0. \tag{57.29}$$

Графики функций w_{ph} и w_{ex} изображены сплошными линиями на рис. 74 для случая $f_0 = 8\gamma_0 n_0$.

Б. Выполняется неравенство

$$f_0^2 \ll \varepsilon_0 \gamma_0^2, \tag{57.30}$$

которое мы назовем *условием слабой связи экситонов с фотонами* в пространственно-однородной задаче. В этом случае $\sqrt{a} \approx \gamma - f_0^2/2\gamma$ и можно использовать приближенные выражения

$$w_{\text{ph}}(\boldsymbol{k}_0,\ t) \approx e^{-\gamma_0 t}\left[\operatorname{ch}\left(\frac{t}{2}\sqrt{a}\right) + \operatorname{sh}\left(\frac{t}{2}\sqrt{a}\right)\right]^2 \approx$$
$$\approx \exp\left(-f_0^2 t/2\varepsilon_0\gamma_0\right),$$
$$w_{\text{ex}}(\boldsymbol{k}_0,\ t) \approx \frac{f_0^2}{4\varepsilon_0\gamma_0}\left[e^{\frac{-f_0 t}{2\varepsilon_0\gamma_0}} - 2e^{-\gamma_0 t} + \exp\left(-2\gamma_0 t + \frac{f_0^2 t}{2\varepsilon_0\gamma_0}\right)\right], \tag{57.31}$$
$$w_4(\boldsymbol{k}_0,\ t) = \frac{f_0^2}{2\sqrt{2}\,\varepsilon_0\gamma_0}\left[e^{\frac{-f_0^2 t}{2\varepsilon_0\gamma_0}} - e^{-2\gamma_0 t}\right].$$

Графики функций w_{ph} и w_{ex} изображены сплошными линиями на рис. 74 для случая $f_0 = 0{,}6\gamma_0 n_0$.

При отсутствии резонанса ($\boldsymbol{k} \neq \boldsymbol{k}_0$, $\Delta_{\boldsymbol{k}} \neq 0$) в общем случае изменения с течением времени функций $w_{\text{ph}}(\boldsymbol{k}, t)$ и $w_{\text{ex}}(\boldsymbol{k}, t)$ определяются очень сложными выражениями (57.22). Однако иногда удобно ввести усредненную характеристику временного изменения вероятности $w_{\text{ph}}(\boldsymbol{k}, t)$ пребывания системы в фотонном состоянии с волновым вектором $\boldsymbol{k}$, заменив функцию $w_{\text{ph}}(\boldsymbol{k}, t)$ экспоненциальной функцией $\exp(-\gamma_{\text{eff}}(\boldsymbol{k})\, t)$ и выбрав γ_{eff} так, чтобы выполнялось интегральное соотношение

$$\int_0^\infty w_{\text{ph}}(\boldsymbol{k},\ t)\, dt = \int_0^\infty e^{-\gamma_{\text{eff}} t}\, dt.$$

Из этого равенства следует, что эффективный параметр γ_{eff}, характеризующий эффективное экспоненциальное временное убывание фотонов, должен определяться выражением

$$\gamma_{\text{eff}}(\boldsymbol{k}) = \left(\int_0^\infty w_{\text{ph}}(t)\, dt\right)^{-1}. \tag{57.32}$$

Сравнивая (57.32) с (57.20), мы убедимся, что $\gamma_{\text{eff}}(\boldsymbol{k})$ выражается непосредственно через лапласовское изображение $W_{\text{ph}}(\boldsymbol{k}, p)$ при $p \to 0$. Таким образом, находим

$$\gamma_{\text{eff}}(\boldsymbol{k}) = \left(\lim_{p\to 0} W_{\text{ph}}(\boldsymbol{k},\ p)\right)^{-1} = \frac{\gamma_{\boldsymbol{k}} f_{\boldsymbol{k}}^2/2\varepsilon_0}{\gamma_{\boldsymbol{k}}^2 + \Delta_{\boldsymbol{k}}^2 + f_{\boldsymbol{k}}^2/4\varepsilon_0}. \tag{57.33}$$

Если энергии фотонов и экситонов зависят от абсолютных значений $\boldsymbol{k}$, то, учитывая (57.19), можно записать выражение (57.33) в приближенном виде

$$\gamma_{\text{eff}}(\omega) \approx \frac{\gamma_0 f_0^2/2\varepsilon_0}{(\omega-\omega_0)^2+\gamma_0^2+f_0^2/4\varepsilon_0}, \tag{57.34}$$

где

$$f_0 \equiv f_{k_0}, \qquad \gamma_0 = \gamma_{k_0}, \qquad \omega_0 = \mathscr{E}(k_0)$$

и вектор $\boldsymbol{k}_0$ определяется из условия пересечения кривых дисперсии свободных экситонов и фотонов, т. е. из условия

$$\mathscr{E}(\boldsymbol{k}_0) = \frac{ck_0}{\sqrt{\varepsilon_0}} = c_0 k_0.$$

57.2. Прохождение света через кристалл. При экспериментальном исследовании поглощения монохроматического света кристаллом обычно предполагают, что интенсивность проходящего через кристалл света уменьшается по экспоненциальному закону Бугера — Ламберта

$$J(z) = J(0)\exp(-\varkappa z). \tag{57.35}$$

Измеряя отношение $J(z)/J(0)$, можно определить *коэффициент поглощения света* $\varkappa$, характеризующий степень затухания монохроматической волны по мере ее распространения.

При теоретическом описании часто задача о пространственном затухании заменяется исследованием временного затухания фотонов. На основе золотого правила Ферми (нестационарная теория возмущений в первом порядке) вычисляется вероятность поглощения света в единицу времени

$$\frac{dJ}{dt} = -\Gamma J, \tag{57.36}$$

как характеристика квантового перехода кристалла из основного в возбужденное состояние. Хотя при этом в явном виде не учитывается релаксация возникающих возбужденных состояний, такой расчет можно оправдать (см. ниже) только при достаточно больших значениях параметров, характеризующих релаксацию и обеспечивающих невозможность быстрого обратного перехода возбуждения в излучение. Если Γ — постоянная величина, то из (57.36) следует

$$J(t) = J(0)\exp(-\Gamma t). \tag{57.37}$$

Переход от временного изменения (57.37) к пространственному осуществляют простой заменой в (57.37) времени t на z/c_0, где c_0 — скорость света в кристалле, тогда коэффициент поглощения

$$\varkappa = \Gamma/c_0. \tag{57.38}$$

Микроскопическая теория, базирующаяся на уравнениях (57.15), позволит определить пределы применимости указанных выше приближений. Чтобы описать процессы пространственного перемещения квазичастиц в кристалле, необходимо их состояния определять через волновые пакеты, в которых волновые векторы заданы с неопределенностью $\Delta\xi < 1/a$ вдоль направления движения (a — постоянная решетки).

Состояние, соответствующее волновому пакету с центром $\boldsymbol{k}$ и пространственным протяжением $\Delta z \approx 2\pi/\Delta\xi$ (ось z направлена вдоль $\boldsymbol{k}$), описывается матрицей плотности (57.6), в которой отличны от нуля только функции

$$w_l(\boldsymbol{k}+\xi_1,\ \boldsymbol{k}+\xi_2;\ t) \equiv w^l_{\xi_1\xi_2}(\boldsymbol{k};\ t) \tag{57.39}$$

с волновыми векторами ξ_1 и ξ_2, направленными вдоль $\boldsymbol{k}$ и удовлетворяющими условиям

$$|\xi_1|, \quad |\xi_2| \leqslant \Delta\xi, \quad \xi_1+\xi_2=0. \tag{57.40}$$

В соответствии с (57.40) имеют место тождества

$$\begin{gathered}\sum_{\xi_1,\ \xi_2}(\xi_1+\xi_2)\, w^l_{\xi_1\xi_2}\exp[i(\xi_1-\xi_2)\boldsymbol{r}] \equiv 0,\\ i\sum_{\xi_1,\ \xi_2}(\xi_1-\xi_2)\, w^l_{\xi_1\xi_2}\exp[i(\xi_1-\xi_2)\boldsymbol{r}] \equiv \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\sum_{\xi_1,\ \xi_2} w^l_{\xi_1\xi_2}\exp[i(\xi_1-\xi_2)\boldsymbol{r}].\end{gathered} \tag{57.41}$$

Для состояний, описываемых волновыми пакетами с центром $\boldsymbol{k}$, можно написать приближенные равенства

$$\mathscr{E}_{k+\xi} \approx \mathscr{E}_k + \xi v_k, \qquad \omega_{k+\xi} \approx \omega_k + \xi c_0, \tag{57.42}$$

где $v_k \equiv \partial\mathscr{E}_k/\partial\boldsymbol{k}$ — скорость экситонов, c_0 — скорость фотонов в кристалле.

Функции (57.39) удовлетворяют системе уравнений (57.15) при значениях (57.16). При учете (57.42) можно написать

$$\begin{gathered}\Omega_{21}(\pm) \approx (\xi_2-\xi_1)\, V_k(\pm), \qquad 2V_k(\pm) \equiv c_0 \pm v_k,\\ Q_{21} \approx \Delta_k + V_k(-)(\xi_1+\xi_2), \qquad \Delta_k \equiv \omega_k - \mathscr{E}_k.\end{gathered} \tag{57.43}$$

Подставив (57.43) в (57.15), умножим обе части каждого равенства на $(2\pi)^{-3}\exp\{i(\xi_1-\xi_2)\boldsymbol{r}\}$ и просуммируем их по значениям ξ_1 и ξ_2. Затем, принимая во внимание (57.41), получим систему

уравнений

$$\begin{aligned} L_{r,\,t}\,\tilde{w}_1 &= \Big[-\gamma_k + V_k(-)\frac{\partial}{\partial r}\Big]\tilde{w}_2, \\ L_{r,\,t}\,\tilde{w}_2 &= \Big[-\gamma_k + V_k(-)\frac{\partial}{\partial r}\Big]\tilde{w}_1 + \frac{1}{n_0} f_k \tilde{w}_4, \\ L_{r,\,t}\,\tilde{w}_3 &= \Delta_k \tilde{w}_4, \\ L_{r,\,t}\,\tilde{w}_4 &= -\Delta_k \tilde{w}_3 - \frac{1}{n_0} f_k \tilde{w}_2 \end{aligned} \tag{57.44}$$

для функций

$$\tilde{w}_l \equiv w_l(\boldsymbol{k};\ \boldsymbol{r},\ t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{\xi_1,\,\xi_2} w^l_{\xi_1\xi_2}(\boldsymbol{k},\ t) \exp\left[i(\xi_1 - \xi_2)\boldsymbol{r}\right]. \tag{57.45}$$

В уравнениях (57.44) мы использовали сокращенное обозначение

$$L_{r,\,t} \equiv \gamma_k + \frac{\partial}{\partial t} + V(+)\frac{\partial}{\partial r}.$$

Функции

$$n_{ex} = \frac{1}{U} w_{ex}(\boldsymbol{k};\ \boldsymbol{r},\ t), \qquad n_{ph} = \frac{1}{U} w_{ph}(\boldsymbol{k};\ \boldsymbol{r},\ t), \tag{57.46}$$

где

$$w_{ex}(\boldsymbol{k};\ \boldsymbol{r},\ t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\tilde{w}_1 + \tilde{w}_2), \qquad w_{ph} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\tilde{w}_1 - \tilde{w}_2)$$

определяют в момент времени t плотности экситонов и фотонов в точке $\boldsymbol{r}$ в объеме кристалла U.

Найдем закон изменения функций $\tilde{w}_l = w_l(\boldsymbol{k};\ z,\ t)$ в области $z > 0$, если стационарный поток фотонов плотности $1/U$ пересекает плоскость $z = 0$ в направлении, совпадающем с направлением $\boldsymbol{k}$. В этом случае задача распространения света в оптически изотропной среде сводится к одномерной стационарной задаче. Все функции $\tilde{w}_l \equiv w_l(\boldsymbol{k};\ z)$ не зависят от времени. Итак, в качестве граничных условий на плоскости $z = 0$ примем $w_{ph}(\boldsymbol{k},\ 0) = 1$, $w_{ex}(\boldsymbol{k},\ 0) = 0$ или

$$w_1(\boldsymbol{k},\ 0) = -w_2(\boldsymbol{k},\ 0) = 1/\sqrt{2}, \qquad w_3(\boldsymbol{k},\ 0) = w_4(\boldsymbol{k},\ 0) = 0. \tag{57.47}$$

Если ввести краткие обозначения

$$\begin{aligned} f &\equiv f_k, \qquad \gamma \equiv \gamma_k, \qquad \Delta \equiv \Delta_k = \omega_k - \mathscr{E}_k, \\ L_z &\equiv \gamma + V(+)\frac{\partial}{\partial z}, \qquad w_l(z) \equiv w_l(\boldsymbol{k};\ z), \end{aligned}$$

то система уравнений (57.44) сводится к

$$\begin{aligned} L_z w_1(z) &= \left[V(-)\frac{\partial}{\partial z} - \gamma\right] w_2(z), \quad L_z w_3(z) = \Delta w_4(z), \\ L_z w_2(z) &= \left[V(-)\frac{\partial}{\partial z} - \gamma\right] w_1(z) + \frac{1}{n_0} f w_4(z), \\ L_z w_4(z) &= -\Delta w_3(z) - \frac{1}{n_0} f w_2(z). \end{aligned} \tag{57.48}$$

Эта система уравнений при граничных условиях (57.47) решается с помощью преобразования Лапласа по пространственной переменной. Вводя лапласовский образ

$$\mathscr{L}\{w_l(z)\} \equiv W_l(s) = \int_0^\infty dz\, e^{-sz} w_l(z) \tag{57.49}$$

и учитывая равенство

$$\mathscr{L}\left\{\frac{\partial}{\partial z} w_l(z)\right\} = s\mathscr{L}\{w_l(z)\} - w_l(0),$$

преобразуем при учете начальных условий (57.47) уравнения (57.48) в систему уравнений для лапласовских образов функций $w_l(z)$:

$$\begin{aligned} &\alpha_s W_1 - \beta_s W_2 = c_0/\sqrt{2}, \\ &\alpha_s W_2 - \beta_s W_1 - f W_4/n_0 = -c_0/\sqrt{2}, \\ &\alpha_s W_3 - \Delta W_4 = 0, \\ &\alpha_s W_4 + \Delta W_3 + f W_2/n_0 = 0, \end{aligned} \tag{57.50}$$

где

$$\alpha_s \equiv sV(+) + \gamma, \quad \beta_s \equiv sV(-) - \gamma. \tag{57.51}$$

Решив систему уравнений (57.50), в частности, находим

$$\begin{aligned} W_{\text{ex}}(k, z) &= \frac{c_0 \alpha_s f^2/2\varepsilon_0}{(\alpha_s^2 - \beta_s^2)(\alpha_s^2 + \Delta^2) + f^2 \alpha_s/\varepsilon_0}, \\ W_{\text{ph}}(k, z) &= \frac{1}{s}\left[1 - \frac{\alpha_s(\alpha_s - \beta_s) f^2/2\varepsilon_0}{(\alpha_s^2 - \beta_s^2)(\alpha_s^2 + \Delta^2) + f^2 \alpha_s^2/2\varepsilon_0}\right]. \end{aligned} \tag{57.52}$$

В общем случае найти полюсы (57.52) и обратить преобразование (57.49) не представляется возможным. Однако это легко сделать при резонансном взаимодействии экситонов и фотонов, когда $\Delta = 0$.

В этом случае после обращения (57.52) получаем

$$w_{ex}(k_0,\ z)=\frac{f_0^2c_0(c_0+v_0)}{\varepsilon_0\Xi}\exp\left(-\frac{\gamma z}{v_0}\right)\left[\Phi_1\left(\mu,\ \frac{z}{v_0}\right)+\right.$$
$$\left.+\frac{\gamma(c_0-v_0)}{c_0+v_0}\Phi_2\left(\mu,\ \frac{z}{v_0}\right)-\exp\frac{\gamma(c_0-v_0)z}{v_0(c_0+v_0)}\right], \qquad (57.53)$$

$$w_{ph}(k_0,\ z)=\frac{\exp\left(-\frac{\gamma z}{v_0}\right)}{\Xi}\left[\left(4\gamma^2c_0^2-f_0^2v_0\frac{c_0+v_0}{\varepsilon_0}\right)\Phi_1\left(\mu,\frac{z}{v_0}\right)+\right.$$
$$+\gamma\left(4\gamma^2c_0^2-f_0^2v_0\frac{3c_0+v_0}{\varepsilon_0}\right)\Phi_2(\mu,\ z/v_0)-$$
$$\left.-f_0^2c_0\frac{c_0+v_0}{\varepsilon_0}\exp\frac{\gamma z(c_0-v_0)}{(c_0+v_0)v_0}\right], \qquad (57.54)$$

где

$$\mu\equiv\gamma^2-f_0v_0/(c_0\varepsilon_0),\qquad \Xi\equiv 4\gamma^2c_0^2-\varepsilon_0^{-1}f_0^2(c_0+v_0)^2.$$

Функции Φ_1 и Φ_2 определены табл. 19. Напомним, что в этих выражениях $\boldsymbol{k}_0$, $\boldsymbol{v}_0$, $\boldsymbol{c}_0$ направлены вдоль оси z.

Сравнивая (57.53) и (57.54) с функциями временных изменений (57.22), мы убедимся, что они в точности совпадают, если равны скорости экситонов v_0 и фотонов c_0. Обычно $v_0<c_0$, поэтому закон пространственного изменения плотности фотонов нельзя получить (в случае сильного взаимодействия экситонов с фононами, когда $f_0^2\gg\gamma^2\varepsilon_0$) из закона временного изменения простой заменой $t\to z/c_0$. Однако в случае слабого взаимодействия ($f_0^2\ll\gamma\varepsilon_0$) такая замена допустима (см. ниже).

Рассмотрим более подробно выражения (57.53) и (57.54) для некоторых предельных случаев.

А. Отсутствуют процессы релаксации ($\gamma=0$). Этот случай имеет методический интерес. Возбуждаются экситонные состояния с конечной шириной экситонной зоны, следовательно, $v_0\neq 0$.

При $v_0\neq 0$ и $\gamma=0$ из (57.53) и (57.54) следует

$$w_{ex}(k_0,\ z)=\frac{2c_0}{c_0+v_0}\sin^2\frac{f_0z}{2\sqrt{v_0c_0\varepsilon_0}},$$
$$w_{ph}(k_0,\ z)=1-\frac{v_0}{c_0}w_{ex}(k_0,\ z).$$

Суммарный поток фотонов и экситонов

$$J\equiv v_0w_{ex}(k_0,\ z)+c_0w_{ph}(k_0,\ z)=c_0$$

не зависит от z (нет истинного поглощения). В отдельности поток фотонов уменьшается на расстоянии $\Lambda=\pi\sqrt{v_0c_0\varepsilon_0}/f_0$ от значения c_0 до значения $\frac{c_0(c_0-v_0)}{c_0+v_0}$. При этом поток экситонов увеличивается от нуля до значения $\frac{2c_0v_0}{c_0+v_0}$. На следующем промежутке, равном Λ,

энергия от экситонов снова возвращается к фотонам. При $v_0 = c_0$ перекачка энергии между фотонами и экситонами полная, как и в случае пространственно-однородной задачи (57.24). При этом фотоны и экситоны участвуют в переносе энергии на равных основаниях. Наоборот, при $v_0 = 0$ электронные возбуждения неподвижны и энергия переносится только фотонами.

Б. Отсутствует пространственная дисперсия при наличии процессов релаксации ($v_0 \approx 0$, $\gamma_0 \neq 0$).

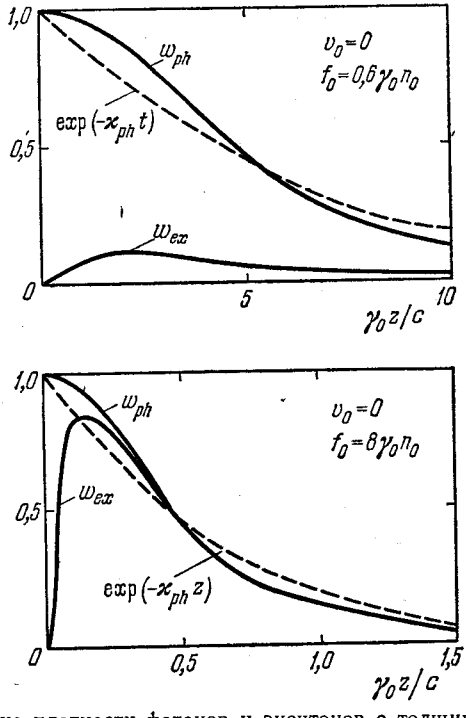


Рис. 75. Изменение плотности фотонов и экситонов с толщиной кристалла при отсутствии пространственной дисперсии.

При $\gamma_0 \neq 0$ в предельном случае бесконечно узких экситонных зон ($v_0 \approx 0$) выражения (57.53) и (57.54) принимают вид

$$w_{ex}(\boldsymbol{k}_0, z) = \frac{f_0^2}{4\varepsilon_0\gamma_0^2 - f_0^2}\left[\exp\left(\frac{f_0^2 z}{2\gamma_0 c_0 \varepsilon_0}\right) - \exp\left(-\frac{2\gamma_0 z}{c_0}\right)\right],$$
$$w_{ph}(\boldsymbol{k}_0, z) = \frac{f_0^2}{4\varepsilon_0\gamma_0^2 - f_0^2}\left[\frac{4\varepsilon_0\gamma^2}{f_0^2}\exp\left(-\frac{f_0^2 z}{2\gamma_0\varepsilon_0 c_0}\right) - \exp\left(-\frac{2\gamma_0 z}{c_0}\right)\right]. \quad (57.55)$$

Кроме того,

$$w_3(\boldsymbol{k}_0, z) = 0, \qquad w_4(\boldsymbol{k}_0, z) \approx \frac{2\sqrt{2}\,\gamma n_0}{f_0} w_{ex}(\boldsymbol{k}_0, z). \quad (57.55а)$$

На рис. 75 изображены кривые (57.55) для двух разных отношений $f_0/\gamma_0 n_0$.

При значениях $2\gamma z \geqslant c_0$ закон изменения плотности экситонов и фотонов в основном экспоненциальный. При этом скорость убывания плотности фотонов определяется скоростью наиболее медленного из двух процессов: а) переход энергии от фотонов к экситонам, б) переход энергии от экситонов в термостат.

В случае *слабого экситон-фотонного взаимодействия* (по сравнению с взаимодействием экситонов с термостатом), т. е. при $f_0^2 \ll \varepsilon_0 \gamma_0^2$, более медленным является процесс а). В этом случае функции $w_l(\boldsymbol{k}_0, z)$ имеют следующие значения:

$$w_{\text{ph}}(\boldsymbol{k}_0, z) \approx \exp\left(-\frac{z f_0^2}{2\gamma c_0 \varepsilon_0}\right), \quad w_{\text{ex}}(\boldsymbol{k}_0, z) \approx \frac{f_0^2}{4\varepsilon_0 \gamma_0^2} w_{\text{ph}}(\boldsymbol{k}_0, z), \tag{57.56}$$

$$w_3(\boldsymbol{k}_0, z) = 0, \qquad w_4(\boldsymbol{k}_0, z) \approx \frac{2\sqrt{2}}{\gamma} f_0 w_{\text{ph}}(\boldsymbol{k}_0, z). \tag{57.56а}$$

Функции $w_{\text{ph}}(\boldsymbol{k}_0, z)$ и $w_{\text{ex}}(\boldsymbol{k}_0, z)$ совпадают с функциями (57.31), если в последних заменить t на z/c_0. Коэффициент поглощения света пропорционален силе осциллятора F, так как $f_0^2 = \Omega_p^2 F$.

В случае *сильного экситон-фотонного взаимодействия* (по сравнению с взаимодействием экситонов с термостатом), т. е. при $f_0^2 \gg \varepsilon_0 \gamma^2$, медленным процессом является процесс б). Фотоны очень быстро обмениваются энергией с экситонами и функции плотности фотонов и экситонов (при $2\gamma z \gg c_0$) практически совпадают

$$w_{\text{ex}}(\boldsymbol{k}_0, z) \approx w_{\text{ph}}(\boldsymbol{k}_0, z) \approx \exp\left(-\frac{2\gamma_0 z}{c_0}\right). \tag{57.57}$$

При этом коэффициент поглощения света зависит только от параметра γ_0, который определяет процесс релаксации.

В. Роль процессов релаксации при наличии пространственной дисперсии. При феноменологическом исследовании процесса распространения света в кристалле в §§ 56.2—56.4 было показано, что роль пространственной дисперсии существенна только при выполнении неравенства

$$v_0 f_0^2 \gg \gamma_0^2 c_0 \varepsilon_0 = \gamma^2 c n_0. \tag{57.58}$$

При выполнении этого неравенства выражения (57.53) и (57.54) преобразуются к виду

$$w_{\text{ex}}(\boldsymbol{k}_0, z) = \frac{c_0}{c_0 + v_0}\left[\exp\left(-\frac{2\gamma_0 z}{c_0 + v_0}\right) - \exp\left(-\frac{\gamma_0 z}{v_0}\right)\cos\frac{f_0 z}{\sqrt{c v_0 n_0}}\right], \tag{57.59}$$

$$w_{\text{ph}}(\boldsymbol{k}_0, z) \approx \exp\left(-\frac{2\gamma_0 z}{c_0 + v_0}\right) - \frac{v_0}{c_0} w_{\text{ex}}(\boldsymbol{k}_0, z). \tag{57.60}$$

Следовательно, при $z > c_0/2\gamma$ поток фотонов убывает с расстоянием по закону

$$J_{\text{ph}}(k_0,\ z) = c_0 w_{\text{ph}}(k_0,\ z) = \\ = \frac{c_0}{c_0+v_0}\left[c_0 \exp\left(-\frac{2\gamma_0 z}{c_0+v_0}\right) + v_0 \exp\left(-\frac{\gamma_0 z}{v_0}\right)\cos\frac{z f_0}{\sqrt{c_0 v_0 \varepsilon_0}}\right]. \quad (57.61)$$

Г. Эффективные коэффициенты пространственного затухания фотонов в кристалле. При исследовании процесса поглощения света кристаллом не только в резонансе удобно ввести эффективный коэффициент поглощения фотонов $\varkappa_{\text{eff}}(k)$, который определяется из интегрального равенства

$$\int_0^\infty w_{\text{ph}}(k,\ z)\,dz = \int_0^\infty e^{-\varkappa_{\text{eff}} z}\,dz,$$

из которого следует

$$\varkappa_{\text{eff}}(k) = \left(\int_0^\infty w_{\text{ph}}(k,\ z)\,dz\right)^{-1}. \quad (57.62)$$

Учитывая (57.49), можно выразить $\varkappa_{\text{eff}}$ через лапласовский образ $W_{\text{ph}} = \frac{1}{\sqrt{2}}[W_1(k,\ s) + W_2(k,\ s)]$ с помощью равенства

$$\varkappa_{\text{eff}}(k) = \left[\lim_{s\to 0} W_{\text{ph}}(k,\ s)\right]^{-1}.$$

Здесь $W_1(k, s)$ и $W_2(k, s)$ являются решениями системы уравнений (57.50). Таким образом, проведя преобразования, аналогичные тем, которые были использованы при выводе (57.33), находим

$$\varkappa_{\text{eff}}(\omega) = \frac{\gamma_0 f_0^2/2cn_0}{(\omega-\omega_0)^2 + \gamma_0^2 + f_0^2/4\varepsilon_0}, \quad (57.63)$$

где c — скорость света в вакууме, $\varepsilon_0 = n_0^2$ — диэлектрическая проницаемость кристалла, обусловленная электронными возбуждениями, не входящими в исследуемую экситонную зону $\mathscr{E}_k$. Значения параметров γ_0 и f_0 берутся при резонансной частоте $\omega_0 = \mathscr{E}_{k_0}$, где k_0 определено из условия пересечения кривых дисперсии свободных экситонов $\mathscr{E}_k$ и фотонов ck/n_0, т. е. из условия $\mathscr{E}_k = ck_0/n_0$.

Согласно (57.63) и (57.34) эффективные коэффициенты пространственного $\varkappa_{\text{eff}}(\omega)$ и временного $\gamma_{\text{eff}}(\omega)$ затухания фотонов, определяемые выражениями (57.62) и (57.32), связаны простым соотношением

$$\varkappa_{\text{eff}}(\omega) = \gamma_{\text{eff}}(\omega)/c_0, \qquad c_0 = c/n_0. \quad (57.64)$$

Из выражения (57.63) следует, что полуширина Γ кривой поглощения $\varkappa_{\text{eff}}$ определяется выражением

$$\Gamma = \sqrt{\gamma_0^2 + f_0^2/4\varepsilon_0}. \quad (57.65)$$

Затухание γ_0 монотонно возрастает с ростом температуры. Если при очень низкой температуре выполняется неравенство $\varepsilon_0\gamma_0^2 \ll f_0^2$, то при повышении температуры полуширина Γ будет изменяться от значения $f_0/2n_0$ до значения γ_θ, когда будет выполняться неравенство $\varepsilon_0\gamma_0^2 \gg f_0^2$.

Максимальное значение эффективного коэффициента затухания определяется равенством

$$\max \varkappa_{\text{eff}} = \frac{\gamma f_0^2/(2cn_0)}{\gamma_0^2 + f_0^2/4\varepsilon_0}. \qquad (57.66)$$

В указанных выше условиях оно вначале возрастает от значения $2n_0\gamma_0/c$, проходит через максимум $f_0/2c$, а затем снижается до значения $f_0^2/(2\gamma n_0 c)$.

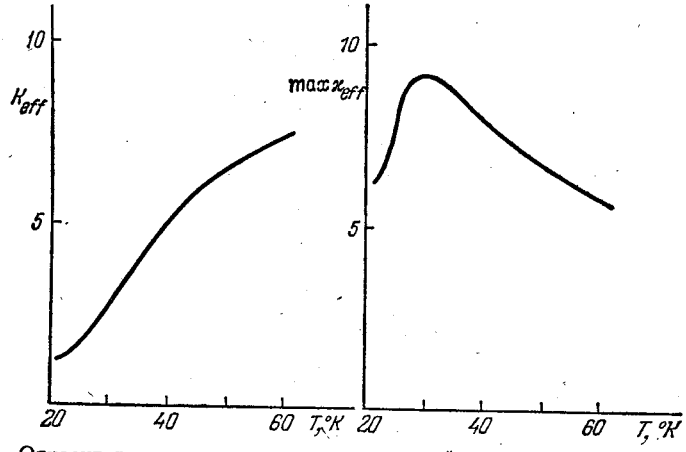


Рис. 76. Относительное изменение с температурой интегрального коэффициента поглощения и максимума кривой поглощения электронной полосы в парадихлорбензоле.

Экспериментальные данные Делюкова и Климушевой [370, 371]. Толщина кристалла 0,6 *мкм*.

Вычислим, наконец, интегральное значение эффективного коэффициента поглощения

$$K_{\text{eff}} \equiv \int \varkappa_{\text{eff}}(\omega)\, d\omega = \frac{\pi f_0^2 \gamma_0/(2n_0 c)}{\sqrt{\gamma_0^2 + f_0^2/4\varepsilon_0}}. \qquad (57.67)$$

В условиях сильной связи ($f_0^2 \gg \gamma^2\varepsilon_0$) значение $K_{\text{eff}} = \pi\gamma_0 f_0/c$. При увеличении температуры (следовательно, при увеличении γ) интегральное поглощение K_{eff} возрастает и достигает при выполнении неравенства $\gamma_0^2\varepsilon_0 \gg f_0^2$ насыщения

$$K_{\text{eff}} = \pi f_0^2/(2n_0 c), \qquad (57.68)$$

пропорционального силе осциллятора F перехода.

Обычно равенство (57.68) используют (путем вычисления площади кривой поглощения) для вычисления силы осциллятора перехода. Мы видим, что это можно делать только в том случае, когда выполняется неравенство

$$\gamma_0^2\varepsilon_0 \gg f_0^2.$$

О выполнении этого неравенства можно судить по отсутствию изменения площади кривой поглощения K_{eff} при повышении температуры.

В последнее время в нескольких работах [370, 371, 380, 381] обнаружено изменение площади кривой поглощения изолированной полосы при повышении температуры. Делюков и Климушева [370, 371] показали, что площадь кривой чисто электронной полосы поглощения кристаллов парадихлорбензола при повышении температуры от 4 до 100 °К увеличивается почти в шесть раз. Максимум кривой поглощения качественно изменяется также в соответствии с формулой (57.66) (см. рис. 76). В работе Войта [380] исследовалось поглощение в кристаллах сернистого кадмия в интервале температур от 1,8 °К до 180 °К в области трех экситонных полос. Было показано, что в полосе $A_{n=1}$ ($E \perp c$), имеющей наименьшую энергию возбуждения ($\sim 2{,}55$ *эв*) и силу осциллятора $F \approx 0{,}026$, площадь кривой поглощения возрастает при увеличении температуры почти в 10 раз, переходя в область постоянных значений при температуре выше 77 °К. В полосе поглощения $B_{n=1}$ ($E \parallel c$) с энергией 2,57 *эв* и силой осциллятора $F \approx 0{,}016$ изменение площади кривой поглощения менее заметно. Насыщение наблюдается уже при температурах выше 4 °К. В полосе $c_{n=1}$ с энергией 2,63 *эв* и силой осциллятора 0,008 температурная зависимость площади кривой поглощения не наблюдается.

В работе Крейнгольда и Макарова [381] исследовалось поглощение света квадрупольными экситонами в кристаллах Cu_2O в интервале температур от 1,8 °К до 120 °К при $\Omega_0 = 3 \cdot 10^{15}\ c^{-1}$. В наиболее хороших кристаллах (без дефектов) они наблюдали весьма значительное изменение площади кривой поглощения при изменении температуры от 1,8 °К до 30 °К. Несмотря на сравнительно малое значение параметра f_0 ($\approx 2{,}4 \cdot 10^{10}\ c^{-1}$), пространственная дисперсия оказывается весьма существенной в этом кристалле, так, параметр $\gamma \to 0$ при $T \to 0$. Последнее обстоятельство, по-видимому, связано с тем, что при квадрупольном поглощении резонансная частота $\Omega_r = \Omega_0 - g$, где Ω_0 — частота дна экситонной зоны; $g = \frac{\Omega_p^2 F_{\text{eff}}}{2\Omega_0\varepsilon_0}$ (см. 56.7). При $\Omega_p \approx 6{,}5 \cdot 10^{15}\ c^{-1}$, $\varepsilon_0 = 7{,}5$ и $F \approx$ $\approx 3 \cdot 10^{-10}$ значение $g \approx 5{,}6 \cdot 10^5\ c^{-1}$.

ГЛАВА XII

ТРИПЛЕТНЫЕ ЭКСИТОНЫ В КРИСТАЛЛАХ

§ 58. Основные свойства триплетных возбуждений

Большинство нейтральных молекул содержит четное число электронов. Если не учитывать спин-орбитальное взаимодействие в гамильтониане, характеризующем электронные состояния молекулы, то суммарный спин всех электронов молекулы является интегралом движения. В основном состоянии такой молекулы пары электронов с противоположными спинами совершают орбитальное движение с одинаковой энергией, поэтому суммарный спин всех электронов равен нулю — *синглетное* по спину состояние. Исключением из этого правила являются молекулы O_2 и NO, спин основного состояния которых равен единице.

Возбужденные состояния молекул, соответствующие переходу одного из электронов в незанятое орбитальное состояние большей энергии, могут иметь спин, равный нулю, и спин, равный единице (в единицах $\hbar$). Первые называются *синглетными возбужденными состояниями* и обозначаются S_n. Вторые — *триплетными возбужденными состояниями*. Они обозначаются буквой T_n ($n = 1, 2, \ldots$).

Вследствие принципа Паули при одинаковом орбитальном движении пары электронов, находящиеся в синглетном состоянии (спины антипараллельны), чаще оказываются на малых расстояниях друг от друга, чем пары электронов, находящиеся в триплетном состоянии (спины параллельны). Поэтому кулоновское отталкивание проявляется между электронами в синглетном состоянии больше чем в триплетном. Следовательно, энергия ($E(T_1)$) нижайшего триплетного возбужденного состояния обычно меньше энергии ($E(S_1)$) нижайшего синглетного возбужденного состояния.

Под влиянием света наиболее интенсивные квантовые переходы происходят между состояниями одинаковой мультиплетности (без изменения спина молекулы). В частности, с основным состоянием молекулы могут комбинировать только синглетные возбужденные состояния. Именно эти переходы (особенно $S_0 \leftrightarrow S_1$) наиболее хорошо изучены экспериментально и теоретически.

В теории, не учитывающей спин-орбитальное взаимодействие, переходы между синглетными и триплетными состояниями запрещены по спину. При учете спин-орбитального взаимодействия гамильтониан молекулы можно записать в виде

$$H = H_0 + H_{\text{sp.o}}, \tag{58.1}$$

где

$$H_{\text{sp.o}} = (2m^2c^2)^{-1} \sum_i \hat{\boldsymbol{s}}_i [\operatorname{grad} U\ \hat{\boldsymbol{p}}_i] \tag{58.2}$$

— оператор спин-орбитального взаимодействия (см. [5], § 64). При этом $\hat{\boldsymbol{s}}_i$ — оператор спинового момента, $\hat{\boldsymbol{p}}_i$ — оператор импульса i-го электрона, U — оператор потенциальной энергии. В центрально симметричном поле (58.2) принимает вид

$$H_{\text{sp.o}} = \frac{1}{2m^2c^2} \sum_i \frac{1}{r_i} \frac{\partial U}{\partial r_i} \hat{\boldsymbol{l}}_i \hat{\boldsymbol{s}}_i, \tag{58.2а}$$

где $\hat{\boldsymbol{l}}_i$, $\hat{\boldsymbol{s}}_i$ — операторы орбитального и спинового моментов i-го электрона. Суммирование выполняется по всем электронам молекулы.

При учете $H_{\text{sp.o}}$ в гамильтониане (58.1) спин электронов не является интегралом движения и состояния молекулы нельзя строго разделить на синглетные и триплетные. Однако вследствие малости спин-орбитального взаимодействия его влияние можно учесть методом теории возмущений. Пусть E_S и E_T — энергии, а $\psi_S^{(0)}$ и $\psi_T^{(0)}$ — собственные функции оператора H_0, соответствующие синглетному и триплетному состояниям (нулевое приближение). Тогда в первом приближении теории возмущений полный оператор (58.1) имеет собственные функции

$$\psi_S = \psi_S^{(0)} + \lambda_S \psi_T^{(0)}, \qquad \psi_T = \psi_T^{(0)} + \lambda_T \psi_S^{(0)}, \tag{58.3}$$

где

$$\lambda_S = \lambda_T^* = \frac{\langle \psi_T^{(0)} | H_{\text{sp.o}} | \psi_S^{(0)} \rangle}{|E_S - E_T|}.$$

Разрешенные по симметрии квантовые переходы между состояниями различной мультиплетности ($S \leftrightarrow T$), обусловленные возмущениями, не зависящими от спиновых переменных электронов, называют *интеркомбинационными*. Они имеют вероятность примерно в 10^{-6} раз меньшую, чем разрешенные по спину и симметрии переходы, так как обусловлены малыми примесями состояний другой мультиплетности в (58.3).

По сравнению с синглетными возбуждениями триплетные возбуждения имеют ряд особенностей. Из-за спинового запрета (в нулевом приближении) переходов в основное синглетное состояние их время жизни оказывается намного больше времени жизни

синглетных возбуждений. Относительно долгое время жизни и наличие неспаренных электронов приводит к значительной реакционной способности молекул, находящихся в триплетных возбужденных состояниях. Поэтому такие состояния играют существенную роль в фотохимии. Большое время жизни обусловливает возможность создания в кристаллах достаточно высоких концентраций триплетных возбуждений, при которых начинают проявляться их взаимодействия между собой. Триплетные состояния трехкратно вырождены по значениям проекций спина молекулы. Это расщепление снимается в магнитных полях и из-за спин-спинового взаимодействия.

Испускание света при квантовых переходах между состояниями одинаковой мультиплетности носит название *флуоресценции*. Оно характеризуется временами жизни $10^{-7}-10^{-10}$ *с*. Испускание света с нижнего триплетного состояния в основное синглетное обладает значительно большим временем жизни ($10-10^{-3}$ *с*) и называется *фосфоресценцией* *).

Коллективные возбуждения кристаллов, соответствующие триплетным возбуждениям молекул, называют *триплетным экситонами*. Первые основы теории триплетных экситонов заложены в работах Меррифильда [382], Мак-Коннелла с сотрудниками [383, 384], Джортнера с сотрудниками [385, 386]. Важные экспериментальные исследования триплетных экситонов выполнены Хохштрассером [387], Робинсоном с сотрудниками [383—390], Файдышем с сотрудниками [391—394] и Авакяном с сотрудниками [395, 396] и др.

В этих исследованиях выяснен характер миграции триплетных возбуждений в кристалле и оценена величина матричного элемента резонансной межмолекулярной передачи триплетного возбуждения.

Теоретическое описание стационарных триплетных возбуждений мало отличается от описания синглетных возбужденных состояний, рассмотренных в §§ 44.1, 44.2. В координатном представлении гамильтониан кристалла, содержащего несколько одинаковых анизотропных молекул в элементарной ячейке, жестко закрепленных в узлах $n\alpha$, можно записать в виде

$$H=\sum_{n\alpha}H_{n\alpha}+\frac{1}{2}\sum_{n\alpha,\ m\beta}{}'V_{n\alpha,\ m\beta}, \tag{58.4}$$

где $V_{n\alpha,\ m\beta}$ — оператор парного взаимодействия между молекулами; $H_{n\alpha}$ — гамильтониан молекулы, находящейся в месте $n\alpha$. Пусть $\varphi^{(0)}_{n\alpha}$ — собственная функция (включающая спиновые переменные) оператора $H_{n\alpha}$, соответствующая основному состоянию изолированной молекулы, $\psi^{(f)}_{n\alpha}$ — функция f-го возбужденного триплетного

*) Время жизни триплетных экситонов в кристалле антрацена порядка 10^{-2} *с*.

состояния свободной молекулы, соответствующая энергии возбуждения $E_f^{(0)}(s_z)$ с проекцией спина s_z. При малом числе триплетных возбуждений в кристалле они описываются в представлении вторичного квантования гамильтонианом

$$H_T = \sum_{s_z} \sum_{n\alpha,\, m\beta} [E_f(s_z)\,\delta_{n\alpha,\, m\beta} + M_{n\alpha,\, m\beta}(f,\, s_z)]\, B^+_{n\alpha}(f,\, s_z)\, B_{m\beta}(f,\, s_z), \tag{58.5}$$

где $B^+_{n\alpha}(f,\, s_z)$, $B_{n\alpha}(f,\, s_z)$ — бозевские операторы триплетных возбуждений на молекуле $n\alpha$; $E_f(s_z)$ — энергия возбуждения, учитывающая изменение статического взаимодействия молекулы со всеми другими соседями при переходе ее в f-е возбужденное состояние

$$M_{n\alpha,\, m\beta}(f,\, s_z) = J_{n\alpha,\, m\beta}(f,\, s_z) + K_{n\alpha,\, m\beta}(f,\, s_z), \quad M_{n\alpha,\, n\alpha} = 0, \tag{58.6}$$

где

$$K_{n\alpha,\, m\beta}(f,\, s_z) = \langle (\mathscr{A} - 1)\, \varphi^{(f)}_{n\alpha}(s_z)\, \varphi^{(0)}_{m\beta}(0) \mid V_{n\alpha,\, m\beta} \mid \varphi^{(0)}_{n\alpha}(0)\, \varphi^{(f)}_{m\beta}(s_z) \rangle \tag{58.7}$$

— матричный элемент резонансного обменного взаимодействия между молекулами $n\alpha$ и $m\beta$ ($\mathscr{A}$ — оператор антисимметризации). Оценка величины этих матричных элементов для соседних молекул в кристалле антрацена была проведена в работе [386]. Авторы получили значение $\sim 10\ см^{-1}$. При увеличении расстояния между молекулами матричные элементы (58.7) экспоненциально убывают.

$$J_{n\alpha,\, m\beta} = \langle \varphi^{(f)}_{n\alpha}(s_z)\, \varphi^{(0)}_{m\beta}(0) \mid V_{n\alpha,\, m\beta} \mid \varphi^{(0)}_{n\alpha}(0)\, \varphi^{(f)}_{m\beta}(s_z) \rangle$$

— матричный элемент резонансной передачи триплетного возбуждения между молекулами. При пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием в операторах $H^{(0)}_{n\alpha}$ матричные элементы $J_{n\alpha,\, m\beta}$ исчезают из-за ортогональности функций, относящихся к разным спиновым состояниям. Согласно оценкам, проведенным в работе [386], значение $J_{n\alpha,\, m\beta}$ для соседних молекул порядка $10^{-3}\ см^{-1}$.

Диагонализация оператора (58.5) осуществляется путем перехода к экситонному представлению с помощью канонического преобразования

$$B_{n\alpha}(f,\, s_z) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}} \sum_{\mu=1}^{\sigma} e^{i\boldsymbol{k}n\alpha} u_{\alpha\mu}(f,\, s_z;\, \boldsymbol{k})\, B_\mu(f,\, s_z;\, \boldsymbol{k}), \tag{58.8}$$

где σ — число трансляционно неэквивалентных молекул в элементарной ячейке; $n\alpha \equiv \boldsymbol{n} + \boldsymbol{\rho}_\alpha$ — вектор, определяющий положение молекулы $n\alpha$ в кристалле; $u_{\alpha\mu}$ — унитарная матрица, удовлетворяющая условиям

$$\sum_\mu u^*_{\alpha\mu} u_{\beta\mu} = \delta_{\alpha\beta}, \qquad \sum_\alpha u^*_{\alpha\mu} u_{\alpha\nu} = \delta_{\mu\nu}.$$

Подставив (58.8) в (58.5), находим оператор триплетных экситонных состояний кристалла

$$H=\sum_{\mu,\ \boldsymbol{k}} \mathscr{E}_{\mu}^{(f)}(s_z,\ \boldsymbol{k})\, B_{\mu}^{+}(f,\ s_z;\ \boldsymbol{k})\, B_{\mu}(f,\ s_z;\ \boldsymbol{k}). \tag{58.9}$$

Здесь $\mathscr{E}_{\mu}^{(f)}(s_z,\ \boldsymbol{k})$ — энергия экситонного состояния с волновым вектором $\boldsymbol{k}$ в зоне μ, соответствующая f-му триплетному возбуждению молекулы. Она и унитарная матрица $u_{\alpha\mu}$ определяются системой уравнений

$$\sum_{\beta=1}^{\sigma} \mathscr{L}_{\alpha\beta}^{(f)}(s_z,\ \boldsymbol{k})\, u_{\alpha\mu}(f,\ s_z;\ \boldsymbol{k})=\mathscr{E}_{\mu}^{f}(s_z,\ \boldsymbol{k})\, u_{\alpha\mu}(f,\ s_z;\ \boldsymbol{k}), \tag{58.10}$$

где

$$\mathscr{L}_{\alpha\beta}^{(f)}(s_z,\ \boldsymbol{k})=E_f(s_z)+L_{\alpha\beta}^{(f)}(s_z,\ \boldsymbol{k}), \tag{58.11}$$

$$L_{\alpha\beta}^{(f)}(s_z,\ \boldsymbol{k})=\sum_{n\alpha-m\beta} M_{n\alpha,\ m\beta}^{(f)} \exp\left[i\boldsymbol{k}\,(n\alpha-m\beta)\right]. \tag{58.12}$$

В связи с тем, что матричные элементы быстро убывают с увеличением расстояния между молекулами, функция $L_{\alpha\beta}^{(f)}(s_z,\ \boldsymbol{k})$ является аналитической функцией $\boldsymbol{k}$ и в области $\boldsymbol{k}\approx 0$.

В моноклинных молекулярных кристаллах, относящихся к группе пространственной симметрии C_{2h}^{5} (нафталин, антрацен, дифенил) с двумя молекулами в элементарной ячечке, для волновых векторов $\boldsymbol{k}$, перпендикулярных плоскости спайности ($\boldsymbol{ab}$), унитарная матрица $u_{\alpha\mu}$ не зависит от $\boldsymbol{k}$ и имеет значение

$$u_{\alpha\mu}(\boldsymbol{k})=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1 & -1\\ 1 & 1\end{pmatrix}. \tag{58.13}$$

В этом случае уравнения (58.10) имеют простые решения

$$E_{\mu}^{(f)}(s_z,\ \boldsymbol{k})=E_f(s_z)+L_{11}^{(f)}(s_z,\ \boldsymbol{k})-(-1)^{\mu}L_{12}(s_z,\ \boldsymbol{k}). \tag{58.14}$$

Характерная величина для экситонных возбуждений — «давыдовское расщепление» — при значении $\boldsymbol{k}\approx 0$ равна

$$\mathscr{D}_f(s_z)\equiv\left|E_1^{(f)}(s_z,\ 0)-E_2^{(f)}(s_z,\ 0)\right|=2\left|L_{12}^{(f)}(s_z,\ 0)\right|. \tag{58.15}$$

Много усилий было потрачено на экспериментальное определение величины давыдовского расщепления триплетных состояний в молекулярных кристаллах ароматических соединений. Экспериментальные трудности связаны с малой вероятностью прямых переходов $S_0\rightarrow T_1$ под действием света.

Теоретическое вычисление интегралов взаимодействия и структуры экситонных зон в кристаллах нафталина, антрацена и дифенила было проведено Джортнером с сотрудниками [386] для трех направлений волнового вектора относительно кристаллографических осей. Результаты этих вычислений для кристалла антрацена

представлены на рис. 77. Было показано, что основной вклад в давыдовское расщепление дают взаимодействия между двумя трансляционно неэквивалентными молекулами, входящими в состав одной элементарной ячейки. Величина расщепления в кристалле антрацена ~ 40 *см*$^{-1}$, в кристалле нафталина ~ 30 *см*$^{-1}$ и в кристалле дифенила ~ 3 *см*$^{-1}$. Энергии двух полос на границах зоны Бриллюэна, перпендикулярных винтовым осям кристалла, совпадают. Это явление является общим следствием симметрии по отношению к обращению времени.

Чой с сотрудниками показал [397], что при теоретическом исследовании триплетных возбуждений наряду с обменным взаимодействием между нейтральными молекулами следует рассматривать взаимодействия с переносом заряда. Оказалось, что такое взаимодействие может вносить дополнительный вклад (до 50%) в ширину экситонной зоны. Следует, однако, учесть и то, что взаимодействие электронных возбуждений с колебаниями решетки приводит к уменьшению ширины экситонной зоны (см. § 60).

Экспериментальное определение величины матричных элементов $M_{n\alpha,\, m\beta}$ в кристалле антрацена было выполнено в работе Авакяна с сотрудниками [398]. При передаче триплетного возбуждения можно учитывать только ближайших соседей. В кристалле антрацена имеется два типа ближайших соседей, соответственно этому существенное значение имеют два типа матричных элементов.

1) $\beta_b \equiv M_{n,\, n+b}$ — матричный элемент передачи возбуждения между ближайшими молекулами, лежащими вдоль моноклинной оси $\boldsymbol{b}$ кристалла.

2) $\beta_d \equiv M_{n,\, n+\frac{1}{2}(a+b)}$ — матричный элемент передачи возбуждения между ближайшими трансляционно неэквивалентными молекулами, лежащими в плоскости $\boldsymbol{ab}$. При таком упрощении энергии экситонов соответствующие триплетному возбуждению молекулы ϵ_i определяются выражением

$$\epsilon(\boldsymbol{k}) = \epsilon_T + 2\beta_b \cos(\boldsymbol{kb}) \pm 2\beta_d \left[\cos\frac{k(a+b)}{2} + \cos\frac{k(a-b)}{2}\right].$$

Авторы работы [398] измерили величину давыдовского расщепления $\boldsymbol{k}=0$, выражающуюся через β_d равенством $\Delta = 8|\beta_d|$, и нашли значение $\beta_d = 2{,}1 \pm 0{,}8$ *см*$^{-1}$.

58.1. Возбуждение триплетных экситонов в кристаллах. Из-за малой вероятности перехода непосредственное возбуждение светом триплетных экситонов в чистых кристаллах при квантовом переходе из основного синглетного состояния может быть осуществлено только при больших интенсивностях света.

С помощью интенсивного излучения рубинового лазера ($\hbar\omega = 1{,}8$ *эв*) Кеплеру с сотрудниками [395] удалось возбудить три-

плетные состояния в кристалле антрацена. Наличие триплетных возбуждений в кристалле фиксировалось при исследовании запаздывающей флуоресценции с синглетных возбуждений ($\hbar\omega \approx 3{,}42$ эв) симметрии $^1B_{2u}$, образующихся при встрече двух триплетных возбуждений с антипараллельными спинами. Интенсивность такой флуоресценции в соответствии с бимолекулярной кинетикой зависит от квадрата интенсивности лазерного излучения.

Другой метод возбуждения триплетных экситонов в кристаллах антрацена был использован Вайсцем с сотрудниками [399]. В этом эксперименте возбуждение триплетных экситонов осуществлялось косвенным путем через возбуждение светом синглетного состояния $^1B_{2u}$. Энергия синглетного возбуждения $^1B_{2u}$ переходит в энергию триплетных состояний безызлучательным путем. Образование триплетных экситонов обнаруживалось по появлению замедленной флуоресценции с синглетных состояний $^1B_{2u}$, образуемых при встрече триплетных экситонов.

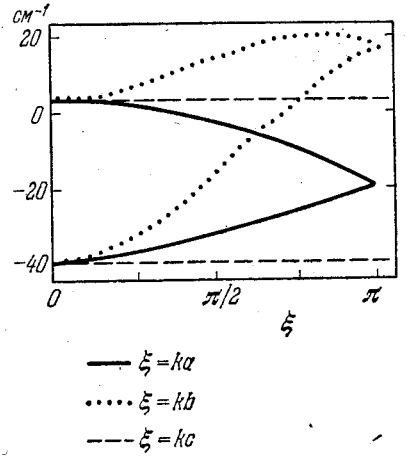


Рис. 77. Структура энергетических полос триплетных экситонов в кристалле антрацена.
Расчеты Джортнера и сотрудников [386].

Гайдидей и Петров [400] исследовали теоретическую возможность возбуждения светом пар триплетных экситонов с участием виртуальных синглетных состояний. Ниже мы изложим основы этой теории. Для упрощения записи будем рассматривать молекулярный кристалл с одной молекулой в элементарной ячейке. Пусть молекулы закреплены в узлах $\boldsymbol{n}$ простой кубической решетки.

Введем операторы одновременного возбуждения двух триплетных состояний на молекулах $\boldsymbol{n}$ и $\boldsymbol{m}$ в нулевом спиновом состоянии

$$C^+_{nm} = \sum_{s_z} (11s_z;\ -s_z \,|\, 00)\, B^+_n(s_z)\, B^+_m(-s_z), \qquad s_z = 0, \pm 1,$$

где $(11s_z;\ -s_z \,|\, 00)$ — коэффициенты векторного сложения. Принимая во внимание их численные значения, имеем

$$C^+_{nm} = C^+_{mn} = \frac{1}{\sqrt{3}} \sum_{s_z} (-1)^{1-s_z} B^+_n(s_z)\, B^+_m(-s_z). \qquad (58.16)$$

Эрмитово сопряженный к (57.16) оператор C_{nm} характеризует

уничтожение пары триплетных возбуждений (с суммарным нулевым спином) на молекулах $\boldsymbol{n}$ и $\boldsymbol{m}$.

При малом числе триплетных возбуждений в кристалле операторы одиночных триплетных возбуждений $B_n(s_z)$ удовлетворяют бозевским перестановочным соотношениям, а операторы C_{nm} соотношениям

$$[C_{nm},\ C^+_{pl}] = (\delta_{np}\delta_{ml} + \delta_{nl}\delta_{mp}). \tag{58.17}$$

В узельном представлении гамильтонианы синглетных возбуждений (H_S) и пары триплетных возбуждений одного типа с суммарным нулевым спином H_{2T} имеют вид

$$H_S = \sum_{n,\,m,\,f} [E_S(f)\,\delta_{nm} + M^{(S)}_{nm}(f)]\,B^+_n(f)\,B_m(f), \tag{58.18}$$

$$H_{2T} = \frac{1}{2}\sum_{n,\,m} [2E_T(1-\delta_{nm}) + V_{nm}]\,C^+_{nm}C_{nm} + \\ + \sum_{n,\,m,\,p} M^T_{nm}C^+_{np}C_{mp}(1-\delta_{np})(1-\delta_{mp}), \tag{58.19}$$

где $E_S(f)$ — энергия f-го синглетного возбуждения молекулы с учетом изменения при возбуждении ее статического взаимодействия со всеми другими молекулами; E_T — аналогичная величина для нижайшего триплетного возбуждения молекулы; $M^S_{nm}(f)$ и M^T_{nm} — матричные элементы передачи, соответственно, f-го синглетного и нижайшего триплетного возбуждений между молекулами $\boldsymbol{n}$ и $\boldsymbol{m}$; V_{nm} — матричный элемент взаимодействия молекул $\boldsymbol{n}$ и $\boldsymbol{m}$, находящихся в триплетных состояниях. При этом $M^S_{nn}(f) = M^T_{nn} = V_{nn} = 0$. Множители типа $(1-\delta_{nm})$ учитывают невозможность присутствия двух триплетных возбуждений на одной молекуле.

Пусть взаимодействие синглетных и парных триплетных возбуждений определяется гамильтонианом

$$H_{S2T} = \frac{1}{2}\sum_{n,\,m,\,f} [W_{nm}(f)\,C^+_{nm}B_n(f) + \text{э. с.}],\quad W_{nn} = 0. \tag{58.20}$$

Перейдем в гамильтониане системы взаимодействующих синглетных и парных триплетных возбуждений

$$H = H_S + H_{2T} + H_{S-2T} \tag{58.21}$$

к экситонным представлениям с помощью унитарных преобразований

$$B_n(f) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k B_k(f)\exp(i\boldsymbol{kn}), \tag{58.22}$$

$$C_{nm} = \frac{1}{N}\sum_{k,\,q} C_k(q)\exp\left\{i\left[\frac{k}{2}(\boldsymbol{n}+\boldsymbol{m}) + \boldsymbol{q}(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})\right]\right\}, \tag{58.23}$$

где

$$C_k(q) = C_k(-q) = \frac{1}{\sqrt{3}} \sum_{s_z} (-1)^{1-s_z} B_{1/2\, k+q}(s_z)\, B_{1/2\, k-q}(-s_z). \tag{58.23а}$$

Волновой вектор k в (58.23) характеризует суммарный квазиимпульс $k = k_1 + k_2$ двух триплетных экситонов, а $2q$ — разность квазиимпульсов. Операторы $B_k(f)$ и $C_k(q)$ перестановочны между собой и удовлетворяют соотношениям

$$\begin{aligned} [B_k(f),\ B^+_{k_1}(f_1)] &= \delta_{ff_1}\delta_{kk_1}, \\ [C_k(q),\ C^+_{k_1}(q_1)] &= \delta_{kk_1}(\delta_{qq_1} + \delta_{q,-q_1}). \end{aligned} \tag{58.24}$$

Подставив (58.22) и (58.23) в (58.21), находим

$$\begin{aligned} H = \sum_k \Big\{ \sum_f E^S_k(f)\, B^+_k(f)\, B_k(f) + \sum_q E^T_k(q)\, C^+_k(q)\, C_k(q) + \\ + \frac{1}{N} \sum_{q,\, q_1} V_k(q,\ q_1)\, C^+_k(q)\, C_k(q) + \\ + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{q,\, f} [W_k(q)\, C^+_k(q)\, B_k(f) + \text{э. с.}] \Big\}, \end{aligned} \tag{58.25}$$

где

$$E^S_k(f) = E_S(f) + \sum_n M^S_{n0} \exp(ikn) \tag{58.26}$$

— энергия синглетных экситонов с волновым вектором k в полосе f;

$$E^T_k(q) = E_T + \sum_n M^T_{n_0} \exp\left[i\left(\frac{k}{2} + q\right)n\right], \tag{58.27}$$

$$\begin{aligned} V_k(q,\ q_1) = \frac{1}{2} \sum_n \{V_{n0} \exp[i(q_1 - q)\, n] - \\ - 2M_{n0} e^{ikn/2} [\exp(-iqn) + \exp(iq_1 n)]\} - E_T, \end{aligned} \tag{58.28}$$

$$W_k(q) = \frac{1}{2} \sum_n W_{n0} \exp\left[i\left(\frac{k}{2} - q\right)n\right]. \tag{58.29}$$

Учитывая, что согласно (58.23а) $C^+_k(q)\, C_k(q)$ и $C^+_k(-q)\, C_k(-q)$ описывают одну пару триплетных экситонов с противоположными спинами и волновыми векторами $k_1 = \frac{1}{2}k + q$ и $k_2 = \frac{1}{2}k - q$, получаем из (58.27), что энергия такой пары экситонов (без учета их взаимодействия) определяется равенством

$$E^{2T}_k(q) = E^T_k(q) + E^T_k(-q) = 2\left(E_T + \sum_n M^T_{n0} e^{ikn/2} \cos(qn)\right). \tag{58.30}$$

Первое слагаемое в фигурных скобках (58.28) учитывает взаимодействие между триплетными экситонами в паре, второе и третье слагаемые характеризуют «эффект отталкивания», обусловленный невозможностью одновременного присутствия двух триплетных возбуждений на одной молекуле.

Согласно общему выражению (46.34) поперечный тензор комплексной диэлектрической проницаемости, описывающий в длинноволновом приближении ($Qa \ll 1$) отклик системы взаимодействующих синглетных пар и триплетных экситонов на внешнее электромагнитное возмущение частоты ω, определяется выражением

$$\varepsilon(\boldsymbol{Q}, \tilde{\omega}) = \varepsilon_0 - \frac{4\pi}{v\omega\hbar} \sum_f E_s(f)\, \boldsymbol{d}_f^2 G_f(\boldsymbol{Q}, \tilde{\omega}), \qquad \tilde{\omega} = \omega + i\gamma, \tag{58.31}$$

где $\boldsymbol{d}_f$ и γ_f — дипольный электрический момент и параметр релаксации f-го синглетного возбуждения;

$$G_f(\boldsymbol{Q}, \tilde{\omega}) \equiv \langle\langle B_{\boldsymbol{Q}}(f);\ B_{\boldsymbol{Q}}^{+}(f)\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\tilde{\omega}t} G_f(\boldsymbol{Q}, t)\, dt \tag{58.32}$$

— фурье-образ запаздывающей гриновской функции

$$G_f(\boldsymbol{Q}, t) \equiv -i\Theta(t) \langle 0 | [B_{\boldsymbol{Q}}(f, t);\ B_{\boldsymbol{Q}}^{+}(f, 0)] | 0\rangle \tag{58.33}$$

синглетных возбуждений, соответствующих волновому вектору $\boldsymbol{Q}$ света. При этом

$$B_{\boldsymbol{Q}}(f, t) = e^{iHt/\hbar} B_{\boldsymbol{Q}} e^{-iHt/\hbar}.$$

Усреднение $\langle 0 | \ldots | 0\rangle$ в (58.33) ведется по основному состоянию кристалла.

Для вычисления фурье-образа (58.32) запаздывающей гриновской функции (58.33) воспользуемся уравнением (Д.6) математического дополнения. Тогда получим, учитывая перестановочные соотношения (58.24), уравнение

$$[\tilde{\omega} - E_{\boldsymbol{Q}}^{S}(f)]\, G_f(\boldsymbol{Q}, \tilde{\omega}) = 1 + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{q}} W_{\boldsymbol{Q}}^{*}(\boldsymbol{q}) \langle\langle C_{\boldsymbol{Q}}(\boldsymbol{q});\ B_{\boldsymbol{Q}}^{+}(f)\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}. \tag{58.34}$$

Применяя к фурье-образу $\langle\langle C_{\boldsymbol{Q}}(\boldsymbol{q});\ B_{\boldsymbol{Q}}^{+}(f)\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}$ снова уравнение (Д.6), находим второе уравнение

$$[\tilde{\omega} - E_{\boldsymbol{Q}}^{2T}(\boldsymbol{q})] \langle\langle C_{\boldsymbol{Q}}(\boldsymbol{q});\ B_{\boldsymbol{Q}}^{+}(f)\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = \frac{1}{\sqrt{N}} [W_{\boldsymbol{Q}}(\boldsymbol{q}) + W_{\boldsymbol{Q}}(-\boldsymbol{q})]\, G(\boldsymbol{Q}, \tilde{\omega}) +$$

$$+ \frac{1}{N} \sum_{\boldsymbol{q}_1} [V_{\boldsymbol{Q}}(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}_1) + V_{\boldsymbol{Q}}(-\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}_1)] \langle\langle C_{\boldsymbol{Q}}(\boldsymbol{q}_1);\ B_{\boldsymbol{Q}}^{+}(f)\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}. \tag{58.35}$$

В интересующем нас длинноволновом приближении ($Qa \ll 1$) в уравнениях (58.34) и (58.35) можно положить $\boldsymbol{Q} \approx 0$. Тогда,

разделив обе части уравнения (58.35) на $\tilde{\omega}-E^{2T}(\boldsymbol{q})$ и умножив на $\frac{1}{\sqrt{N}}\exp(i\boldsymbol{qn})$, получим после суммирования по $\boldsymbol{q}$ и учета (58.28) и (58.29) следующее уравнение:

$$F_f(\boldsymbol{n},\ \tilde{\omega})=\frac{1}{N}\sum_{m,\ q}[\tilde{\omega}-E^{2T}(\boldsymbol{q})]^{-1}\{G_f(0,\ \tilde{\omega})\,W_{m0}\cos(\boldsymbol{qm})+$$

$$+[V_{m0}\cos(\boldsymbol{qm})-2M^T_{m0}]\,F_f(\boldsymbol{m},\ \tilde{\omega})\}\exp(i\boldsymbol{qn}),\quad (58.36)$$

где использовано краткое обозначение

$$F_f(\boldsymbol{n},\ \tilde{\omega})=F_f(-\boldsymbol{n},\ \tilde{\omega})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{q}}\langle\langle C_0(\boldsymbol{q});\ B_0^+(f)\rangle\rangle\exp(i\boldsymbol{qn}).\quad (58.37)$$

Подставив значение (58.29) в уравнение (58.34) и учитывая (58.37), преобразуем (58.34) к виду

$$[\tilde{\omega}-E_0^S(f)]\,G_f(0,\ \tilde{\omega})=1+\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{n}}W^*_{\boldsymbol{n}0}F_f(\boldsymbol{n},\ \omega).\quad (58.38)$$

Исключая из системы уравнений (58.36) и (58.38) функции $F_f(\boldsymbol{n},\ \tilde{\omega})$, найдем явные выражения фурье-образов $G_f(0,\ \tilde{\omega})\equiv G_f(\tilde{\omega})$, определяющих в (58.31) диэлектрическую проницаемость. Вследствие быстрого убывания матричных элементов $W_{\boldsymbol{n}0}$, $V_{\boldsymbol{n}0}$ и $M^T_{\boldsymbol{n}0}$ при возрастании $|\boldsymbol{n}|$ в суммах по $\boldsymbol{n}$ можно учитывать только ближайших соседей.

В частном случае одномерного кристалла в хорошем приближении можно положить

$$W_{\boldsymbol{n}0}/W=V_{\boldsymbol{n}0}/V=M^T_{\boldsymbol{n}0}/M_T=\frac{1}{2}(\delta_{\boldsymbol{n}a}+\delta_{\boldsymbol{n},\,-a}).\quad (58.39)$$

Пусть для определенности $M_T>0$. Введем далее функцию

$$F_f(\tilde{\omega})=\frac{1}{2}[F(a,\ \tilde{\omega})+F(-a,\ \tilde{\omega})]\quad (58.40)$$

и безразмерные величины

$$\xi=\frac{\omega-2E_T}{2M_T},\quad \alpha=\frac{V}{2M_T},\quad \beta=\frac{W}{2M_T},\quad \Delta_f=\frac{2E_T-E_0^S(f)}{2M_T}.\quad (58.41)$$

При значениях (58.39) уравнения (58.36) и (58.38) преобразуются к виду

$$\begin{aligned}&F_f(\tilde{\omega})=[1+I_1(\tilde{\xi})-\alpha I_2(\tilde{\xi})]^{-1}\,\beta I_2(\tilde{\xi})\,G_f(\tilde{\omega}),\\&(\tilde{\xi}+\Delta_f)\,G_f(\tilde{\omega})=\frac{1}{2M_T}+\beta F_f(\tilde{\omega}),\end{aligned}\quad (58.42)$$

где

$$\tilde{\xi} = \xi + i\gamma/2M_T,$$

$$I_l(\xi) \equiv \frac{1}{N}\sum_q \frac{\cos^l(qa)}{\xi - \cos(qa)} \approx \frac{1}{\pi}\int_0^\pi \frac{\cos^l x\, dx}{\xi - \cos x}, \qquad l = 1,2. \tag{58.43}$$

Вычисляя интеграл, находим

$$I_1(\xi) = \frac{|\xi| - \sqrt{\xi^2-1}}{\sqrt{\xi^2-1}}, \qquad I_2 = \xi I_1 \text{ при } |\xi| > 1, \tag{58.44а}$$

$$I_1(\xi) = -\frac{\sqrt{1-\xi^2} + i\xi}{\sqrt{1-\xi^2}}, \quad I_2 = \xi I_1 \text{ при } |\xi| \leqslant 1. \tag{58.44б}$$

Исключая из уравнений (58.42) функции $F_f(\omega)$, получаем окончательное выражение для фурье-образа запаздывающей функции Грина, соответствующей f-й полосе синглетных экситонов при $Qa \ll 1$:

$$G_f(\tilde{\omega}) = \frac{1}{2M_T}\left\{\tilde{\xi} + \Delta_f - \frac{\beta^2\tilde{\xi} I_1(\tilde{\xi})}{1 + I_1(\tilde{\xi})(1-\alpha\tilde{\xi})}\right\}^{-1}. \tag{58.45}$$

Согласно (58.31) мнимая часть (58.44) дает вклад в мнимую часть диэлектрической проницаемости и, следовательно, в поглощение кристаллом света данной частоты ω.

Предположим, что частота ω попадает в область частот полосы двух триплетных возбуждений (58.30) при $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{Q} \approx 0$. В этом случае согласно (58.41) выполняется неравенство

$$|\xi| \leqslant 1. \tag{58.46}$$

Пренебрегая малой мнимой частью в $\tilde{\xi}$ и учитывая (58.44б), находим, что в области частот, удовлетворяющих неравенству (58.46), мнимая часть отлична от нуля и равна

$$\operatorname{Im} G_f(\tilde{\omega}) = -\frac{\beta^2\sqrt{1-\xi^2}}{2M_T\varphi(\xi)}\left\{\left[\xi + \Delta_f + \frac{\beta^2(\alpha-\xi)}{\varphi(\xi)}\right]^2 + \frac{\beta^4(1-\xi^2)}{\varphi^2(\xi)}\right\}^{-1}, \tag{58.47}$$

где

$$\varphi(\xi) \equiv 1 + \alpha^2 - 2\alpha\xi. \tag{58.48}$$

Поглощение, определяемое выражением (58.45), обусловлено рождением через виртуальные синглетные состояния f пары триплетных экситонов с противоположными спинами. Относительный вклад каждого f-го виртуального синглетного состояния (это могут быть и вибронные молекулярные возбуждения) и вносимое им распределение интенсивности в полосе поглощения зависит от значений параметров $\boldsymbol{d}_f$, Δ_f, α, β и M_T. Рассмотрим некоторые предельные случаи.

1) Энергия f-го синглетного экситона $E_0^S(f)$ близка к энергии пары триплетных экситонов $2E_T$ так, что выполняется неравенство

$$|\Delta_f| \equiv \left|\frac{2E_T - E_0^S(f)}{2M_T}\right| \leqslant 1. \tag{58.49}$$

В этом случае в интервале частот ω, удовлетворяющих неравенству (58.46), найдется частота ω_0, при которой выполняется равенство

$$\xi_0 + \Delta_f \equiv \frac{\omega_0 - E_0^S(f)}{2M_T} \approx 0. \tag{58.50}$$

При частоте $\omega = \omega_0$ функция (58.47) имеет максимальное значение. Этот случай соответствует «резонансному» возбуждению пары триплетных экситонов через реальное синглетное состояние с энергией $E_0^S(f)$. В пределе $\beta^2/\varphi(\xi_0) \to 0$ такой максимум переходит в дельта-функцию

$$\operatorname{Im} G_f(\omega) \approx -\frac{1}{2M_T}\delta(\xi + \Delta_f), \qquad \frac{\beta^2}{\varphi(\xi_0)} \to 0, \quad |\xi| \leqslant 1.$$

Если $\beta^2/\varphi(\xi_0) \neq 0$, то максимум выражен менее резко и пары триплетных экситонов возбуждаются со значительной вероятностью во всей области частот ω, определяемой неравенством

$$-2M_T \leqslant \omega - 2E_T \leqslant 2M_T, \tag{58.51}$$

где согласно (58.30) величина $4M_T$ соответствует энергетической ширине зоны свободных двойных триплетных возбуждений.

2) Частота света попадает в область частот, соответствующих энергии пары триплетных экситонов, но энергия виртуального синглетного уровня $E_0^S(f)$ значительно отличается от энергии пары триплетных экситонов так, что выполняются неравенства

$$|\Delta_f| \equiv \frac{|2E_T - E_0^S(f)|}{2M_T} > \alpha,\ \beta \text{ и } 1. \tag{58.52}$$

Тогда из (58.47) следует простое выражение

$$\operatorname{Im} G_f(\tilde{\omega}) \approx -\frac{\beta^2}{2M_T\Delta_f^2\varphi(\xi)}\sqrt{1-\xi^2}, \quad |\xi| \leqslant 1, \tag{58.53}$$

из которого следует, что вероятность возбуждения пары триплетных экситонов через далекий виртуальный синглетный уровень пропорциональна отношению

$$\frac{\beta^2}{\Delta_f^2} = \left(\frac{W}{2E_T - E_0^S(f)}\right)^2.$$

Рассмотрим, наконец, область частот, лежащих вне полосы (58.51) двойных триплетных возбуждений. В этом случае $|\xi|>1$. Поэтому, подставив (58.44а) в (58.45), получаем

$$G_f(\tilde{\omega})\approx\frac{\varphi(\tilde{\xi})}{2M_T[(\tilde{\xi}+\Delta_f)\varphi(\tilde{\xi})+\beta^2\alpha]}. \tag{58.54}$$

Если частота ω попадает в область значений, при которых выполняется неравенство

$$\alpha\beta^2\ll|\varphi(\xi)|\equiv|1+\alpha^2-2\alpha\tilde{\xi}|, \tag{58.55}$$

то (58.54) можно заменить приближенным значением

$$G_f(\tilde{\omega})\approx[2M_T(\tilde{\xi}+\Delta_f)]^{-1}\equiv[\tilde{\omega}-E_0^S(f)]^{-1},$$

из которого следует

$$\operatorname{Im}G_f(\tilde{\omega})=-\frac{\gamma}{[\omega-E_0^S(f)]^2+\gamma^2}. \tag{58.56}$$

Следовательно, функция (58.56) определяет в (58.31) поглощение, обусловленное синглетными экситонами полосы f.

Для исследования значения (58.54) при частотах, не попадающих в область полос двойного триплетного и синглетного возбуждений, т. е. при

$$|\xi|>1 \quad\text{и}\quad |\xi+\Delta_f|\equiv\frac{|\omega-E_0^S(f)|}{2M_T}\neq 0, \tag{58.57}$$

введем величину

$$\xi_0=\frac{1+\alpha^2}{2\alpha}, \tag{58.58}$$

тогда $\varphi(\xi)=2\alpha(\xi_0-\xi)$ и (58.54) преобразуется к виду

$$2M_TG_f(\tilde{\omega})=\frac{\tilde{\xi}-\xi_0}{(\tilde{\xi}-\xi_1)(\tilde{\xi}-\xi_2)}, \tag{58.59}$$

где

$$\xi_{1,2}=\frac{1}{2}[\Delta_f-\xi_0\pm\sqrt{(\Delta_f+\xi_0)^2+2\beta^2}]. \tag{58.60}$$

Положим $\xi_1>\xi_2$, тогда, выделяя в (58.59) мнимую часть, находим функцию, определяющую поглощение,

$$\operatorname{Im}\{2M_TG_f(\tilde{\omega})\}=$$
$$=[(\Delta_f+\xi_0)^2+2\beta^2]^{-1/2}\left[\frac{(\xi_1-\xi_0)\gamma}{(\xi-\xi_1)^2\,2M_T+\gamma^2}-\frac{(\xi_0-\xi_2)\gamma}{(\xi-\xi_2)^2\,2M_T+\gamma^2}\right] \tag{58.61}$$

в области дискретных частот

$$\omega_i=2E_T+2M_T\xi_i,\qquad i=1,\ 2. \tag{58.61а}$$

В частном случае, когда $|\Delta_f+\xi_0|\gg\beta$ и $\xi_0>0$, максимумы поглощения будут при значениях ξ, равных

$$\xi_1\approx\Delta_f+\beta\,(\Delta_f+\xi_0)^{-1},\qquad \xi_2=-\xi_0-\beta\,(\Delta_f+\xi_0)^{-1}.$$

Поглощение в области частот (58.61а) может наблюдаться только при выполнении условия $|\xi_0|>1$ (58.58), следовательно, при

$$\alpha=|V|\,(2M_T)^{-1}>1.$$

§ 59. Влияние парамагнитных примесей на возбуждение триплетных экситонов

В экспериментах Эванса [401, 402] было показано, что наличие в молекулярных кристаллах парамагнитных примесей приводит к заметному усилению триплетных переходов. Один из механизмов такого усиления базировался на учете обменного взаимодействия между примесной молекулой и основными молекулами кристалла. Теория этого явления развивалась Гайдидеем [403]. Ниже мы рассмотрим основные черты теории усиления (за счет обменного взаимодействия с парамагнитной примесью) вероятности возбуждения светом (через виртуальные синглетные возбуждения молекул) триплетных экситонов.

Предположим, что в узле $\boldsymbol{n}=0$ простого кубического молекулярного кристалла молекула основного вещества заменена парамагнитной молекулой (атом, молекула O_2 или NO и т. д.), имеющей спин S_0. Будем учитывать только основное синглетное, первое триплетное и ряд синглетных возбужденных состояний молекул кристалла. При наличии парамагнитной примеси переход кристалла в триплетное возбужденное состояние под действием света может осуществляться при одновременном изменении ориентации спина примесной молекулы так, чтобы суммарный спин возбужденного состояния молекулы основного вещества и примеси остался равным S_0. Такое возбуждение ниже будем называть «парным».

Парному возбуждению можно сопоставить оператор уничтожения возбуждения

$$C_{n0}=[2S_0\,(S_0+1)]^{-1/2}\times$$
$$\times\left[S_0^+B_n\,(S_z=1)+S^-B_n\,(S_z=-1)-\sqrt{2}\,S_0^zB_n\,(S_z=0)\right] \qquad (59.1)$$

и эрмитово сопряженный к нему C_{n0}^+-оператор рождения возбуждения. Здесь спиновые операторы S_0^+, S_0^- и S_0^z (см. § 17), соответственно, увеличивающий, уменьшающий на единицу и не изменяющий проекцию спина примеси на выделенное направление квантования. В приближении малого числа возбуждений

операторы парных возбуждений удовлетворяют коммутационным соотношениям *)

$$[C_{n0},\ C^{+}_{m0}]=\delta_{nm},\qquad [C_{n0},\ C_{m0}]=0. \tag{59.2}$$

Оператор энергии парных возбуждений с учетом обменного взаимодействия между триплетными возбуждениями можно записать в виде

$$H_T=\sum_{n} E_T C^{+}_{n0}C_{n0}+\sum_{n,\,m} M^{T}_{nm}C^{+}_{n0}C_{m0}. \tag{59.3}$$

Здесь E_T — энергия триплетного возбуждения молекулы (изменение энергии примесной молекулы при изменении проекции ее спина на единицу не учитывается, так как оно значительно меньше энергии триплетных возбуждений); M^{T}_{nm} — матричный элемент обмена триплетным возбуждением между молекулами $\boldsymbol{n}$ и $\boldsymbol{m}$; при этом $M^{T}_{nn}=0$.

Наряду с парными возбуждениями учтем синглетные возбужденные состояния f с отличными от нуля электрическими дипольными моментами переходов $\boldsymbol{d}_f$. Если пренебречь взаимодействием возбуждений, относящихся к разным f, то оператор энергии синглетных возбуждений можно записать в виде

$$H_s=\sum_{n,\,f} E_s(f)\,B^{+}_{n}(f)\,B_n(f)+\sum_{n,\,m} M^{s}_{nm}(f)\,B^{+}_{m}(f)\,B_n(f). \tag{59.4}$$

Здесь $B^{+}_{n}(f)$ и $B_n(f)$ — операторы рождения и уничтожения синглетного возбуждения с энергией $E_s(f)$ на молекуле $\boldsymbol{n}$ с учетом статического влияния окружения; $M^{s}_{nm}(f)$ — матричный элемент обмена возбуждением f между молекулами $\boldsymbol{n}$ и $\boldsymbol{m}$, $M^{s}_{nn}=0$. Вследствие отсутствия основной молекулы в узле $\boldsymbol{n}$ в суммах (59.3) и (59.4) исключаются слагаемые с $\boldsymbol{n}=\boldsymbol{m}=0$. Для упрощения вычислений в дальнейшем это ограничение не будет учитываться.

Обменное взаимодействие между молекулами, находящимися в f-х синглетных возбужденных состояниях, и примесной молекулой запишем в виде

$$H_{\text{int}}=\sum_{n,\,f}[W_{n0}(f)\,C^{+}_{n0}B_n(f)+\text{э. с.}],\qquad W_{00}=0, \tag{59.5}$$

где W_{n0} пропорционально $\sqrt{S_0(S_0+1)}$ и концентрации примеси. Мы предполагаем для простоты, что примесь не искажает решетку кристалла и может находиться с одинаковой вероятностью в любом месте кристалла.

*) При выводе этих коммутационных соотношений проведено усреднение по значениям проекций спина примесной молекулы. Во всем последующем изложении все соотношения относятся к таким усредненным величинам.

Для вычисления диэлектрической проницаемости (58.31) надо знать фурье-образ

$$G_f(\boldsymbol{Q}, \tilde{\omega}) = \sum_{n-m} e^{i\boldsymbol{Q}(n-m)} \langle\langle B_n(f);\ B_m^+(f)\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}, \tag{59.6}$$

где

$$\tilde{\omega} = \omega + i\gamma,$$

$$\langle\langle B_n(f);\ B_m^+(f)\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = \frac{1}{\hbar}\int e^{i\tilde{\omega}t} \langle\langle B_n(f);\ B_m^+(f)\rangle\rangle_t\, dt, \tag{59.7}$$

по временной и пространственным переменным от запаздывающей функции Грина

$$\langle\langle B_n(f);\ B_m^+(f)\rangle\rangle_t \equiv -i\Theta(t)\langle 0\,|\,[B_n(f, t),\ B_m^+(f, 0)]\,|\,0\rangle \tag{59.8}$$

операторов дипольных синглетных возбуждений. При этом

$$B_n(f, t) = e^{iHt/\hbar} B_n(f)\, e^{-iHt/\hbar} \tag{59.9}$$

— гайзенберговское представление оператора $B(f)$ в системе с гамильтонианом

$$H = H_T + H_s + H_{\text{int}}. \tag{59.10}$$

Вычисление фурье-образа (59.7) по временной переменной можно выполнить, используя уравнение (Д.6) приложения. Применяя (Д.6) к $\langle\langle B_n(f);\ B_m^+(f)\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}$, находим при $\boldsymbol{n}, \boldsymbol{m} \neq 0$

$$[\hbar\tilde{\omega} - E_s]\langle\langle B_n(f);\ B_m^+(f)\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} =$$

$$= \delta_{nm} + \sum_p M_{np}^s \langle\langle B_p;\ B_m^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} + W_{n0}^* \langle\langle C_{n0};\ B_m^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}. \tag{59.11}$$

Применяя далее уравнение (Д.6) к фурье-образу $\langle\langle C_{n0};\ B_m^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}$, получаем второе уравнение

$$[\hbar\tilde{\omega} - E_T]\langle\langle C_{n0};\ B_m^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} =$$

$$= \sum_p M_{np}^T \langle\langle C_{n0};\ B_m^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} + W_{n0}\langle\langle B_n;\ B_m^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}. \tag{59.12}$$

После умножения уравнения (59.11) на $\exp[i\boldsymbol{Q}(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})]$ и суммирования по $\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m}$ получаем

$$[\hbar\tilde{\omega} - E_{sf}(\boldsymbol{Q})] \sum_{n-m} e^{i\boldsymbol{Q}(n-m)} \langle\langle B_n(f);\ B_m^+(f)\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} =$$

$$= 1 + \sum_{n-m} e^{i\boldsymbol{Q}(n-m)} W^* \langle\langle C_{n0};\ B_m^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}, \tag{59.13}$$

где

$$E_{sf}(\boldsymbol{Q}) = E_s + \sum_{n-p} M_{np}(f) \exp[i\boldsymbol{Q}(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{p})] \tag{59.14}$$

— энергия синглетных экситонов в полосе f.

Проведя аналогичное преобразование с уравнением (59.12), находим

$$\sum_{n-m} e^{iQ(n-m)} \left\{\left[\hbar\tilde{\omega} - E_T(Q)\right] \langle\langle C_{n0};\ B_m^+ \rangle\rangle_{\tilde{\omega}} - \right.$$

$$\left. - W_{n0} \langle\langle B_n(f);\ B_m^+(f) \rangle\rangle_{\tilde{\omega}}\right\} = 0, \qquad (59.15)$$

$$E_T(Q) = E_T + \sum_{n-m} M^T_{n,m} \exp\left[iQ(n-m)\right]$$

— энергия триплетных экситонов.

Уравнение (59.15) удовлетворяется, если

$$\langle\langle C_{n0};\ B_n^+(f) \rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = \frac{W_{n0}}{\hbar\tilde{\omega} - E_T(Q)} \langle\langle B_n(f);\ B_m^+(f) \rangle\rangle_{\tilde{\omega}}.$$

Подставив это значение в (59.13) и учитывая (59.6), получаем окончательное выражение

$$G_f(Q,\ \tilde{\omega}) = \frac{\hbar\tilde{\omega} - E_T(Q)}{\left[\hbar\tilde{\omega} - E_T(Q)\right]\left[\hbar\tilde{\omega} - E_{sf}(Q)\right] - W_f^2}, \qquad (59.16)$$

где величина W_f определяется уравнением

$$\sum_{n-m} e^{iQ(n-m)} |\, W_{n0}\,|^2 \langle\langle B_m(f);\ B_m^+(f) \rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = W_f^2 G_f(Q,\ \tilde{\omega}).$$

Согласно (58.31) спектральное распределение поглощения света определяется функцией

$$\operatorname{Im} \varepsilon(Q,\ \tilde{\omega}) = -\frac{4\pi}{v\omega\hbar} \sum_f E_{sf} \boldsymbol{d}_f^2 \operatorname{Im} G_f(Q,\ \tilde{\omega}). \qquad (59.17)$$

В области частот $\hbar\omega = E_T(Q)$, соответствующих образованию в кристалле триплетных экситонов, вклад в поглощение от f-го виртуального синглетного состояния определяется согласно (59.15) выражением

$$-\operatorname{Im} G_f(Q,\ \tilde{\omega}) = \frac{\hbar\gamma_f \left(W_f^2 + \hbar^2\gamma_f^2\right)}{\hbar^2\gamma_f^2 \left[\hbar\omega - E_{sf}(Q)\right]^2 + \left(W_f^2 + \hbar^2\gamma_f^2\right)^2}. \qquad (59.18)$$

Чем меньше отличается энергия виртуального синглетного уровня $E_{sf}(Q)$ от энергии триплетного возбуждения, тем больший вклад вносит этот уровень в вероятность образования триплетного возбуждения.

Для упрощения вычислений мы пренебрегли нарушением трансляционной симметрии решетки из-за замены в узле $n = 0$ основной молекулы парамагнитной примесью. Учет этого обстоятельства приведет к тому, что светом будет возбуждаться не только

подуровень триплетной экситонной зоны с волновым вектором $\boldsymbol{Q}$, но и другие подуровни этой зоны. Однако общая вероятность возбуждения светом триплетных экситонов при этом не изменится.

§ 60. Взаимодействие триплетных экситонов с колебаниями решетки

Взаимодействие триплетных экситонов с колебаниями решетки существенно сказывается на их свойствах. В частности, оно определяет характер их движения в кристалле. Теория этого явления рассматривалась рядом авторов [404—406]. В этом параграфе мы изложим основные элементы теории на примере кристаллов с одной молекулой в элементарной ячейке, уделяя основное внимание рассмотрению взаимодействия с колебаниями решетки электронных состояний с узкой экситонной зоной. Экситонную зону будем называть узкой, если ее энергетическая ширина меньше средней энергии теплового движения.

Запишем оператор энергии экситонов в узельном представлении

$$H_{\text{ex}} = \sum_{n,\, m} (\epsilon\delta_{nm} + M_{nm})\, B_n^{+} B_m; \tag{60.1}$$

здесь ϵ — энергия невырожденного возбужденного состояния молекулы с учетом статического взаимодействия с окружением; M_{nm} — матричный элемент обмена возбуждением между молекулами $\boldsymbol{n}$ и $\boldsymbol{m}$; B_n^{+}, B_n — операторы возбужденных состояний на молекуле $\boldsymbol{n}$. При малом числе возбуждений эти операторы удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[B_n,\ B_m] = 0, \quad [B_n,\ B_m^{+}] = \delta_{nm}. \tag{60.2}$$

Оператор энергии колебаний решетки (без учета энергии нулевых колебаний)

$$H_{\text{vib}} = \hbar \sum_{s} \Omega_s b_s^{+} b_s \tag{60.3}$$

выражается через операторы рождения b_s^{+} и уничтожения b_s фононов частоты Ω_s, удовлетворяющие перестановочным соотношениям

$$[b_s,\ b_{s_1}] = 0, \quad [b_s,\ b_{s_1}^{+}] = \delta_{ss_1}.$$

Наконец, оператор взаимодействия экситонов и колебаний решетки в линейном приближении по смещениям нормальных координат в простейшем случае можно записать в виде

$$H_{\text{int}} = \sum_{s,\, n,\, m} D_{nm}(s)\, B_n^{+} B_m \varphi_s. \tag{60.4}$$

Здесь и ниже мы используем вспомогательные операторы фононов

$$\varphi_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(b_s + b_s^+), \qquad \pi_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(b_s^+ - b_s), \tag{60.5}$$

удовлетворяющие перестановочным соотношениям

$$[\varphi_s,\ \pi_{s_1}] = \delta_{ss_1}, \qquad [\varphi_s,\ \varphi_{s_1}] = [\pi_s,\ \pi_{s_1}] = 0. \tag{60.6}$$

Характерной особенностью упрощенного оператора взаимодействия (60.4) является то, что в идеальном кристалле он описывает однофононные процессы, при которых изменяется энергия свободного экситона, но не меняется его квазиимпульс. Такое упрощение допустимо для состояний с узкими экситонными зонами.

Согласно общей теории запаздывающих двухвременных функций [407, 408] для определения элементарных возбуждений в системе взаимодействующих частиц достаточно вычислить фурье-образы временных запаздывающих гриновских функций. Полюсы ($\tilde{E}_i$) таких функций в комплексной плоскости энергий $\tilde{E}$ определяют энергию ($\mathrm{Re}\,\tilde{E}_i$) и затухание ($-\mathrm{Im}\,\tilde{E}_i$) элементарных возбуждений и их зависимость от температуры.

Рассмотрим двухвременную запаздывающую гриновскую функцию операторов электронных возбуждений молекул кристалла

$$\langle\langle B_n;\ B_p^+\rangle\rangle_t \equiv -i\Theta(t)\,\mathrm{Sp}\,\{\rho\,[B_n(t);\ B_p(0)]\}, \tag{60.7}$$

где

$$B_n(t) = \exp(iHt/\hbar)\,B_n \exp(-iHt/\hbar)$$

— гайзенберговское представление оператора с гамильтонианом полной системы

$$H = H_{\mathrm{ex}} + H_{\mathrm{vib}} + H_{\mathrm{int}}.$$

Согласно уравнению (Д.4) математического дополнения фурье-образ гриновской функции (60.7) по временной переменной

$$G_{mp}(\tilde{E}) \equiv \langle\langle B_m;\ B_p^+\rangle\rangle_E = \frac{1}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\tilde{\omega}t}\,\langle\langle B_m;\ B_p^+\rangle\rangle_t\,dt, \tag{60.8}$$

где $\tilde{E} = \hbar\tilde{\omega}$ $(\tilde{\omega} = \omega + i\gamma,\ \gamma \to +0)$ удовлетворяет уравнению

$$\tilde{E}\,\langle\langle B_m;\ B_p^+\rangle\rangle_{\tilde{E}} = [B_m,\ B_p^+] + \langle\langle [B_m,\ H];\ B_p^+\rangle\rangle_{\tilde{E}}.$$

При учете явного вида H получаем уравнение

$$(\tilde{E} - \epsilon)\,G_{mp}(\tilde{E}) = \delta_{mp} + \sum_{m_1} M_{mm_1} G_{m_1 p}(\tilde{E}) + \sum_{s,\,m_1} D_{mm_1}(s)\,\Phi_{m_1 p}(s,\ \tilde{E}), \tag{60.9}$$

где

$$\Phi_{mp}(s,\ \tilde{E}) \equiv \langle\langle B_m\varphi_s;\ B_p^+\rangle\rangle_{\tilde{E}}$$

— фурье-образ гриновской функции от трех операторов $B_m\varphi_s$ и B_p^+. Уравнение для этой функции составляется также с помощью (Д.4). Получаем

$$(\tilde{E}-\epsilon)\,\Phi_{mp}(s,\ \tilde{E}) = \sum_{m_1} M_{mm_1}\Phi_{m_1p}(s,\ \tilde{E}) + \hbar\Omega_s\Pi_{mp}(s,\ E) + \\ + \sum_{s,\ m_1} D_{mm_1}(s)\,\langle\langle\varphi_{s_1}B_{m_1}\varphi_s;\ B_p^+\rangle\rangle_{\tilde{E}}, \qquad (60.10)$$

где Π_{mp} — новая гриновская функция от трех операторов

$$\Pi_{mp}(s,\ \tilde{E}) \equiv \langle\langle B_m\pi_s;\ B_p^+\rangle\rangle_{\tilde{E}}.$$

С помощью (Д.4) находим уравнение и для нее

$$(\tilde{E}-\epsilon)\,\Pi_{mp}(s,\ \tilde{E}) = \\ = \sum_{m_1} M_{mm_1}\Pi_{m_1p}(s,\ \tilde{E}) + \sum_{s,\ m_1} D_{mm_1}(s_1)\,\langle\langle\varphi_s\pi_sB_{m_1};\ B_p^+\rangle\rangle_{\tilde{E}} - \\ - \sum_{m_1,\ m_2} D_{m_1m_2}(s)\,\langle\langle B_mB_{m_1}^+B_{m_2};\ B_p^+\rangle\rangle_{\tilde{E}} - \hbar\Omega_s\Phi_{mp}(s). \qquad (60.11)$$

Уравнения (60.10) и (60.11) содержат функции Грина от четырех операторов. Используя (Д.4), для них можно получить уравнения, содержащие функции Грина более высоких порядков. Продолжая этот процесс, найдем бесконечную систему зацепляющихся уравнений. Как правило, точное решение такой бесконечной системы уравнений невозможно. Ее приходится обрывать на некотором этапе. Делается это путем приближенного выражения функций высокого порядка через функции низших порядков. Такой приближенный характер решения является неизбежным. Он отражает невозможность строгого выделения одночастичных элементарных возбуждений в системе громадного числа взаимодействующих частиц.

Оборвем систему наших зацепляющихся уравнений, введя следующие упрощения:

$$\langle\langle\varphi_{s_1}B_m\varphi_s;\ B_p^+\rangle\rangle_{\tilde{E}} \approx \delta_{ss_1}(\bar{n}_s + {}^1/_2)\,G_{mp}(\tilde{E}),$$

$$\langle\langle\varphi_sB_m\pi_s;\ B_p^+\rangle\rangle_{\tilde{E}} \approx {}^1/_2\delta_{ss_1}G_{mp}(\tilde{E}),$$

$$\langle\langle B_mB_{m_1}^+B_{m_2};\ B_p^+\rangle\rangle_{\tilde{E}} \approx \delta_{mm_1}(\bar{N}_e+1)\,G_{m_2p}(\tilde{E}) + \delta_{m_1m_2}\bar{N}_eG_{mp}(\tilde{E}),$$

где

$$\bar{n}_s \equiv \langle b_s^+b_s\rangle = \left[e^{\frac{\hbar\Omega_s}{kT}} - 1\right]^{-1}, \qquad \bar{N}_e \equiv \langle B_n^+B_n\rangle = \left[e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1\right]^{-1}$$

— средние числа фононов и электронных возбуждений при температуре T. В нашем случае $\epsilon \gg kT$, поэтому $\bar{N}_e \approx 0$.

При указанных выше упрощениях уравнения (60.10) и (60.11) принимают вид

$$(\tilde{E}-\epsilon)\,\Phi_{mp}(s,\ \tilde{E}) - \sum_{m_1} M_{mm_1}\Phi_{m_1p}(s,\ \tilde{E}) + \\ + (n_s+1/2)\sum_{m_1} D_{mm_1}(s)\,G_{m_1p}(\tilde{E}) + \hbar\Omega_s\Pi_{mp}(s,\ \tilde{E}), \quad (60.12)$$

$$(\tilde{E}-\epsilon)\,\Pi_{mp}(s,\ \tilde{E}) = \sum_{m_1} M_{mm_1}\Pi_{m_1p}(s,\ \tilde{E}) - \\ - \frac{1}{2}\sum_{m_1} D_{mm_1}(s)\,G_{m_1p}(\tilde{E}) - \hbar\Omega_s\Phi_{mp}(s,\ \tilde{E}). \quad (60.13)$$

Исключив в уравнениях (60.9), (60.12) и (60.13) функции Φ_{mp} и Π_{mp}, найдем фурье-образ $G_{mp}(\tilde{E})$ искомой гриновской функции. Полюсы $G_{mp}(\tilde{E})$ определяют элементарные возбуждения в системе взаимодействующих экситонов и фононов. Естественно, что эти возбуждения будут зависеть от температуры. В следующих разделах этого параграфа мы рассмотрим частные случаи таких элементарных возбуждений.

60.1. Пространственно-однородные элементарные возбуждения в кристаллах. В идеальном кристалле матричные элементы M_{nm} и $D_{nm}(s)$ зависят только от разности $\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m}$. Поэтому квазистационарные одночастичные элементарные возбуждения характеризуются значениями вещественных волновых векторов $\boldsymbol{k}$, заполняющих первую зону Бриллюэна в $\boldsymbol{k}$-пространстве. Энергии таких элементарных возбуждений будут, вообще говоря, комплексными величинами. Мнимая часть энергии отражает квазистационарность одночастичных элементарных возбуждений, обусловленную принципиальной невозможностью их строгого отделения от других типов возбуждений в системе.

Фурье-образы гриновских функций, входящих в уравнения (60.9), (60.12) и (60.13), также зависят только от разностей, поэтому удобно провести фурье-преобразование этих уравнений по пространственным переменным $\boldsymbol{n}$. Это преобразование осуществляется умножением уравнений на $\exp[i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{m}-\boldsymbol{p})]$ и суммированием по $(\boldsymbol{m}-\boldsymbol{p})$. Таким образом, получаем систему уравнений

$$[\tilde{E}-\epsilon(\boldsymbol{k})\,G(\boldsymbol{k},\ \tilde{E}) = 1 + \sum_s D(s,\ \boldsymbol{k})\,\Phi(s,\ \boldsymbol{k};\ \tilde{E}),$$

$$[\tilde{E}-\epsilon(\boldsymbol{k})]\,\Phi(s,\ \boldsymbol{k};\ \tilde{E}) = \\ = (\bar{n}_s+1/2)\,D(s,\ \boldsymbol{k})\,G(\boldsymbol{k},\ \tilde{E}) - \hbar\Omega_s\Pi(s,\ \boldsymbol{k};\ \tilde{E}), \quad (60.14)$$

$$[\tilde{E}-\epsilon(\boldsymbol{k}]\,\Pi(s,\ \boldsymbol{k};\ \tilde{E}) = \\ = -1/2\,D(s,\ \boldsymbol{k})\,G(\boldsymbol{k},\ \tilde{E}) - \hbar\Omega_s\Pi(s,\ \boldsymbol{k};\ \tilde{E}),$$

где

$$\epsilon(\boldsymbol{k}) = \epsilon + \sum_{m-n} e^{i\boldsymbol{k}(m-n)} M_{m,\,n}$$

— энергия свободных экситонов;

$$D(s,\ \boldsymbol{k}) = \sum_{m-n} e^{i\boldsymbol{k}(m-n)} D_{m,\,n}(s)$$

— фурье-образ матрицы взаимодействия;

$$G(\boldsymbol{k},\ \tilde{E}) = \sum_{m-n} e^{i\boldsymbol{k}(m-n)} G_{mn}(\tilde{E}),$$

$$\Phi(s,\ \boldsymbol{k};\ \tilde{E}) = \sum_{m-n} e^{i\boldsymbol{k}(m-n)} \Phi_{mn}(s,\ \tilde{E}),$$

$$\Pi(s,\ \boldsymbol{k};\ \tilde{E}) = \sum_{m-n} e^{i\boldsymbol{k}(m-n)} \Pi_{mn}(s,\ \tilde{E}).$$

Исключая из системы уравнений (60.14) функции $\Phi(s,\ \boldsymbol{k};\ \tilde{E})$ и $\Pi(s,\ \boldsymbol{k};\ \tilde{E})$, находим уравнение, определяющее $G(\boldsymbol{k},\ \tilde{E})$,

$$[\tilde{E} - \epsilon(\boldsymbol{k}) - \Xi(\boldsymbol{k},\ \tilde{E})]\, G(\boldsymbol{k},\ \tilde{E}) = 1, \tag{60.15}$$

где

$$\Xi(\boldsymbol{k},\ \tilde{E}) \equiv \frac{1}{2} \sum_s D^2(s,\ \boldsymbol{k}) \left[\frac{\bar{n}_s + 1}{\tilde{E} - \epsilon(\boldsymbol{k}) - \hbar\Omega_s} + \frac{\bar{n}_s}{\tilde{E} - \epsilon(\boldsymbol{k}) + \hbar\Omega_s} \right], \tag{60.16}$$

$$\tilde{E} = E + i\eta. \tag{60.17}$$

Малая положительная величина η характеризует естественное затухание электронного возбуждения, например радиационное затухание, обусловленное не учитываемым здесь явно взаимодействием с вакуумом электромагнитного поля.

Функцию $\Xi(\boldsymbol{k},\ \tilde{E})$ называют *собственной энергией* или *массовым оператором экситонов*. В нашем случае она учитывает в однофононном приближении взаимодействие экситонов со всеми колебаниями решетки кристалла. В общем случае массовый оператор (60.16) является комплексной функцией вещественных переменных $\boldsymbol{k}$ и E так, что можно написать

$$\Xi(\boldsymbol{k},\ \tilde{E}) = \Xi_0(\boldsymbol{k},\ E) - i\Gamma(\boldsymbol{k},\ E), \tag{60.18}$$

где

$$\Xi_0(\boldsymbol{k}, E) = \sum_s \frac{D^2(s,\ \boldsymbol{k})}{2} \left\{ \frac{(\bar{n}_s + 1)\,[E - \epsilon(\boldsymbol{k}) - \hbar\Omega_s]}{[E - \epsilon(\boldsymbol{k}) - \hbar\Omega_s]^2 + \eta^2} + \frac{\bar{n}_s\,[E - (\boldsymbol{k}) + \hbar\Omega_s]}{[E - \epsilon(\boldsymbol{k}) + \hbar\Omega_s]^2 + \eta^2} \right\}, \tag{60.19}$$

$$\Gamma(\boldsymbol{k}, E) = \sum_s \frac{D^2(s,\ \boldsymbol{k})}{2} \left\{ \frac{\eta(\bar{n}_s + 1)}{[E - \epsilon(\boldsymbol{k}) - \hbar\Omega_s]^2 + \eta^2} + \frac{\eta\bar{n}_s}{[E - \epsilon(\boldsymbol{k}) + \hbar\Omega_s]^2 + \eta^2} \right\}. \tag{60.20}$$

Полюсы функции $G(\boldsymbol{k}, E)$ в равенстве (60.15) определяют в неявном виде энергии элементарных возбуждений с помощью уравнения

$$\tilde{E} = \epsilon(\boldsymbol{k}) + \Xi(\boldsymbol{k}, \tilde{E}). \tag{60.21}$$

Таким образом, вещественные части энергий элементарных возбуждений для каждого фиксированного значения $\boldsymbol{k}$ определяются уравнением

$$E(\boldsymbol{k}) = \epsilon(\boldsymbol{k}) + \frac{1}{2}\sum_s D^2(s, \boldsymbol{k}) + \\ + \sum_s \frac{D^2(s, \boldsymbol{k})}{2}\left\{\frac{(\bar{n}_s+1)[E(\boldsymbol{k})-\epsilon(\boldsymbol{k})-\hbar\Omega_s]}{[E(\boldsymbol{k})-\epsilon(\boldsymbol{k})-\hbar\Omega_s]^2+\eta^2} + \frac{\bar{n}_s[E(\boldsymbol{k})-\epsilon(\boldsymbol{k})+\hbar\Omega_s]}{[E(\boldsymbol{k}-\epsilon(\boldsymbol{k})+\hbar\Omega_s]^2+\eta^2}\right\}. \tag{60.22}$$

Если функция $D(s, \boldsymbol{k})$ отлична от нуля только для некоторого числа дискретных значений Ω_s, то спектр элементарных возбуждений будет представлять бесфононное возбуждение с энергией $E_0(\boldsymbol{k})$ и однофононных спутников с энергиями $E_+(\boldsymbol{k})$ и $E_-(\boldsymbol{k})$, которые можно найти при решении уравнения (60.22). Эти решения, в частности, можно получить графическим путем.

При выполнении неравенства $D(s, \boldsymbol{k}) < \hbar\Omega_s$ уравнение (60.22) можно решить методом последовательных приближений. Подставив в правую часть (60.22) значение $E(\boldsymbol{k}) = \epsilon(\boldsymbol{k})$, находим в первом приближении энергию бесфононного состояния

$$E_0(\boldsymbol{k}) = \epsilon(\boldsymbol{k}) - \frac{1}{2}\sum_s D^2(s, \boldsymbol{k})/\hbar\Omega_s.$$

Если взаимодействие экситонов осуществляется только с одной ветвью оптических колебаний $s = 0$, то, сохраняя (при малом затухании) в правой части (60.22) только одно слагаемое $\frac{\bar{n}_0+1}{E(\boldsymbol{k})-\epsilon(\boldsymbol{k})-\hbar\Omega_0}$ или $\frac{\bar{n}_0}{E(\boldsymbol{k})-\epsilon(\boldsymbol{k})+\hbar\Omega_0}$, находим энергии однофононных спутников

$$E_+(\boldsymbol{k}) = \epsilon(\boldsymbol{k}) + \frac{1}{2}\hbar\Omega_0 + \frac{1}{2}\sqrt{(\hbar\Omega_0)^2 + 2(\bar{n}_0+1)D^2(0, \boldsymbol{k})},$$
$$E_-(\boldsymbol{k}) = \epsilon(\boldsymbol{k}) - \frac{1}{2}\hbar\Omega_0 - \frac{1}{2}\sqrt{(\hbar\Omega_0)^2 + 2\bar{n}_0 D^2(0, \boldsymbol{k})}.$$

При не очень высоких температурах эти выражения упрощаются еще более:

$$E_+(\boldsymbol{k}) = \epsilon(\boldsymbol{k}) + \hbar\Omega_0 + (\bar{n}_0+1)D^2(0, \boldsymbol{k})/2\hbar\Omega_0,$$
$$E_-(\boldsymbol{k}) = \epsilon(\boldsymbol{k}) - \hbar\Omega_0 - \bar{n}_0 D^2(0, \boldsymbol{k})/2\hbar\Omega_0.$$

В приближении эффективной массы энергия свободных экситонов $\epsilon(\boldsymbol{k}) = \hbar^2\boldsymbol{k}^2/2m^*$. Взаимодействие с фононами согласно

(60.22) изменяет энергию экситонов и, следовательно, эффективную массу экситонов. Новая эффективная масса M^* (в области малых $\boldsymbol{k}$) определяется условием

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2M^*} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} - \frac{1}{2}\sum_s D^2(s,\ 0),$$

из которого следует

$$M^* = m^*\left[1 - \frac{m^*}{\hbar}\sum_s D^2(s,\ 0)\right]^{-1} > m^*.$$

60.2. Пространственно-неоднородные элементарные возбуждения в кристаллах. При исследовании миграции электронной энергии в однородном кристалле необходимо рассматривать нестационарные состояния, в которых в начальный момент времени электронное возбуждение сосредоточено в небольшой области кристалла. В этом случае, а также при наличии примесей и других неоднородностей кристаллической решетки, при решении системы уравнений (60.9), (60.12) и (60.13) удобно сохранить узельное представление.

Следуя работе Такено [409], будем рассматривать входящие в эти уравнения величины

$$G_{mn}(\tilde{E}),\ \Phi_{mn}(\tilde{E}),\ \Pi_{mn}(\tilde{E}),\ D_{mn}(s),$$
$$L_{mn} = \epsilon\delta_{mn} + M_{mn},\qquad M_{mm} = 0 \tag{60.23}$$

как матричные элементы квадратных матриц N-го порядка. Тогда исследуемая система уравнений преобразуется к виду

$$(EI - L)\,G(\tilde{E}) = I + \sum_s D(s)\,\Phi(s,\ \tilde{E}),$$

$$(EI - L)\,\Phi(s,\ \tilde{E}) = (\bar{n}_s + {}^1/_2)\,D(s)\,G(\tilde{E}) - \hbar\Omega_s\Pi(s,\ \tilde{E}),$$
$$(EI - L)\,\Pi(s,\ \tilde{E}) = -{}^1/_2 D(s)\,G(\tilde{E}) - \hbar\Omega_s\Pi(s,\ \tilde{E}),$$

где I — единичная матрица.

Исключая из этой системы уравнений матрицы Φ и Π, получаем уравнение для матрицы G в символическом виде

$$[\tilde{E}I - L - \Xi(\tilde{E})]\,G = I, \tag{60.24}$$

где матрица «массового оператора» или «собственной энергии» определяется выражением

$$\Xi(\tilde{E}) = \frac{1}{2}\sum_s D(s) \times$$
$$\times\left\{(\bar{n}_s + 1)\left[(\tilde{E} - \hbar\Omega_s)\,I - L\right]^{-1} + \bar{n}_s\left[(\tilde{E} + \hbar\Omega_s)\,I - L\right]^{-1}\right\}. \tag{60.25}$$

Запишем в явном виде матричный элемент $\boldsymbol{m}, \boldsymbol{n}$ уравнения (60.24)

$$\sum_{m_1}\left[\tilde{E}\delta_{mm_1}-L_{mm_1}-\Xi_{mm_1}(\tilde{E})\right]G_{m_1n}(\tilde{E})=\delta_{mn}. \qquad (60.26)$$

Из этого уравнения следует, что элементарные одночастичные возбуждения являются решениями однородной системы уравнений, соответствующей (60.26). Эти уравнения можно записать в виде

$$\sum_{n}\left[\tilde{E}\delta_{mn}-L_{mn}-\Xi_{mn}(\tilde{E})\right]\Psi(\boldsymbol{n})=0, \qquad (60.27)$$

где Ψ — вспомогательная функция, характеризующая распределение возбуждения по узлам решетки. Уравнение (60.27) называют «*эффективным волновым уравнением*» (см. [408]). Оно нелинейно относительно $\tilde{E}$, так как массовый оператор (60.25) является сложной функцией $\tilde{E}$.

Предположим, что мы знаем собственные значения и собственные функции уравнения

$$\sum_{n}(\epsilon_\lambda\delta_{mn}-L_{mn})\varphi_\lambda(\boldsymbol{n})=0, \qquad (60.28)$$

не учитывающего взаимодействия электронных возбуждений с фононами. Оператор L_{mn} эрмитов, поэтому собственные значения ϵ_λ вещественны, а собственные функции удовлетворяют условию ортонормируемости

$$\sum_{n}\varphi_\lambda(\boldsymbol{n})\varphi^*_{\lambda_1}(\boldsymbol{n})=\delta_{\lambda\lambda_1}, \qquad \sum_{\lambda}\varphi_\lambda(\boldsymbol{n})\varphi^*_\lambda(\boldsymbol{m})=\delta_{nm}. \qquad (60.29)$$

Теперь матричные элементы обратных операторов $[EI-L]^{-1}$, входящие в выражение (60.25), определяющее массовый оператор, можно записать в виде

$$g_{nm}(\tilde{E})\equiv[\tilde{E}I-L]^{-1}_{nm}=\sum_{\lambda}\frac{\varphi_\lambda(n)\varphi^*_\lambda(m)}{\tilde{E}-\epsilon_\lambda}, \qquad (60.30)$$

где

$$\tilde{E}=E+i\eta.$$

В идеальном кристалле с одной полосой экситонных состояний $\lambda=\boldsymbol{k}$, $\epsilon_\lambda=\epsilon(\boldsymbol{k})$, $\varphi_k(\boldsymbol{n})=\frac{1}{\sqrt{N}}e^{ik\boldsymbol{n}}$, поэтому

$$g_{nm}(\tilde{E})=\frac{1}{N}\sum_{k}\frac{\exp[i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})]}{\tilde{E}-\epsilon(\boldsymbol{k})}. \qquad (60.30а)$$

В приближении эффективной массы в изотропных кристаллах $\epsilon(\boldsymbol{k}) = \hbar^2\boldsymbol{k}^2/2m^*$. В этом случае, переходя в (60.30а) от суммы по $\boldsymbol{k}$ к интегралу, получим при $\boldsymbol{n} \neq \boldsymbol{m}$

$$g_{nm}(\tilde{E}) = -\frac{m^* v}{2\pi\hbar^2} \frac{\exp\left(i\,\frac{2m^*\tilde{E}}{\hbar^2}\,|\,n-m\,|\right)}{|\,n-m\,|}, \qquad (60.30б)$$

где v — объем элементарной ячейки кристалла.

Матричные элементы массового оператора (60.25) выражаются через функции (60.30)

$$\Xi_{nm}(\tilde{E}) = \frac{1}{2}\sum_{s,p,l} D_{np}(s)\left[(\bar{n}_s+1)\,g_{pl}(\tilde{E}-\hbar\Omega_s) + \right.$$
$$\left. + \bar{n}_s g_{pl}(\tilde{E}+\hbar\Omega_s)\right] D_{lm}(s). \qquad (60.31)$$

Выделим в массовом операторе (60.31) вещественную и мнимую части

$$\Xi_{nm}(\tilde{E}) = \Sigma^{(0)}_{nm}(E) - i\Gamma_{nm}(E). \qquad (60.32)$$

Тогда, учитывая явный вид функций (60.30), находим выражение вещественной части массового оператора

$$\Xi^{(0)}_{nm}(E) = \frac{1}{2}\sum_{s,p,l} D_{np}(s)\sum_{\lambda}\varphi_\lambda(\boldsymbol{p})\,\varphi^*_\lambda(\boldsymbol{l})\left\{\frac{(\bar{n}_s+1)\,[E-\epsilon_\lambda-\hbar\Omega_s]}{[E-\epsilon_\lambda-\hbar\Omega_s]^2+\eta^2} + \right.$$
$$\left. + \frac{\bar{n}_s\,[E-\epsilon_\lambda+\hbar\Omega_s]}{[E-\epsilon_\lambda+\hbar\Omega_s]^2+\eta^2}\right\} D_{lm}(s). \qquad (60.33)$$

Мнимая часть массового оператора (60.32) имеет значение

$$\Gamma_{nm}(E) = \frac{1}{2}\sum_{s,p,l} D_{np}(s)\sum_{\lambda}\varphi_\lambda(\boldsymbol{p})\,\varphi^*_\lambda(\boldsymbol{l})\times$$
$$\times\left\{\frac{\eta\,(\bar{n}_s+1)}{[E-\epsilon_\lambda-\hbar\Omega_s]^2+\eta^2} + \frac{\bar{n}_s\eta}{[E-\epsilon_\lambda+\hbar\Omega_s]^2+\eta^2}\right\} D_{lm}(s). \qquad (60.34)$$

Формальное решение уравнения (60.24) для фурье-образа гриновской функции

$$G(\tilde{E}) = [\tilde{E}I - L - \Xi(\tilde{E})]^{-1}$$

можно записать в виде уравнения Дайсона

$$G(\tilde{E}) = [EI-L]^{-1} + [EI-L]^{-1}\,\Xi(\tilde{E})\,G(\tilde{E}). \qquad (60.35)$$

С помощью функций (60.30) матричные элементы этого уравнения можно записать в виде

$$G_{nm}(\tilde{E}) = g_{nm}(\tilde{E}) + \sum_{p,l} g_{np}(\tilde{E})\,\Xi_{pl}(\tilde{E})\,G_{lm}(\tilde{E}). \qquad (60.36)$$

Применим полученные общие выражения к кристаллам с узкими энергетическими зонами. В этом случае матричные элементы (60.23) удовлетворяют неравенству

$$L_{nn} \equiv \epsilon_n \gg |L_{mn}| = |M_{mn}|. \tag{60.37}$$

Следовательно, в системе уравнений (60.27) можно пренебречь недиагональными матричными элементами. Тогда система уравнений переходит в систему независимых уравнений

$$[\tilde{E} - \epsilon_n - \Xi_{nn}(\tilde{E})]\,\Psi(\boldsymbol{n}) = 0,$$

из которых следует, что комплексные энергии элементарных возбуждений определяются уравнением

$$\tilde{E} = \epsilon_n + \Xi_{nn}(\tilde{E}). \tag{60.38}$$

Решение этого уравнения возможно, если известны функции $D_{nm}(s)$, $\varphi_\lambda(\boldsymbol{n})$ и собственные частоты Ω_s и ϵ_λ. Предположим, что взаимодействие электронного возбуждения осуществляется только с локальными колебаниями в области узла $\boldsymbol{n} = 0$. Тогда

$$D_{nm}(s) = D(s)\,\delta_{n0}\delta_{m0}. \tag{60.39}$$

В этом случае только один матричный элемент массового оператора (60.31) отличен от нуля

$$\Xi_{00}(\tilde{E}) = \frac{1}{2}\sum_s D^2(s)\,\zeta_s(\tilde{E}), \tag{60.40}$$

где

$$\zeta_s(E) \equiv (\bar{n}_s + 1)\,g_{00}(E - \hbar\Omega_s) + \bar{n}_s g_{00}(E + \hbar\Omega_s). \tag{60.41}$$

При учете (60.40) уравнение Дайсона (60.36) преобразуется к виду

$$G_{nm}(\tilde{E}) = g_{nm}(\tilde{E}) + \frac{1}{2}\,g_{n0}(\tilde{E})\sum_s D^2(s)\,\zeta_s(\tilde{E})\,G_{0m}(\tilde{E}). \tag{60.42}$$

Положив в этом уравнении $\boldsymbol{n} = 0$, получим уравнение

$$G_{0m}(\tilde{E}) = g_{0m}(\tilde{E}) + \frac{1}{2}\,g_{00}(\tilde{E})\sum_s D^2(s)\,\zeta_s(\tilde{E})\,G_{0m}(\tilde{E}),$$

из которого следует

$$G_{0m}(\tilde{E}) = g_{0m}(\tilde{E})\,\Lambda^{-1}(\tilde{E}), \tag{60.43}$$

где

$$\Lambda(\tilde{E}) \equiv 1 - \frac{1}{2}\,g_{00}(\tilde{E})\sum_s D^2(s)\,\zeta_s(\tilde{E}). \tag{60.44}$$

Подставив (60.43) в правую часть уравнения (60.42), находим значение гриновской функции

$$G_{nm}(\tilde{E}) = g_{nm}(\tilde{E}) + \frac{1}{2}\Lambda^{-1}(\tilde{E})\, g_{n0}(\tilde{E}) g_{0m}(\tilde{E}) \sum_s D^2(s)\, \zeta_s(\tilde{E}). \quad (60.45)$$

Следовательно, полюсы функции Грина (60.45), характеризующие элементарные возбуждения экситонов, взаимодействующих с локальными колебаниями, определяются уравнением

$$\Lambda(\tilde{E}) = 0. \quad (60.46)$$

Для решения этого уравнения необходимо знать явный вид функций $D(s)$ и $g_{00}(E)$. Различные частные случаи решения уравнения (60.46) рассматривались в работах Такено [405, 409].

В идеальном кристалле решениями (60.28) являются экситонные состояния с энергией $\epsilon_\lambda(k)$ и волновыми функциями $\frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikn}$. Если ограничиться учетом только одной экситонной полосы $\epsilon_0(k)$, то согласно (60.30) функция

$$g_{00}(\tilde{E}) = \frac{1}{N} \sum_k [\tilde{E} - \epsilon_0(k)]^{-1}.$$

В этом приближении уравнение (60.46) принимает вид

$$1 - \frac{1}{2N} \sum_k [\tilde{E} - \epsilon_0(k)]^{-1} \sum_s D^2(s) \left\{ \frac{\bar{n}_s + 1}{\tilde{E} - \epsilon_0(k) - \hbar\Omega_s} + \right.$$
$$\left. + \frac{\bar{n}_s}{\tilde{E} - \epsilon_0(k) + \hbar\Omega_s} \right\} = 0.$$

§ 61. Движение триплетных экситонов в молекулярных кристаллах

Доказательство существования безызлучательного переноса триплетного возбуждения в конденсированных системах впервые дано Терениным и Ермолаевым [410] в 1952 г. и затем подтверждено во многих работах. О подвижности триплетных состояний свидетельствуют многие явления. В частности, явление запаздывающей флуоресценции в органических кристаллах было объяснено Хохштрассером, Авакяном и др. [411—413] на основе представления о превращении при столкновении пары триплетных экситонов в синглетный экситон. Такая триплет-триплетная «аннигиляция» широко используется для изучения свойств триплетных экситонов [413].

Аннигиляционные триплет-триплетные процессы обычно описываются феноменологическим уравнением

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\boldsymbol{r}, t) = -\gamma\rho^2(\boldsymbol{r}, t), \tag{61.1}$$

где $\rho(\boldsymbol{r}, t)$ — плотность экситонов в точке $\boldsymbol{r}$ в момент времени t. Параметр γ определяется двумя типами процессов: 1) миграцией триплетных экситонов друг к другу и 2) их взаимным превращением при столкновении в синглетный экситон.

Из девяти столкновений двух триплетных экситонов только одно может привести к синглетному состоянию, так как сложение двух триплетных состояний приводит к образованию одного синглетного, трех триплетных и пяти квинтетных состояний.

Перемещение электронных возбуждений в кристалле вызывается матричными элементами M_{nm} обмена возбуждением между молекулами $\boldsymbol{n}$ и $\boldsymbol{m}$. Этот обмен возбуждением обусловливает появление экситонной зоны возбужденных состояний с энергией $\epsilon(\boldsymbol{k}) = \sum_{n-m} M_{nm} \exp[i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})]$. В связи с этим возбуждения, характеризуемые волновыми пакетами, перемещаются в кристалле с групповой скоростью

$$\boldsymbol{v} = \frac{1}{\hbar}\operatorname{grad}_{\boldsymbol{k}}\epsilon(\boldsymbol{k}). \tag{61.2}$$

Такое движение является когерентным. В одномерной модели $M_{nm} = M(\delta_{n, n+a} + \delta_{n, n-a})$, $\boldsymbol{n} = n\boldsymbol{a}$ $(n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots)$. Поэтому $\epsilon(\boldsymbol{k}) = 2M\cos(\boldsymbol{k}\boldsymbol{a})$. В длинноволновом приближении $\boldsymbol{v} = 2Ma^2\boldsymbol{k}/\hbar$. Следовательно, для средней скорости экситонов можно принять значение

$$v \approx 2Ma/\hbar. \tag{61.2а}$$

Взаимодействие электронного возбуждения с колебаниями решетки приводит к двум эффектам: а) уменьшается величина матричных элементов M_{nm} — экситон «утяжеляется»; б) происходит рассеяние (упругое и неупругое с потерей части энергии) экситонов на фононах. В этом случае движение экситона когерентно только между двумя столкновениями с фононами. Длина свободного пробега экситона определяется отношением матричных элементов обмена возбуждением M_{nm} к энергии взаимодействия экситонов с фононами. Если это отношение очень мало, то длина свободного пробега становится сравнимой с расстоянием между молекулами кристалла. Движение возбуждения становится полностью некогерентным и напоминает «прыжки» с одной молекулы на другую. В связи с этим говорят о *прыжковом механизме движения возбуждения*. Модель когерентного движения развивалась впервые в работе Мерифильда [414], а модель некогерентного движения в работе Трлифая [404] и других [385, 398].

В случае триплетных возбуждений матричные элементы обмена возбуждением обусловлены обменом электронами между молекулами, которое экспоненциально убывает с расстоянием между молекулами. Даже для ближайших соседей они имеют порядок величины $5-10$ $см^{-1}$. Поэтому при не очень низких температурах весьма вероятен прыжковый характер движения экситонов. В непрерывной модели такое движение вероятности возбуждения описывается уравнением диффузии, которое при одномерном движении имеет вид

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho(x, t)}{\partial x^2}. \tag{61.3}$$

В феноменологической теории коэффициент диффузии D связывает поток экситонов с градиентом их концентрации. В изотропном кристалле можно написать

$$D = \frac{1}{6} \sum_{\boldsymbol{n}} w_{0\boldsymbol{n}} \boldsymbol{n}^2, \tag{61.4}$$

где $w_{0\boldsymbol{n}}$ — вероятность перехода в единицу времени возбуждения от молекулы 0 к молекуле $\boldsymbol{n}$. В анизотропных кристаллах вероятность перехода возбуждения между молекулами существенно зависит от направления. Например, в работе Авакяна с сотрудниками [412] показано, что в кристалле антрацена движение экситонов в основном происходит в $\boldsymbol{ab}$-плоскости. Измеренный коэффициент диффузии при комнатной температуре оказался равным $6{,}2 \cdot 10^{-6}$ $см^2/с$. При этом на одной молекуле возбуждение находится в течение $\sim 3 \cdot 10^{-10}$ $с$. Если учесть, что время жизни триплетного экситона $\tau_0 \approx 10^{-2}$ $с$, то при малых концентрациях экситонов диффузионная длина оказывается равной $l = \sqrt{2D\tau_0} \approx \approx 3{,}5 \cdot 10^{-4}$ $см$. Согласно измерениям [398] матричные элементы передачи возбуждения между соседними молекулами антрацена, лежащими в плоскости $\boldsymbol{ab}$, равны $\sim 2{,}1$ $см^{-1}$. Поэтому при $a = 8{,}56$ Å согласно (61.2а) значение скорости триплетных экситонов при когерентном движении равнялось бы $v_c \approx 3{,}4 \cdot 10^4$ $см/с$. Средняя их скорость при диффузионном движении $v_d = \frac{l}{\tau_0} \approx \approx 3{,}4 \cdot 10^{-6}$ $см/с$.

61.1. Теория влияния фононов на движение триплетных экситонов. Теория движения триплетных экситонов в кристаллах с узкими энергетическими зонами развивалась во многих работах: Трлифай [404], Такено [405], Хакен и Рейнекер [406], Авакян с сотрудниками [398, 412].

При учете взаимодействия экситонов с фононами перемещение электронного возбуждения в кристалле обусловлено матричными элементами

$$\mathcal{M}_{nm}(\tilde{E}) = M_{nm} + \Xi_{nm}(\tilde{E}), \tag{61.5}$$

где M_{nm} — матричные элементы передачи возбуждения в жесткой решетке, определяющие энергетическую полосу

$$\epsilon(k) = \sum_{n-m} M_{nm} \exp[ik(n-m)] \tag{61.6}$$

свободных экситонов; $\Xi(\tilde{E})$ — матричные элементы массового оператора (60.31). Массовый оператор, вообще говоря, комплексный и зависит от энергии элементарного возбуждения и температуры кристалла.

Чтобы выяснить основные особенности матричных элементов (61.5), рассмотрим приближение, введенное Такено [405], при котором матричные элементы $D_{nm}(s)$, характеризующие взаимодействие экситонов с фононами, можно написать в виде

$$D_{nm}(s) = \alpha_s M_{nm}/\sqrt{N}, \tag{61.7}$$

где α_s — коэффициенты, определяющие вклад во взаимодействие нормального колебания s. Учитывая, что в идеальном кристалле функции распространения свободных экситонов имеют вид

$$g_{nm}(E) = \frac{1}{N} \sum_k \frac{\exp[ik(n-m)]}{E - \epsilon(k)},$$

и используя равенства (61.6) и (61.7), получаем

$$\sum_{p,t} D_{np}(s)\, g_{pl}(E)\, D_{tm}(s) = \frac{\alpha_s^2}{N^2} \sum_k \frac{\epsilon^2(k) \exp[(ik(n-m)]}{E - \epsilon(k)} =$$

$$= \frac{\alpha_s^2}{N} [E^2 g_{nm}(E) - E\delta_{nm} - M_{nm}]. \tag{61.8}$$

С помощью равенства (61.8) преобразуем (60.31) к виду

$$\Xi(\tilde{E}) = -wM_{nm} + \frac{1}{2N} \sum_s \alpha_s^2 \times$$

$$\times [(\bar{n}_s + 1)(\tilde{E} - \hbar\Omega_s)^2 g_{nm}(\tilde{E} - \hbar\Omega_s) + \bar{n}_s (E + \hbar\Omega_s)^2 g_{nm}(\tilde{E} + \hbar\Omega_s)] -$$

$$- \frac{1}{2N} \delta_{nm} \sum_s \alpha_s^2 [(2\bar{n}_s + 1)\tilde{E} - \hbar\Omega_s], \tag{61.9}$$

где

$$w = \frac{1}{2N} \sum_s \alpha_s^2 (2\bar{n}_s + 1). \tag{61.10}$$

Таким образом, матричные элементы (61.5) передачи возбуждения между молекулами n и m при учете взаимодействия с колеба-

ниями решетки принимают вид

$$\mathcal{M}_{nm}(\tilde{E}) = (1-w)M_{nm} + \frac{1}{2N}\sum_s \alpha_s^2 \times$$

$$\times[(\bar{n}_s+1)(\tilde{E}-\hbar\Omega_s)^2 g_{nm}(E-\hbar\Omega_s) + \bar{n}_s(\tilde{E}+\hbar\Omega_s)^2 g_{nm}(\tilde{E}+\hbar\Omega_s)],$$

$$n \neq m, \quad \tilde{E} = E + i\eta. \qquad (61.11)$$

В кристаллах с центром симметрии при малых η мнимая часть $\mathcal{M}_{nm}(\tilde{E})$ определяется выражением

$$\operatorname{Im}\mathcal{M}_{nm}(\tilde{E}) =$$

$$= -\frac{\eta}{2N^2}\sum_s \alpha_s^2 \left\{(\bar{n}_s+1)(\tilde{E}-\hbar\Omega_s)^2 \sum_k{}^{(1/2)} \frac{\cos[k(n-m)]}{[E-\epsilon(k)-\hbar\Omega_s]^2+\eta^2} + \right.$$

$$\left. + \bar{n}_s(E+\hbar\Omega_s)^2 \sum_k{}^{(1/2)} \frac{\cos[k(n-m)]}{(E-\epsilon(k)+\hbar\Omega_s)^2+\eta^2}\right\}, \qquad (61.12)$$

где суммирование по k выполняется по половине зоны Бриллюэна (например, при $k_z \geqslant 0$).

Итак, взаимодействие экситонов с фононами приводит к появлению мнимой добавки к матричным элементам M_{nm} и к уменьшению их абсолютной величины. Эти изменения возрастают с ростом температуры.

Для исследования перемещения электронного возбуждения в кристалле введем матрицу плотности

$$\rho(t) = \sum_{n,\,m} \rho_{nm}(t) B_n^+ B_m.$$

Ее матричные элементы определяются равенством

$$\rho_{nm}(t) = \operatorname{Sp}\{\rho(t) B_n^+ B_m\}. \qquad (61.13)$$

Усреднение проводится по тому же каноническому ансамблю, который использовался при определении функций Грина (60.7). Диагональный элемент $\rho_{nn}(t)$ характеризует изменение с течением времени вероятности пребывания возбуждения на молекуле n.

При фиксированной энергии E элементарного возбуждения оператор «эффективного волнового уравнения» (60.27) в матричной форме записи имеет вид

$$H_{nm} - i\Gamma_{nm}, \qquad (61.14)$$

где $H_{nm} \equiv L_{nm} + \operatorname{Re}\Xi_{nm}(\tilde{E})$, $\Gamma_{nm} \equiv -\operatorname{Im}\Xi(\tilde{E})$. Мнимая часть Γ_{nm} учитывает диссипативные процессы, обусловленные взаимодействием электронного возбуждения с колебаниями решетки. В соответствии с (61.14) элементы (61.13) матрицы плотности

должны удовлетворять обобщенному уравнению Лиувилля

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{nm}(t)}{\partial t} = (H\rho - \rho H)_{nm} - i\Gamma_{nm}(1 - \delta_{nm})\rho_{nm} - i\Gamma_{nn}\rho_{nm}\delta_{nm}. \tag{61.15}$$

Исследуем это уравнение для случая одномерного кристалла, учитывая взаимодействия только между соседями. Положим

$$\begin{aligned} H_{nm} &= M(\delta_{n,\,n+a} + \delta_{n,\,n-a}), \\ \Gamma_{nn} &= \gamma, \qquad \Gamma_{nm} = \Gamma(\delta_{n,\,n+a} + \delta_{n,\,n-a}). \end{aligned} \tag{61.16}$$

Параметр γ учитывает гибель возбуждения в кристалле за счет излучения и других процессов; обычно выполняется неравенство $\gamma \ll \Gamma$. Поэтому, если интересоваться временами, меньшими времени жизни $1/\gamma$ возбуждения, то можно положить $\gamma \approx 0$. При этом условии, сохраняя матричные элементы ρ_{nm}, относящиеся только к соседним молекулам, получим систему уравнений

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \rho_{nn}}{\partial t} &= M(\rho_{n-a,\,n} - \rho_{n,\,n+a} + \rho_{n+a,\,n} - \rho_{n,\,n+a}) - \\ &\quad - i\Gamma(\rho_{n-a,\,n} + \rho_{n,\,n-a} + \rho_{n+a,\,n} - \rho_{n,\,n+a}), \\ i\hbar \frac{\partial \rho_{n-a,\,n}}{\partial t} &= M(\rho_{nn} - \rho_{n-a,\,n-a}) - i\Gamma\rho_{n-a,\,n}, \\ i\hbar \frac{\partial \rho_{n,\,n-a}}{\partial t} &= M(\rho_{n-a,\,n-a} - \rho_{nn}) - i\Gamma\rho_{n\;\,n-a}, \\ i\hbar \frac{\partial \rho_{n+a,\,n}}{\partial t} &= M(\rho_{nn} - \rho_{n+a,\,n+a}) - i\Gamma\rho_{n+a,\,n}, \\ i\hbar \frac{\partial \rho_{n,\,n+a}}{\partial t} &= M(\rho_{n+a,\,n+a} - \rho_{nn}) - i\Gamma\rho_{n,\,n+a}. \end{aligned} \tag{61.17}$$

Исключая из уравнений (61.17) недиагональные элементы матрицы плотности, находим уравнение

$$\frac{\partial^2 \rho_{nn}}{\partial t^2} = \frac{2M^2}{\hbar^2}(\rho_{n+a,\,n+a} + \rho_{n-a,\,n-a} - 2\rho_{nn}) - \frac{\Gamma}{\hbar}\frac{\partial \rho_{nn}}{\partial t}. \tag{61.18}$$

При плавном пространственном изменении $\rho_{nn}(t)$ можно перейти к непрерывной модели, положив $\rho_{nn}(t) = \rho(x, t)$, тогда уравнение (61.18) примет вид

$$\frac{\partial^2 \rho(x, t)}{\partial t^2} = \frac{2M^2a^2}{\hbar^2}\frac{\partial^2 \rho(x, t)}{\partial x^2} - \frac{\Gamma}{\hbar}\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t}, \qquad \gamma \ll \Gamma. \tag{61.19}$$

Если выполняется неравенство $M \gg \Gamma$, т. е. при условии малой роли диссипативных процессов, решением (61.19) будет плоская

волна

$$\rho(x,\ t)=\rho_0\exp[i(x-vt)],$$

где $v=Ma\sqrt{2}/\hbar$. Если же выполняется неравенство $\Gamma\gg M$, то в уравнении (61.19) можно отбросить член со второй производной по времени. Следовательно, при условии $\Gamma\gg M$ уравнение (61.19) сводится к уравнению диффузии с коэффициентом диффузии

$$D=\frac{2M^2a^2}{\hbar\Gamma}. \qquad (61.20)$$

Для грубой характеристики движения возбуждения в кристалле можно ввести «время свободного пробега» $\tau=\hbar/\Gamma$, скорость движения $2M/\Gamma$ и «длину свободного пробега» возбуждения $\Lambda=2Ma/\Gamma$.

Параметр Γ пропорционален энергии экситон-фононного взаимодействия. Он возрастает с температурой. Наоборот, матричный элемент M уменьшается при возрастании температуры. При слабой связи экситонов с фононами и низкой температуре $M\gg\Gamma$ и $\Lambda=2Ma/\Gamma\gg a$. Поэтому движение электронного возбуждения в кристалле когерентно. При высоких температурах и сильной связи экситонов с фононами $M\ll\Gamma$ и $\Lambda\ll a$. В этом случае движение некогерентно и описывается диффузионным уравнением.

Таблица 20

Температурная зависимость «длины свободного пробега» триплетных экситонов в кристалле антрацена [415]

T, °K	D_{aa}, 10^{-4} $см^2/с$	Δ, $см^{-1}$	Γ, $см^{-1}$	Λ/a
118	4,0	18	7	0,32
160	2,5	18	14	0,056
298	1,5	17	26	0,012
371	1,6	19	31	0,008

В табл. 20 приведены измеренные в работе [415] значения коэффициентов диффузии D_{aa} триплетных экситонов вдоль оси $\boldsymbol{a}$ кристалла антрацена и значения давыдовских расщеплений Δ экситонной полосы при четырех температурах. Там же указаны значения параметра Γ и $\Lambda=2Ma/\Gamma$, вычисленные по формулам (61.20) при значениях $M=\Delta/8$ и $a=8{,}56$ Å. Из табл. 20 следует, что при температурах, превышающих 120 °K, движение триплетных экситонов некогерентно и хорошо описывается диффузионным уравнением.

При температуре 4 °K значение $M=2{,}8$ $см^{-1}$, а параметр Γ уменьшается до 1 $см^{-1}$. В этом случае $\Lambda=5{,}6a$. Поэтому движение экситонов не описывается диффузионным уравнением.

ГЛАВА XIII

ОПТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ В МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ

§ 62. Магнитодипольные и электродипольные переходы в антиферродиэлектриках

Диэлектрики, содержащие ионы группы железа (с незаполненной $3d$-оболочкой), или группы редких земель (с незаполненной $4f$-оболочкой) при охлаждении ниже определенной температуры переходят в магнитоупорядоченное состояние. Эта температура называется *температурой Кюри* (T_c), если магнитоупорядоченное состояние является ферромагнитным, и *температурой Нееля* (T_N), если упорядоченное состояние является антиферромагнитным.

Взаимодействие света с такими магнитоупорядоченными кристаллами обладает рядом особенностей, которые связаны как с электронной структурой отдельных ионов, так и с коллективными свойствами возбужденных состояний, обусловленными магнитным упорядочением. Ниже будут рассматриваться антиферромагнитные диэлектрики, в состав элементарной ячейки которых входят ионы группы железа.

Коллективные возбуждения антиферродиэлектриков, как и в случае молекулярных кристаллов, можно сопоставить возбуждениям отдельных ионов. Поэтому вначале рассмотрим такие возбуждения. Двухвалентные и трехвалентные ионы атомов группы железа обладают магнитными моментами (спинами). Нижайший спектр возбужденных состояний кристалла соответствует переориентации спинов ионов. Такие возбуждения называются *спиновыми волнами* (см. гл. IV).

Возбуждения, соответствующие оптической области спектра, связаны с изменением орбитального движения электронов $3d$-оболочки парамагнитных ионов с изменением или без изменения спина электронов. Об этом свидетельствует сходство спектров поглощения кристаллов, содержащих одинаковые парамагнитные ионы и разные немагнитные ионы (лиганды).

Двухвалентные ионы атомов Ni, Co, Fe, Mn имеют, соответственно, 8, 7, 6, 5 электронов на $3d$-оболочке вместо 10. Элек-

троны $3d$-оболочки находятся в основном внутри атомов, так как их радиальные волновые функции не имеют узлов. Такая «экранировка» внешними электронами приводит к тому, что волновые функции электронов $3d$-оболочек соседних ионов в кристалле перекрываются слабо. В связи со слабым перекрытием волновых функций электронов соседних ионов, участвующих в поглощении света кристаллом, их коллективные возбуждения с хорошей точностью описываются на языке молекулярных экситонов в гайтлер-лондоновском приближении. Исследования коллективных возбужденных состояний антиферродиэлектриков на основе экситонных представлений развивались в работах Лаудона [416], Петрова, Гайдидея, Локтева, Харкянена [417—422] и др.

При сопоставлении спектров кристаллов с возбужденными состояниями парамагнитных ионов приходится учитывать, что такие возбуждения соответствуют квантовым переходам между состояниями одинаковой четности $3d$-оболочки. Часто эти переходы сопровождаются изменением спина. Например, все переходы в $3d$-оболочке иона Mn^{2+} возможны только при изменении спина электрона. Переходы под действием света между состояниями разной мультипольности запрещены в нулевом приближении теории, т. е. без учета спин-орбитального взаимодействия. Переходы между состояниями одинаковой четности запрещены в электрическом дипольном приближении.

Переходы с изменением спина осуществляются за счет слабого спин-орбитального взаимодействия в среднем кристаллическом поле, создаваемом окружающими парамагнитный ион катионами. Энергия такого взаимодействия на несколько порядков меньше энергии кулоновского взаимодействия внутри иона, поэтому в спектре поглощения кристаллов узкие полосы, соответствующие одноэлектронным переходам с изменением спина, очень слабые. Основное поглощение света происходит за счет двухчастичных переходов, в которых наряду с электронным возбуждением участвуют спиновые возбуждения — *магноны*. Образованию таких двухчастичных возбуждений соответствуют широкие полосы поглощения.

В этом параграфе мы будем рассматривать только одночастичные переходы. Среднее поле в кристалле имеет более низкую симметрию, чем симметрия парамагнитного иона, поэтому в этом поле происходит бетевское расщепление вырожденных состояний ионов. Теория этого явления для кристаллов, содержащих ионы Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, изложена в монографиях Бальхаузена [423] и Гриффитса [424].

Вопрос о снятии запрета по четности исследовался Ван-Флеком [425], Петровым и Харкяненом [426]. Такой запрет может нарушаться за счет смешивания в ионе состояний с разной четностью.

Это смешивание вызывается частью кристаллического поля, не обладающей центром симметрии, либо происходит при смещении иона из центра симметрии в результате несимметричных колебаний решетки. Во втором случае интенсивность поглощения должна зависеть от температуры.

Теоретическое исследование оптических спектров магнитоупорядоченных кристаллов обычно проводится в два этапа. Вначале находятся волновые функции и спектр возбужденных состояний парамагнитного иона, находящегося в сложном поле лигандов. Ниже мы будем предполагать, что эта задача уже решена. Пусть φ_n^0 — функция основного состояния; φ_n^f, ϵ_f — функция и энергия f-го возбужденного состояния n-го иона в кристалле.

На втором этапе исследуется взаимодействие таких ионов с электромагнитными волнами. Будем предполагать для простоты, что ионы жестоко закреплены в равновесных положениях. Взаимодействие парамагнитных ионов кристалла с электромагнитной волной, определяемой векторным потенциалом

$$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{e}A \exp(\boldsymbol{Qr} - \omega t) + \text{э. с.} \tag{62.1}$$

($\boldsymbol{e}$ — единичный вектор поляризации), изображается (см. [5], § 95) оператором

$$\mathscr{H}_{\text{int}} = \frac{eA}{mc} \sum_{n,j} \{-(\boldsymbol{e}\hat{\boldsymbol{p}}_{nj}) + i\hbar \boldsymbol{s}_{nj}[\boldsymbol{Qe}]\} \exp[i(\boldsymbol{Qr}_{nj} - \omega t)] + \text{э. с.}, \tag{62.2}$$

где $\boldsymbol{r}_{nj}$, $\hat{\boldsymbol{p}}_{nj}$ и $\boldsymbol{s}_{nj}$ — операторы координаты, импульса и спина j-го электрона n-го иона. По аналогии с молекулярными кристаллами (см. § 44) мы ввели обозначение $n \equiv (\boldsymbol{n}, \alpha)$ для указания положения магнитного иона в решетке кристалла. Вектор решетки $\boldsymbol{n}$ указывает место элементарной ячейки, вектор $\boldsymbol{\rho}_\alpha$ характеризует положение иона в ячейке. Ниже будет использовано сокращенное обозначение $\boldsymbol{n}\alpha \equiv \boldsymbol{n} + \boldsymbol{\rho}_\alpha$.

Если a — постоянная решетки кристалла, то при $Qa \ll 1$ оператор (62.2) можно преобразовать к виду

$$\mathscr{H}_{\text{int}} = \mathscr{H}^{(e)}_{\text{int}} + \mathscr{H}^{(m)}_{\text{int}}, \tag{62.3}$$

где

$$\mathscr{H}^{(e)}_{\text{int}} = \sum_n (\boldsymbol{EP}_n) e^{-i\omega t} + \text{э. с.}, \tag{62.4}$$

$$\boldsymbol{P}_n \equiv -\frac{ie}{m\omega} \sum_j \hat{\boldsymbol{p}}_{nj},$$

$$\mathscr{H}^{(m)}_{\text{int}} = \mu_B \sum_{n,j} (\boldsymbol{l}_{nj} + 2\boldsymbol{s}_{nj}) \boldsymbol{H} e^{-i\omega t} + \text{э. с.}, \tag{62.5}$$

где $\boldsymbol{l}_{nj}$ и $\boldsymbol{s}_{nj}$ — операторы орбитального и спинового моментов j-го электрона n-го иона,

$$\boldsymbol{E}=\frac{i\omega}{c}e\boldsymbol{A},\quad \boldsymbol{H}=i\boldsymbol{A}\,[\boldsymbol{Qe}] \tag{62.6}$$

— напряженности электрического и магнитного полей; $\mu_B = e\hbar/2mc$ — магнетон Бора.

В представлении вторичного квантования с введенными выше базисными функциями $\varphi_n^{(0)}$ и φ_n^f при малом числе возбужденных состояний в кристалле операторы (62.4), (62.5) преобразуются к виду

$$\mathscr{H}_{\text{int}}^{(e)}=-\sum_{n,f}\frac{\epsilon_f}{\hbar\omega}(\boldsymbol{d}_n(f)\,\boldsymbol{E})\,B_n^+(f)\,e^{-i\omega t}+\text{э. с.}, \tag{62.7}$$

$$\mathscr{H}_{\text{int}}^{(m)}=\sum_{n,f}\mu_B\boldsymbol{H}(\boldsymbol{L}_n(f)+2\boldsymbol{S}_n(f))\,B_n^+(f)\,e^{-i\omega t}+\text{э. с.}, \tag{62.8}$$

где $B_n^+(f)$ и $B_n(f)$ — операторы рождения и уничтожения возбуждения f на ионе n, удовлетворяющие перестановочным соотношениям

$$[B_n(f),\ B_m^+(f')]=\delta_{nm}\delta_{ff'};$$

$$\boldsymbol{d}_n(f)=\frac{ie\hbar}{m\epsilon_f}\langle\varphi_n^f|\sum_j\boldsymbol{p}_{nj}|\varphi_n^{(0)}\rangle=\langle\varphi_n^f|\sum_j\boldsymbol{r}_{nj}|\varphi_n^{(0)}\rangle \tag{62.9}$$

— оператор электрического дипольного перехода иона в f-е возбужденное состояние;

$$\boldsymbol{L}_n(f)=\langle\varphi_n^f|\sum_j\hat{\boldsymbol{l}}_{nj}|\varphi_n^{(0)}\rangle,\quad \boldsymbol{S}_n(f)=\langle\varphi_n^f|\sum_j\boldsymbol{s}_{nj}|\varphi_n^{(0)}\rangle \tag{62.10}$$

— операторы суммарных орбитального и спинового моментов иона.

Оператор (62.7) отвечает за электрические, а оператор (62.8) — за магнитные дипольные переходы в кристалле. Согласно общей теории взаимодействия света с кристаллами (см. § 46) поглощение света экситонами характеризуется мнимой частью тензора диэлектрической проницаемости, которая в свою очередь выражается через мнимую часть фурье-образов

$$\langle\langle B_n(t);\ B_n^+(0)\rangle\rangle_{\omega\boldsymbol{Q}} \tag{62.11}$$

по временной и пространственным переменным от запаздывающей двухвременной функции Грина экситонных операторов. При этом

$$B_n(t)=e^{i\mathscr{H}t/\hbar}B_ne^{-i\mathscr{H}t/\hbar},$$

где $\mathscr{H}$ — полный оператор Гамильтона кристалла. Полюсы функций (62.11) в комплексной плоскости ω определяют частоты

и затухание одночастичных элементарных возбуждений с волновым вектором $\boldsymbol{Q}$.

Если не интересоваться влиянием колебаний решетки, то гамильтониан $\mathscr{H}$ будет включать только электронные состояния парамагнитных ионов, находящихся в среднем поле кристалла и взаимодействующих между собой. В этом случае элементарные электронные возбуждения кристалла можно определить непосредственной диагонализацией оператора $\mathscr{H}$. Перейдем к исследованию этого оператора.

Предположим, что кристалл находится в постоянном магнитном поле напряженности $\boldsymbol{H}_0$. В основном состоянии парамагнитного иона его спин равен s, а в возбужденном состоянии $s-1$. Оператор энергии возбужденных состояний кристалла (при малом числе возбуждений) можно написать в виде

$$\Delta\mathscr{H} = \sum_{n\alpha,\, f} \left(\epsilon_\alpha^f + D_\alpha^f\right) B_{n\alpha}^+(f)\, B_{n\alpha}(f) + \\ + \sum_{n\alpha,\, m\beta}{}' \sum_{f,\, g} M_{n\alpha,\, m\beta}(f,\, g)\, B_{n\alpha}^+(f)\, B_{m\beta}(g), \qquad (62.12)$$

где

$$\epsilon_\alpha^f = \epsilon_f - \mu_B\left[(s-1)\, g_f - s g_0\right] |\, \boldsymbol{H}_0\, | \cos\vartheta_\alpha \qquad (62.12\text{a})$$

— энергия f-го возбуждения иона α, находящегося во внешнем магнитном поле; g_f и g_0 — множители Ланде в возбужденном и основном состоянии иона; ϑ_α — средний угол, образуемый спином с магнитным полем; D_α^f — изменение при переходе в f-е возбужденное состояние энергии взаимодействия иона α с окружающими парамагнитными ионами. Эта величина играет роль дополнительного кристаллического поля и выражается через интеграл обменного взаимодействия $J_{n\alpha,\, m\beta}(f)$ с помощью формулы

$$D_\alpha^f = \sum_{n\alpha,\, m\beta}{}' \left[2\cos^2\frac{\vartheta_\alpha - \vartheta_\beta}{2} - 1\right] J_{n\alpha,\, m\beta}(f).$$

Явный вид обменного интеграла приведен в работе Петрова [427]. Если $V_{n\alpha,\, m\beta}$ — оператор взаимодействия ионов $n\alpha$ и $m\beta$, то

$$M_{n\alpha,\, m\beta}^{ff} \equiv \langle \varphi_{n\alpha}^f \varphi_{m\beta}^{(0)} \,|\, V_{n\alpha,\, m\beta} \,|\, \varphi_{m\beta}^f \varphi_{n\alpha}^{(0)} \rangle \qquad (62.13)$$

— матричный элемент перехода f-го возбуждения с иона $m\beta$ на ион $n\alpha$;

$$M_{n\alpha,\, m\beta}^{fg} \equiv \langle \varphi_{n\alpha}^f \varphi_{m\beta}^{(0)} \,|\, V_{n\alpha,\, m\beta} \,|\, \varphi_{m\beta}^g \varphi_{n\alpha}^{(0)} \rangle \qquad (62.14)$$

— матричные элементы, смешивающие f-е и g-е возбужденные состояния ионов.

Матричные элементы (62.13) и (62.14) характеризуют обменное взаимодействие возбужденного иона с невозбужденным. Их

величина зависит от перекрывания волновых функций ионов и от взаимной ориентации спинов. Петров показал [418], что в матричных элементах (62.13) и (62.14) можно выделить зависимости от ориентаций спинов

$$M^{ff}_{n\alpha,\, m\beta} = \cos^2 \frac{\vartheta_\alpha - \vartheta_\beta}{2}\, \tilde{M}^{f}_{n\alpha,\, m\beta},$$
$$M^{fg}_{n\alpha,\, m\beta} = \cos^2 \frac{\vartheta_\alpha - \vartheta_\beta}{2}\, \tilde{M}^{fg}_{n\alpha,\, m\beta}, \tag{62.15}$$

где ϑ_α и ϑ_β — углы, образованные спинами двух подрешеток с внешним магнитным полем.

Учитывая, что матричные элементы (62.15) зависят от разности $\boldsymbol{n} - \boldsymbol{m}$, удобно в (62.12) перейти к экситонному представлению с помощью преобразования

$$B_{n\alpha}(f) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}} e^{i\boldsymbol{k}n\alpha} B_{k\alpha}(f). \tag{62.16}$$

Тогда получим

$$\Delta\mathscr{H} = \sum_{k,\, f} \sum_{\alpha,\, \beta} \left[\epsilon^f_\alpha + D^f_\alpha\right) \delta_{\alpha\beta} + \mathscr{L}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k};\ f)\Big] B^+_{k\alpha}(f)\, B_{k\beta}(f) + $$
$$+ \sum_{g \neq f} \mathscr{L}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k};\ fg)\, B^+_{k\alpha}(f)\, B_{k\beta}(g), \tag{62.17}$$

где

$$\mathscr{L}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k};\ f) \equiv \sum_{n\alpha - m\beta} M_{n\alpha,\, m\beta}(ff) \exp\left[i\boldsymbol{k}\left(n\alpha - m\beta\right)\right], \tag{62.18}$$

$$\mathscr{L}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k};\ fg) \equiv \sum_{n\alpha - m\beta} M_{n\alpha,\, m\beta}(f,\ g) \exp\left[i\boldsymbol{k}\left(n\alpha - m\beta\right)\right]. \tag{62.19}$$

Дальнейшая диагонализация оператора (62.17) зависит от типа кристалла, величины и направления приложенного внешнего магнитного поля $\boldsymbol{H}_0$. В ряде случаев матричные элементы $M_{n\alpha,\, m\beta}(f,\ g) = 0$. Тогда возбужденные состояния кристалла, соответствующие f-му возбуждению парамагнитного иона, образуют самостоятельную систему уровней, определяемых гамильтонианом

$$\Delta\mathscr{H}_f = \sum_{k,\, \alpha,\, \beta} \left[\left(\epsilon^f_\alpha + D^f_\alpha\right) \delta_{\alpha\beta} + \mathscr{L}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k};\ f)\right] B^+_{k\alpha}(f)\, B_{k\beta}(f). \tag{62.20}$$

С помощью канонического преобразования

$$B_{k\alpha}(f) = \sum_{\mu} u_{\mu\alpha}(\boldsymbol{k},\ f)\, A_{k\mu}(f) \tag{62.21}$$

оператор (62.20) преобразуется к диагональному виду

$$\Delta\mathscr{H}_f = \sum_{k,\, \mu} \epsilon_\mu(f,\ \boldsymbol{k})\, A^+_{k\mu}(f)\, A_{k\mu}(f). \tag{62.22}$$

При этом матричные элементы $u_{\mu\alpha}(\boldsymbol{k}, f)$ и энергии $\epsilon_\mu(\boldsymbol{k}, f)$ определяются системой уравнений

$$\sum_\beta \{\mathscr{L}_{\alpha\beta}(k, f) - \delta_{\alpha\beta}\epsilon_\mu(\boldsymbol{k}, f)\} u_{\mu\beta}(\boldsymbol{k}, f) = 0.$$

Оператор (62.22) характеризует энергии $\epsilon_\mu(\boldsymbol{k}, f)$ коллективных возбуждений в кристалле. Если в элементарной ячейке кристалла находится σ парамагнитных ионов, то каждому возбужденному состоянию f отдельного иона будет соответствовать в кристалле σ экситонных зон, различающихся индексом μ (равным 1, 2, ..., σ). В каждой зоне имеется N подуровней, различающихся значениями $\boldsymbol{k}$.

Проведя преобразования (62.16) и (62.21) в операторах электродипольного (62.7) и магнитодипольного (62.8) взаимодействия света с кристаллом, получаем, соответственно,

$$\mathscr{H}^{(e)}_{\text{int}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}, f, \mu} \frac{\epsilon_f}{\hbar\omega} (\boldsymbol{E}\boldsymbol{D}^{(e)}_\mu(\boldsymbol{k}, f)) A^+_\mu(\boldsymbol{k}, f) e^{-i\omega t} + \text{э. с.}, \quad (62.23)$$

$$\mathscr{H}^{(m)}_{\text{int}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}, f, \mu} (\boldsymbol{H}\boldsymbol{D}^{(m)}_\mu(\boldsymbol{k}, f)) A^+_\mu(\boldsymbol{k}, f) e^{-i\omega t} + \text{э. с.}, \quad (62.24)$$

где

$$\boldsymbol{D}^{(e)}_\mu(\boldsymbol{k}, f) = \sum_{n\alpha} \boldsymbol{d}_{n\alpha}(f) u^*_{\mu\alpha}(\boldsymbol{k}, f) e^{-i\boldsymbol{k}n\alpha} \quad (62.25)$$

— оператор электрического дипольного момента перехода в состояние с волновым вектором $\boldsymbol{k}$ μ-й экситонной зоны;

$$\boldsymbol{D}^{(m)}_\mu(\boldsymbol{k}, f) = \mu_B \sum_{n\alpha} (\boldsymbol{L}_{n\alpha}(f) + 2\boldsymbol{S}_{n\alpha}(f)) u^*_{\mu\alpha}(\boldsymbol{k}, f) e^{-i\boldsymbol{k}n\alpha} \quad (62.26)$$

— оператор магнитного дипольного момента перехода.

Взаимодействие со светом (без участия колебаний решетки и других возбуждений малой энергии) осуществляется при выполнении закона сохранения энергии $\hbar\omega = \epsilon_\mu(\boldsymbol{k})$ и импульса фотона $\hbar\boldsymbol{Q}$ и экситона $\hbar\boldsymbol{k}$. Следовательно, в каждой зоне возбуждается только один подуровень (если выполняются другие правила отбора) с волновым вектором $\boldsymbol{k}$, равным волновому вектору света $\boldsymbol{Q}$. Поскольку в видимой области спектра $Qa \ll 1$, то в операторах (62.25) и (62.26) можно положить $\boldsymbol{k} \approx 0$.

Относительные интенсивности возбуждений различных экситонных полос пропорциональны квадратам модулей (62.25) и (62.26) при $\boldsymbol{k} = 0$:

$$W^{(e)}_{\mu f} \sim |(\boldsymbol{E}\boldsymbol{D}^e_\mu(0, f))|^2, \quad (62.27)$$

$$W^{(m)}_{\mu f} \sim |(\boldsymbol{H}\boldsymbol{D}^m_\mu(0, f))|^2, \quad (62.28)$$

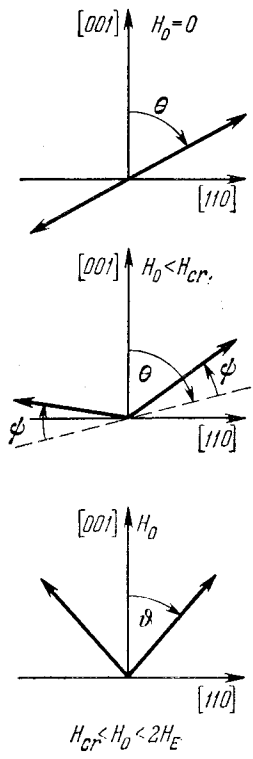
где $\boldsymbol{E}$ и $\boldsymbol{H}$ — напряженности электрического и магнитного полей возбуждающей световой волны, определяемые через векторный

потенциал соотношениями (62.6). Выражения (62.27) и (62.28) характеризуют и поляризации соответствующих возбуждений.

Экситонные возбужденные состояния антиферродиэлектриков существенно зависят от структуры кристаллов, определяющей среднее поле в кристалле и положение магнитных ионов в решетке, и от величины и направления приложенного внешнего магнитного поля. Ниже мы рассмотрим отдельные примеры.

62.1. Экситонное магнитодипольное поглощение света в кубическом двухподрешеточном антиферродиэлектрике. К антиферродиэлектрикам этого типа принадлежит кристалл $RbMnF_3$. Он имеет кубическую гранецентрированную магнитную решетку симметрии O_h. Поэтому электронные состояния парамагнитного иона Mn^{2+} можно классифицировать в первом приближении по неприводимым представлениям группы O_h. В основном состоянии ${}^6A_{1g}$ ион Mn^{2+} имеет спин 5/2. При температурах кристалла ниже точки Нееля ($\approx$82,6 °K) в кристалле устанавливается строгий антиферромагнитный порядок — спины магнитных подрешеток устанавливаются вдоль и против оси третьего порядка [111] кристалла.

Характерной особенностью кубических антиферродиэлектриков является малая величина магнитного поля анизотропии. В кристалле $RbMnF_3$ поле анизотропии $H_A \approx 5-6$ э, а магнитное поле, определяющее антипараллельную ориентацию спинов (обменное поле), $H_E \approx 9 \cdot 10^5$ э. Вследствие малой величины H_A относительно слабое внешнее магнитное поле меняет магнитную структуру кристалла и, следовательно, его свойства. При каждой ориентации магнитного поля возможно несколько устойчивых расположений спинов. Иногда они реализуются одновременно. Возникает доменная структура [428]. Для простоты мы будем рассматривать только однодоменную структуру, соответствующую нижайшей энергии кристалла. В некоторых случаях несколько доменных структур реализуются одновременно. Тогда необходимо провести соответствующее усреднение. Исследование возможных доменных структур



$H_{cr}<H_0<2H_E$

Рис. 78. Изменение ориентации спинов двух магнитных подрешеток кристалла $RbMnF_3$ в плоскости [001], [110] при разных значениях магнитного поля.

$$\theta_0 = 54°7',$$

$$\sin\psi = \frac{H_0}{2H_E}\cos\theta,$$

$$\cos\theta = \sqrt{\frac{1}{3}\left[1-(H_0/H_{cr})^2\right]},$$

$$\cos\vartheta = H_0/2H_E.$$

в магнитных полях различной ориентации и величины проведено в работе Петрова и Харкянена [426]. Рассмотрим частные случаи.

а) Пусть внешнее поле $\boldsymbol{H}_0$ направлено вдоль оси четвертого порядка [001]. Такое поле изменяет ориентацию спинов. Наиболее выгодным расположением спинов оказывается расположение, при котором векторы спинов и поля находятся в одной плоскости. На рис. 78 указаны ориентации спинов в плоскостях [001], [110] при разных значениях магнитного поля.

При увеличении напряженности магнитного поля $\boldsymbol{H}_0$ от нуля до $H_{\text{кр}} = \sqrt{1{,}5 H_A H_E} \approx 2{,}8 \cdot 10^3$ э угол θ, образованный «осью коллинеарности» с направлением поля, увеличивается от значения 54,7° до 90° так, что $\cos\theta = \sqrt{\frac{1}{3}\left[1 - (H_0/H_{\text{кр}})^2\right]}$ и векторы спинов поворачиваются от оси коллинеарности в сторону поля на малый угол ψ, определяемый равенством $\psi \approx \sin\psi \approx \frac{H_0}{2H_E}\sin\theta$. Следовательно, спины образуют с магнитным полем углы $\vartheta_1 = \theta - \psi$ и $\vartheta_2 = \theta + \pi + \psi$.

В полях, удовлетворяющих неравенству $H_{\text{кр}} \leqslant H_0 \leqslant 2H_E$, спины расположены симметрично по отношению к полю $\vartheta_1 = -\vartheta_2 = \vartheta$ под углом ϑ, определяемым равенством $\cos\vartheta = H_0/2H_E$.

б) Во внешнем поле H_0, направленном вдоль оси третьего порядка [111], в интервале полей

$$0 \leqslant H_0 \leqslant H_{\text{кр}} = \left[\sqrt{2}\, H_A H_E^2\right]^{1/3}$$

спины двух магнитных подрешеток образуют с магнитным полем углы $\vartheta_1 = \theta$, $\vartheta_2 = \theta + \pi + \psi$, где $\sin\psi = H_E^{-1}\left[H_0 - \frac{3}{4} H_A f(\theta)\right]\sin\theta$, а угол θ и функция $f(\theta)$ определяются сложными выражениями, зависящими от отношения $H_0/H_{\text{кр}}$. Они приведены в работе Петрова и Харкянена [426]. В полях H_0, удовлетворяющих неравенству $H_{\text{кр}} \leqslant H_0 \leqslant 2H_E$, спины образуют с магнитным полем углы

$$\vartheta_1 = \theta, \quad \vartheta_2 = -\theta + \psi, \quad \cos\theta \approx H_0/2H_E,$$

$$\sin(2\theta - \psi) \approx H_E^{-1}\left[H_0 - \frac{3}{4} H_A f(\theta)\right]\sin\theta.$$

Возбужденное состояние иона Mn^{2+} имеет спин 3/2 и относится к неприводимому представлению $^4E_{1g}$ группы O_h. Оно двукратно вырождено по орбитальному движению и четырехкратно по спину. Обменное магнитное поле H_E кристалла снимает вырождение по спину (рис. 79). Нижайшие уровни в основном и возбужденном мультиплетных состояниях соответствуют максимальным проекциям 5/2 и 3/2. Спин-орбитальное взаимодействие снимает двукратное вырождение уровня E_{1g} с проекцией спина 3/2. Обозначим энергии и волновые функции этих состояний буквами $\epsilon(f)$, $\epsilon(g)$, φ_n^f, φ_n^g.

Функции возбужденных состояний φ_n^f, φ_n^g и функция основного состояния $\varphi_n^{(0)}$ имеют одинаковую четность, поэтому переход из основного в эти возбужденные состояния (без участия несимметричных колебаний решетки) носит магнитодипольный характер. Поскольку оба возбужденных состояния φ_n^f и φ_n^g мало отличаются по энергии, то необходимо учитывать их одновременно, если имеются отличные от нуля матричные элементы $M_{n\alpha,\, m\beta}^{fg}$.

При направлениях поля вдоль кристаллографических осей [001], [111] и им эквивалентных матричные элементы $M_{n\alpha,\, m\beta}^{fg}$

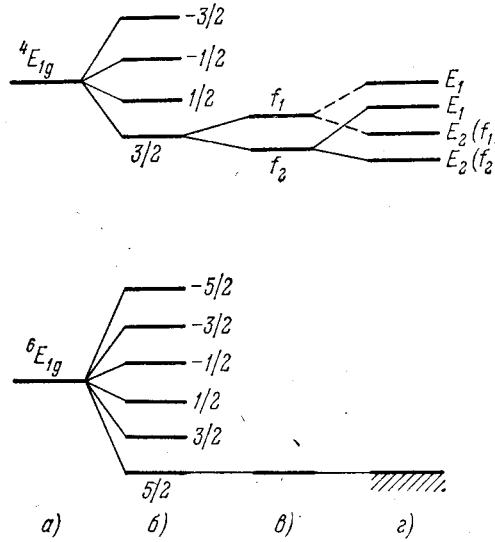


Рис. 79. Схема изменения энергетических уровней иона Mn^{2+} в кристалле при включении взаимодействия различного вида.

а) Поле кубической симметрии O_h; *б*) обменное поле H_E; *в*) спин-орбитальное взаимодействие; *г*) резонансное взаимодействие между парамагнитными ионами.

при $f \neq g$ равны нулю. Следовательно, уровни f и g не смешиваются. В этом случае оператор

$$\Delta\mathscr{H}\ (f,\ \boldsymbol{k}) \equiv \sum_{\alpha,\,\beta} \{[\epsilon_\alpha (f,\ \boldsymbol{k}) + D_\alpha^f]\,\delta_{\alpha\beta} + \mathscr{L}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k},\ f)\}\, B_{\boldsymbol{k}\alpha}^{+}(f)\, B_{\boldsymbol{k}\beta}(f),$$

где

$$\epsilon_\alpha (f,\ \boldsymbol{k}) = \epsilon_\alpha^f + D_\alpha^f + \mathscr{L}_{\alpha\alpha}(\boldsymbol{k},\ f), \quad \alpha,\ \beta = 1,\ 2, \qquad (62.29)$$

диагонализуется путем перехода к новым операторам $A_{\boldsymbol{k}\mu}$ с помощью преобразования

$$B_{\boldsymbol{k}\alpha}(f) = \sum_{\mu=1}^{2} u_{\mu\alpha} A_{\boldsymbol{k}\mu}(f) \qquad (62.30)$$

с унитарной матрицей

$$u_{\mu\alpha} = \begin{pmatrix} \cos\chi & -\sin\chi \\ \sin\chi & \cos\chi \end{pmatrix}. \tag{62.31}$$

После преобразования получаем

$$\Delta\mathscr{H}(\boldsymbol{k}, f) = \sum_{\mu} E_{\mu}(f, \boldsymbol{k})\, A^{+}_{\boldsymbol{k}\mu}(f)\, A_{\boldsymbol{k}\mu}(f), \tag{62.32}$$

где

$$E_{\mu}(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{2}\{\epsilon_1(\boldsymbol{k}, f) + \epsilon_2(\boldsymbol{k}, f) - \\ - (-1)^{\mu}\sqrt{[\epsilon_1(\boldsymbol{k}, f) - \epsilon_2(\boldsymbol{k}, f)]^2 + 4\,|\mathscr{L}_{12}(\boldsymbol{k}, f)|^2}\}, \tag{62.33}$$

$$\operatorname{tg}\chi = [\epsilon_1(\boldsymbol{k}, f) - E_{\mu}(\boldsymbol{k}, f)]/\mathscr{L}_{12}(\boldsymbol{k}, f). \tag{62.34}$$

В магнитном поле $\boldsymbol{H}_0$, направленном вдоль оси [001], согласно (62.15) и (62.18) матричные элементы резонансного взаимодействия преобразуются к виду

$$\mathscr{L}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k}, f) = \cos^2\frac{\vartheta_\alpha - \vartheta_\beta}{2} \sum_{n\alpha - m\beta} \tilde{M}^{f}_{n\alpha,\, m\beta} \exp[i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{n}\alpha - \boldsymbol{m}\beta)]. \tag{62.35}$$

В сильных магнитных полях, удовлетворяющих неравенству $H_{\text{кр}} \leqslant |\boldsymbol{H}_0| \leqslant 2H_E$, спины располагаются симметрично относительно поля: $\vartheta_\alpha = -\vartheta_\beta = \vartheta$, $\cos\vartheta = H_0/2H_E$. Поэтому

$$\epsilon_1(f, \boldsymbol{k}) = \epsilon_2(f, \boldsymbol{k}) = \epsilon^{f}_1 + D^{f}_1 + \mathscr{L}_{11}(\boldsymbol{k}, f), \tag{62.36}$$

$$\mathscr{L}_{11}(\boldsymbol{k}, f) = \mathscr{L}_{22}(\boldsymbol{k}, f) = \sum_{n1 - m1} \tilde{M}^{f}_{n1,\, m1} \exp[i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{n}1 - \boldsymbol{m}1)], \tag{62.37}$$

$$\mathscr{L}_{12}(\boldsymbol{k}, f) = \mathscr{L}^{*}_{21}(\boldsymbol{k}, f) = \cos^2\vartheta \cdot \sum_{n1 - m2} \tilde{M}^{f}_{n1,\, m2} \exp[i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{n}1 - \boldsymbol{m}2)] \tag{62.38}$$

и энергии двух экситонных зон (62.33) определяются выражением

$$E_{\mu}(\boldsymbol{k}, f) = \epsilon_1(\boldsymbol{k}, f) - (-1)^{\mu}\,|\mathscr{L}_{12}(\boldsymbol{k}, f)|, \qquad \mu = 1, 2. \tag{62.39}$$

Разность энергий $\Delta(\boldsymbol{k}, f) = |E_1(\boldsymbol{k}, f) - E_2(\boldsymbol{k}, f)|$ при $\boldsymbol{k} = 0$ по аналогии с расщеплением, отражающим коллективные свойства возбуждений в молекулярных кристаллах (см. § 46), получила название [429—433] *магнитного давыдовского расщепления*. Согласно (62.38) она зависит от величины приложенного магнитного поля $\boldsymbol{H}_0$ и равна

$$\Delta(0, f) = 2\frac{\boldsymbol{H}_0^2}{(2H_E)^2}\,|\tilde{\mathscr{L}}_{12}(0, f)|, \tag{62.40}$$

где

$$\tilde{\mathscr{L}}_{12}(0, f) = \sum_{n1 - m2} \tilde{M}^{f}_{n1,\, m2}. \tag{62.41}$$

При условии $\mathscr{L}_{11}=\mathscr{L}_{22}$ матрица преобразования (62.31) не зависит от f и $\boldsymbol{k}$ и имеет простой вид

$$u_{\mu\alpha}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1 & -1\\ 1 & 1\end{pmatrix}.$$

Следовательно, вероятности возбуждения состояний с энергиями

$$E_{1,2}(0,\ f)=\epsilon_1(0,\ f)\pm|\mathscr{L}_{12}(0,\ f)|$$

будут согласно (62.28) и (62.26) пропорциональны

$$|\boldsymbol{H}[\boldsymbol{D}_1(f)\pm\boldsymbol{D}_2(f)]|^2, \tag{62.42}$$

где

$$\boldsymbol{D}_\alpha(f)=\sum_n[\boldsymbol{L}_{n\alpha}(f)+2\boldsymbol{S}_{n\alpha}(f)],\qquad \alpha=1,\ 2.$$

В полях $H_0\geqslant 2H_E\approx 1{,}8\cdot 10^6$ *э* спины магнитных ионов выстраиваются параллельно, диэлектрик переходит в ферромагнитное состояние и давыдовское расщепление исчезает.

В слабых магнитных полях, удовлетворяющих неравенству

$$H_0\leqslant H_{\text{кр}}=\sqrt{1{,}5H_AH_E}\approx 2{,}8\cdot 10^3\ э,$$

направление спинов не симметрично по отношению к полю: $\vartheta_1=\theta-\psi$, $\vartheta_2=\theta+\pi+\psi$. Поэтому согласно (62.12а) энергии магнитных ионов не одинаковы: $\epsilon_1^f\neq\epsilon_2^f$. Угол ψ определяется равенством $\sin\psi=\frac{H_0}{2H_E}\sqrt{\frac{2}{3}+\frac{H_0^2}{H_E^2}}$, поэтому согласно (62.35) имеем

$$\mathscr{L}_{12}(\boldsymbol{k},\ f)=\frac{H_0^2}{4H_E^2}\left(\frac{2}{3}+\frac{H_0^2}{H_E^2}\right)\sum_{n1-m2}\tilde{M}^f_{n1,\,m2}\exp[i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{n}1-\boldsymbol{m}2)].$$

В этом случае энергии двух экситонных полос определяются выражением (62.33). Общие формулы для величин давыдовских расщеплений для других ориентаций магнитного поля рассмотрены в работе Петрова и Харкянена [420].

Магнитное давыдовское расщепление в кристаллах $RbMnF_3$ при температуре 4 и 20 °K впервые наблюдалось Еременко с сотрудниками [432, 433]. Исследовалось расщепление линии 25 144 $см^{-1}$ в магнитном поле, направленном вдоль оси [111], с напряженностью, изменяющейся в интервале 0 — 300 *кэ*. Было показано, что магнитное давыдовское расщепление полностью индуцируется внешним магнитным полем. Без внешнего магнитного поля $\vartheta_2-\vartheta_1=\pi$, поэтому $\mathscr{L}_{12}(\boldsymbol{k},\ f)=0$. В исследованном в работах [432, 433] интервале полей расщепление увеличивается пропорционально квадрату напряженности поля, так что

$$\Delta\ (см^{-1})\approx 12{,}7\cdot 10^{-10}\ \boldsymbol{H}^2\ (э).$$

62.2. Экситонное электродипольное поглощение света в антиферродиэлектриках. Электродипольное поглощение света наблюдалось в работах Беляевой, Еременко и их сотрудников [434 — 436] в кристаллах $CsMnF_3$. Эти кристаллы представляют собой шестиподрешеточные коллинеарные антиферродиэлектрики. Их пространственная группа симметрии D_{6h}^4. Элементарная ячейка содержит два несмещенных из центра симметрии иона Mn1 с местной группой симметрии D_{3d}, принадлежащих подрешеткам 1 и 2, и четыре смещенные из центра симметрии иона Mn 2 с местной группой симметрии C_{3v}, принадлежащих подрешеткам 3, 4, 5, 6. Обменное поле $H_E \approx 3{,}4 \cdot 10^5$ э, поле одноосной анизотропии $\sim 2{,}5 \cdot 10^3$ э.

Все подуровни $3d$-оболочки ионов Mn^{2+}, между которыми происходят квантовые переходы в интересующей нас области спектра, имеют положительную четность. Если ионы занимают места, обладающие центром симметрии, то электрические дипольные переходы запрещены по четности. Если же магнитные ионы, принадлежащие одной или нескольким магнитным подрешеткам, смещены из центров симметрии, то электрический дипольный переход разрешается за счет искажения волновых функций ионов. Такое искажение на языке теории возмущений рассматривается как появление в функциях нулевого приближения примесей функций других состояний противоположной четности. Подробное рассмотрение вопроса о снятии запрета по четности в магнитном ионе проведено Петровым и Харкяненом [421].

Теоретическое исследование электродипольного возбуждения в кристалле $CsMnF_3$, соответствующем переходу ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E({}^4G)$ в ионе Mn^{2+}, находящемся в поле кубической симметрии V_{Oh}, проведено в работе Петрова и Харкянена [422].

Небольшая разница в энергии возбуждения парамагнитных ионов Mn 1 и Mn 2 обусловлена разной симметрией местного поля. Основную роль в электродипольном поглощении играют ионы Mn 2, находящиеся в местном поле без центра симметрии.

Резонансные взаимодействия между парамагнитными ионами обоих типов приводят к коллективным возбуждениям. Эти коллективные возбуждения образуют шесть экситонных зон. Четыре из них могут возбуждаться электродипольным излучением.

В слабых внешних магнитных полях, когда еще не произошло изменения ориентаций спинов, энергии электродипольных зон попарно равны (при $\boldsymbol{k} \approx 0$)

$$E_1(0) = E_2(0) = \frac{1}{2}\{\epsilon_1 + \epsilon_3 + \sqrt{(\epsilon_1 - \epsilon_3)^2 + 8|\mathscr{L}_{12}|^2}\}, \quad (62.43)$$

$$E_3(0) = E_4(0) = \frac{1}{2}\{\epsilon_1 + \epsilon_3 - \sqrt{(\epsilon_1 - \epsilon_3)^2 + 8|\mathscr{L}_{12}|^2}\}. \quad (62.44)$$

При отсутствии резонансного взаимодействия $\mathscr{L}_{13}$ энергии $E_1 = E_2 = \epsilon_1$ соответствуют возбуждению иона Mn1; энергии $E_3 = E_4 = \epsilon_3$ соответствуют возбуждению иона Mn 2. В этом случае в электродипольном спектре проявлялось бы только возбуждение $E_3 = E_4$. Из-за наличия резонансного взаимодействия $\mathscr{L}_{13} = \sum_{n1-m3} \tilde{M}_{n1,\,m3}$ возбуждаются и уровни $E_1 = E_2$ с интенсивностью, пропорциональной $8\,|\,\mathscr{L}_{13}\,|^2\,(\epsilon_1 - \epsilon_3)^{-2}$.

В сильных магнитных полях (однако при $H_0 \leqslant 2H_E$) спины подрешеток симметрично располагаются по отношению к магнитному полю ($\vartheta_1 = \vartheta$ и $\vartheta_2 = -\vartheta$, $\cos\vartheta = H_0/2H_E$). В этом случае появляется резонансное взаимодействие между ионами подрешеток $\mathscr{L}_{12}$ и $\mathscr{L}_{34}$ и вырождение уровней (62.43) и (62.44) снимается

$$|\,E_1(0) - E_2(0)\,| = |\,\mathscr{L}_{12}(0)\,|\,H_0^2/2H_E^2,$$
$$|\,E_3(0) - E_4(0)\,| = |\,\mathscr{L}_{34}(0)\,|\,H_0^2/2H_E^2.$$

Детали вычислений приведены в работе [422].

Электродипольное экситонное поглощение света наблюдается в кристалле Cr_2O_3. Именно в этом кристалле Ван-дер-Циль [429] наблюдал давыдовское расщепление, обусловленное обменом возбуждения между трансляционно неэквивалентными парамагнитными ионами Cr^{3+}. Кристалл Cr_2O_3 имеет структуру корунда с четырьмя ионами Cr^{3+}, имеющими спин 3/2. Ниже 308 °K спины имеют антиферромагнитную структуру с осью «коллинеарности» вдоль оси третьего порядка (ось C_3) кристалла. Оптическое поглощение обусловлено переходом иона из основного состояния $^4A_2$ в состояние ^2E со спином 1/2. Во внешнем магнитном поле, направленном вдоль оси C_3, давыдовское расщепление линии 13 747 $см^{-1}$ в интервале полей $0 - 25 \cdot 10^4$ $э$ определяется формулой

$$\Delta = \sqrt{14{,}1 + 2{,}06H^2}\ \ (см^{-1}),$$

если H выражено в единицах 10^4 $э$.

§ 63. Экситон-магнонное поглощение в антиферродиэлектриках

Кроме чисто электронных возбуждений парамагнитных ионов в магнитоупорядоченных кристаллах возможна другая ветвь возбужденных состояний, связанная с одновременным возбуждением электронных состояний (возбуждение экситонов) и колебаний магнитных моментов (возбуждение магнонов). Такие возбуждения получили название *экситон-магнонных*. Они проявляются в виде широких сильно поляризованных полос — спутников, отделенных от полос чисто электронных переходов интервалом энергии порядка kT_N, которая соответствует предельной энергии

магнонов. Эти возбуждения носят электродипольный характер и поэтому в кристаллах с парамагнитными ионами, расположенными в центрах симметрии, они образуются при поглощении света с бо́льшей вероятностью, чем чисто электронные магнитнодипольные возбуждения. Комбинация электронных и магнонных возбуждений парамагнитных ионов снимает запрет по четности так же, как комбинация электронных возбуждений с неполносимметричными внутримолекулярными колебаниями в спектрах молекул. Кроме снятия запрета по четности магноны снимают и спиновой запрет.

Дополнительные полосы поглощения, соответствующие электронным возбуждениям, сопровождаемым рождением магнонов, впервые наблюдались Кринчиком и Тютневой [437,438] в спектрах редкоземельных ферритов — гранатов. Первый полный анализ структуры экситон-магнонной полосы в спектре поглощения света фторидом марганца проведен Грином с сотрудниками [439]. Они показали, что электронному переходу ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4G)$ в парамагнитном ионе марганца в кристалле MnF_2 соответствуют две узкие слабые линии $E1$ (18 419,6 $см^{-1}$) и $E2$ (18 436,6 $см^{-1}$) чисто экситонных возбуждений и три широкие относительно сильные полосы:

$\sigma 1$ (18 477,1 $см^{-1}$), $\sigma 2$ (18 485,3 $см^{-1}$) и $\pi 1$ (18 460,8 $см^{-1}$),

соответствующие одновременному рождению экситонов и магнонов. Оказалось, что полосы $\sigma 1$, $\pi 1$ являются магнонными спутниками экситонного возбуждения $E1$, а полоса $\sigma 2$ является спутником $E2$. Расположение спутников соответствует максимальной частоте спиновых волн ~ 70 $см^{-1}$. Экситонные полосы, сопровождаемые магнонными спутниками, также наблюдались [440] в спектре поглощения кристаллов $RbMnF_3$ и других антиферромагнетиков.

Теория магнонных спутников развивалась многими авторами [416, 441, 442]. В этом случае поглощение обусловлено одновременным возбуждением экситона и магнона с равными противоположно направленными волновыми векторами $\boldsymbol{k}$ (волновой вектор света принят равным нулю). Ряд теоретических работ основывался на допущении, что взаимодействие между парамагнитными ионами, переходящими в возбужденное состояние, не изменяет их дисперсии. Ширина магнонных спутников обусловливалась суммой энергетических ширин экситонной и магнонных полос.

Паркинсон и Лаудон [443] развили теорию, в которой взаимодействие экситонов с магнонами учитывалось в явном виде. Ниже мы изложим основные результаты, полученные при этом теоретическом исследовании.

Рассмотрим двухподрешеточный антиферродиэлектрик с аксиальной осью анизотропии. Направим ось z вдоль этой оси. Чтобы

не вводить дополнительных индексов, положение ионов одной магнитной подрешетки будем указывать вектором $\boldsymbol{n}$, а второй — вектором $\boldsymbol{m}$. Пусть в основном состоянии парамагнитные ионы имеют спин S. Тогда в антиферромагнитном упорядоченном состоянии проекции спинов на ось z соответственно равны $M_{zn} = S$, $M_{zm} = -S$. В электронном возбужденном состоянии спин иона $S' = S - 1$.

В экситон-магнонном возбуждении, образованном светом, должны участвовать пары ионов, относящиеся к разным магнитным подрешеткам. Тогда равная нулю в основном состоянии суммарная проекция спинов пары ионов сохранит свое нулевое значение при электронном возбуждении с изменением спина $S \to S' = S - 1$ одного иона и при спиновом возбуждении второго иона, соответствующем изменению его проекции спина от значения $-S$ до значения $-S+1$.

Ширина экситонной зоны в антиферродиэлектриках, обусловленная обменным взаимодействием, сравнительно мала (несколько $см^{-1}$), поэтому можно в первом приближении пренебречь обменом электронным возбуждением между парамагнитными ионами. Тогда при учете одного возбужденного состояния иона оператор электронных возбуждений кристалла можно записать в виде

$$\mathscr{H}_{\text{ex}} = \epsilon\left(\sum_n B_n^+ B_n + \sum_m B_m^+ B_m\right). \tag{63.1}$$

Обменное взаимодействие J между спинами соседних ионов, принадлежащих к разным магнитным подрешеткам в антиферромагнетике, значительно больше обменного взаимодействия J_1 между ионами одной подрешетки (например, в кристалле MnF_2 отношение $|J/J_1| \approx 6$). Поэтому оператор магнонных возбуждений запишем в упрощенном виде

$$\mathscr{H}_{\text{mag}} = J\sum_{n,m}'' \boldsymbol{S}_n \boldsymbol{S}_m - \mu_B H_A\left(\sum_n S_n^z - \sum_m S_m^z\right). \tag{63.2}$$

В первой сумме суммирование выполняется только по ближайшим соседям; $\boldsymbol{S}_n$, $\boldsymbol{S}_m$ — спиновые операторы (см. (17.19)).

В процессе поглощения света участвует малое число магнонов, поэтому можно использовать преобразование Гольштейна — Примакова (18.4) для перехода к представлению чисел заполнения. Введем спиновые операторы $S^+ = S_x + iS_y$ и $S = S_x - iS_y$, соответственно повышающие и понижающие проекцию спина на единицу. Тогда операторы a^+ и b^+, вызывающие «спиновые возбуждения» в магнитных подрешетках со спинами, направленными вдоль и против оси z, определяются через спиновые операторы

соотношениями

$$\begin{aligned} S_n^+ &= a_n\sqrt{2S}, \quad & S_m^+ &= b_m^+\sqrt{2S}, \\ S_n &= a_n^+\sqrt{2S}, \quad & S_m &= b_m\sqrt{2S}, \\ S_n^z &= S - a_n^+a_n, \quad & S_m^z &= -S + b_m^+b_m. \end{aligned} \tag{63.3}$$

Проведя это преобразование в (63.2) и (63.3) и опуская постоянные слагаемые, не зависящие от операторов, получим [443]

$$\mathscr{H}_{\text{mag}} = JS \sum_{n,\,m}{}'' (a_n^+a_n + b_m^+b_m + a_n^+b_m^+ + a_nb_m) + \\ + \mu_B H_A \left(\sum_n a_n^+a_n + \sum_m b_m^+b_m\right). \tag{63.4}$$

При переходе парамагнитного иона в электронное возбужденное состояние его спин изменится, поэтому изменится и его обменное взаимодействие ($J \to J'$) с соседними ионами другой магнитной подрешетки. Это изменение обусловливает взаимодействие экситона с магноном, которое мы напишем в простейшем виде

$$\mathscr{H}_{\text{int}} = \rho JS\,(a_n^+a_nB_m^+B_m + b_m^+b_mB_n^+B_n), \tag{63.5}$$

где

$$\rho = (J'S' - JS)/JS \tag{63.6}$$

— параметр, характеризующий взаимодействие экситонов с магнонами.

Оператор спиновых возбуждений (63.4) диагонализируется переходом к операторам магнонов α_k и β_k с помощью соотношений

$$\begin{aligned} \alpha_k &= \frac{1}{\sqrt{N}}\left[u_k \sum_n e^{ikn}a_n + v_k \sum_m e^{ikm}b_m^+\right], \\ \beta_k &= \frac{1}{\sqrt{N}}\left[u_k \sum_m e^{-ikm}b_m - v_k \sum_n e^{-ikn}a_n^+\right]. \end{aligned} \tag{63.7}$$

Магнонные операторы удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[\alpha_k,\ \alpha_{k'}^+] = \delta_{kk'}, \quad [\beta_k,\ \beta_{k'}^+] = \delta_{kk'}. \tag{63.7а}$$

Выраженный через операторы магнонов оператор (63.5) имеет вид

$$\mathscr{H}_{\text{mag}} = \sum_k \epsilon(k)\,(\alpha_k^+\alpha_k + \beta_k^+\beta_k). \tag{63.8}$$

Здесь энергии магнонов $\epsilon(k)$ и функции u_k, v_k определяются формулами

$$\epsilon^2(k) = (E_0 + \mu_B H_A)^2 - E_0^2\gamma_k^2, \tag{63.9}$$

$$E_0 = JSZ, \quad \gamma_k = \frac{1}{Z}\sum_\delta \exp(ik\delta), \tag{63.10}$$

Z — число ближайших соседей из другой магнитной подрешетки; суммирование ведется по всем Z-векторам $\boldsymbol{\delta}$, определяющим положение этих соседних ионов,

$$u_{\boldsymbol{k}}^{2}=\frac{E_0+\mu_B H_A+\epsilon(\boldsymbol{k})}{2\epsilon(\boldsymbol{k})}, \qquad v_{\boldsymbol{k}}^{2}=\frac{E_0+\mu_B H_A-\epsilon(\boldsymbol{k})}{2\epsilon(\boldsymbol{k})}, \tag{63.11}$$

$$2u_{\boldsymbol{k}}v_{\boldsymbol{k}}=\gamma_{\boldsymbol{k}}E_0/\epsilon(\boldsymbol{k}).$$

Оператор взаимодействия экситон-магнонного возбуждения с электромагнитной волной напряженности

$$\boldsymbol{E}(t)=\boldsymbol{E}_0\exp[i(\boldsymbol{Qr}-\omega t)]+\text{э.с.}$$

в длинноволновом приближении можно записать в виде

$$w(t)=-\boldsymbol{PE}(t), \tag{63.12}$$

где эффективный электродипольный момент перехода определяется равенством

$$\boldsymbol{P}=\sum_{n,\,m}{}''(\boldsymbol{P}_{nm}B_n^{+}S_m^{+}+\boldsymbol{P}_{nm}B_m^{+}S_n)+\text{э.с.} \tag{63.13}$$

В этом выражении $\boldsymbol{P}_{nm}$ — матричные элементы эффективного электродипольного перехода, соответствующего электрон-магнонному возбуждению пары ионов. В микроскопической теории они вычисляются [416] во втором порядке теории возмущений по кулоновскому взаимодействию между ионами при учете промежуточных нечетных электронных состояний ионов. При возбуждении ионов изменяется спин, поэтому матричные элементы $\boldsymbol{P}_{nm}$ имеют обменный характер, следовательно, в сумме (63.13) можно учитывать только ближайших соседей.

С помощью преобразований (63.3) запишем (63.13) в виде

$$\boldsymbol{P}=2S\sum_{nm}\boldsymbol{P}_{nm}(B_n^{+}b_m^{+}-B_m^{+}a_n^{+})+\text{э.с.} \tag{63.13а}$$

Компоненты мнимой части диэлектрической проницаемости вдоль главных осей x,y,z определяются выражением

$$\varepsilon_{xx}(\omega)=-\frac{8\pi}{vN}\operatorname{Im}\langle\langle P_x;\ P_x^{+}\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}, \tag{63.14}$$

где v — объем элементарной ячейки кристалла, N — число элементарных ячеек, $\langle\langle P_x;\ P_x^{+}\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}$ — фурье-образ запаздывающей гриновской функции операторов электродипольных моментов P_x.

Используя симметрию кристалла, можно выразить матричные элементы $\boldsymbol{P}_{nm}$, входящие в (63.13 а), через небольшое число параметров. Например, в кристалле $RbMnF_3$, принадлежащем к пространственной группе D_{3d}^{6}, возбуждению экситона $E1$ совместно с магноном соответствует согласно Паркинсону и Лаудону [443]

функция Грина

$$\langle\langle P_x;\ P_x^+\rangle\rangle_{\tilde\omega} = 2SN\,(|A|^2+2|B|^2)\,[\langle\langle B_nb_m;\ B_{n'}^+b_{m'}^+\rangle\rangle_{\tilde\omega} + \langle\langle B_nb_m;\ B_{n'}^+b_{m'}^+\rangle\rangle_{-\tilde\omega}], \quad (63.15)$$

где векторы $\boldsymbol{n-m}$, $\boldsymbol{n-n'}$, $\boldsymbol{m-m'}$ соединяют соседние ионы.

Функции $\langle\langle B_nb_m;\ B_{n'}^+b_{m'}^+\rangle\rangle_{\tilde\omega}$ должны согласно (Д.6) математического дополнения удовлетворять уравнениям типа

$$\hbar\tilde\omega\,\langle\langle B_nb_m;\ B_{n'}^+b_{m'}^+\rangle\rangle_{\tilde\omega} = \langle 0\,|\,[B_nb_m;\ B_{n'}^+b_{m'}^+]\,|\,0\rangle + \langle\langle [B_nb_m,\ \mathscr{H}];\ B_{n'}^+b_{m'}^+\rangle\rangle_{\tilde\omega}, \quad (63.16)$$

где

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_{\text{ex}} + \mathscr{H}_{\text{mag}} + \mathscr{H}_{\text{int}} \quad (63.17)$$

— полный гамильтониан системы. Усреднение ведется по состоянию без экситонов и магнонов, которое определяется условиями

$$B_n\,|\,0\rangle = B_m\,|\,0\rangle = \alpha_k\,|\,0\rangle = \beta_k\,|\,0\rangle = 0. \quad (63.18)$$

Используя преобразования (63.7), условия (63.18) и перестановочные соотношения для операторов, получаем

$$\langle 0\,|\,[B_nb_m;\ B_{n'}^+b_{m'}^+]\,|\,0\rangle = \delta_{nn'}\,\langle 0\,|\,b_mb_{m'}^+\,|\,0\rangle = \frac{1}{N}\sum_{k_1k_2} e^{i\,(k_1m-k_2m')}\,\langle 0\,|\,(u_{k_1}\beta_{k_1} - v_{k_1}\alpha_{k_1}^+)\,(u_{k_2}\beta_{k_2}^+ - v_{k_2}\alpha_{k_2})\,|\,0\rangle = \frac{1}{N}\sum_{k} u_k^2 \exp\,[i\boldsymbol{k}\,(\boldsymbol{m}-\boldsymbol{m'})]. \quad (63.19)$$

Учитывая явный вид гамильтониана (63.17) и (63.19), преобразуем уравнение (63.16) к виду

$$(\hbar\tilde\omega - E_{\text{ex}} - E_0 - \mu_BH_A)\,\langle\langle B_nb_m;\ B_{n'}^+b_{m'}^+\rangle\rangle_{\tilde\omega} = \delta_{nn'}\,\langle 0\,|\,b_mb_{m'}^+\,|\,0\rangle + \frac{E_0}{z}\sum_{\delta}[\langle\langle B_nb_{m+\delta}^+;\ B_{n'}^+b_{m'}^+\rangle\rangle_{\tilde\omega} + \rho\,\langle\langle B_nb_mb_{n'+\delta}b_{n'+\delta}^+;\ B_{n'}^+b_{m'}^+\rangle\rangle_{\tilde\omega}]. \quad (63.20)$$

Взаимодействие между экситонами и магнонами включает в уравнение (63.20) гриновские функции более высоких порядков. Используя (Д.6), можно для них найти уравнения, содержащие функции еще более высоких порядков. Для получения замкнутой системы уравнений приходится вводить упрощения, сводя функции более высоких порядков к функциям низших порядков. Например,

$$\langle\langle B_nb_mb_{n+\delta}b_{n+\delta}^+;\ B_{n'}^+b_{m'}^+\rangle\rangle_{\tilde\omega} = \langle 0\,|\,b_{n+\delta}b_{n+\delta}^+\,|\,0\rangle\,\langle\langle B_nb_m;\ B_{n'}^+b_{m'}^+\rangle\rangle_{\tilde\omega} + \langle 0\,|\,b_mb_{n+\delta}^+\,|\,0\rangle\,\langle\langle B_nb_{n+\delta};\ B_{n'}^+b_{m'}^+\rangle\rangle_{\tilde\omega}.$$

Чтобы упростить вычисления, ниже мы рассмотрим простейший случай, когда можно пренебречь взаимодействием между экситонами и магнонами. При значениях $\rho = 0$ уравнение (63.20) имеет решение

$$G_0(\tilde{\omega}) \equiv \langle\langle B_n b_m;\ B_{n'}^{+} b_{m'}^{+}\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = \frac{1}{N}\,\delta_{nn'} \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{u_k^2 \exp\left[i\boldsymbol{k}\,(\boldsymbol{m}-\boldsymbol{m}')\right]}{\hbar\tilde{\omega} - E_{\text{ex}} - \epsilon\,(\boldsymbol{k})}; \quad (63.21)$$

суммирование по $\boldsymbol{k}$ выполняется по первой зоне Бриллюэна.

При учете взаимодействия ближайших соседей энергия магнонов (63.9) принимает вид

$$\epsilon(\boldsymbol{k}) = 2JS\left[9 - (\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z)^2\right]^{1/2}, \quad (63.22)$$

где a — постоянная решетки. Максимальная энергия магнонов 71 $см^{-1}$.

Подставив значения (63.15) и (63.21) в (63.14) и учитывая тождество $(x + i\gamma)^{-1} = \mathcal{P}x^{-1} - i\pi\delta\,(x)$, находим

$$\operatorname{Im}\varepsilon_{xx}(\omega) = \frac{16\pi S}{vN} \sum_{\boldsymbol{k}} u_k^2 \sin^2(k_x a)\,\delta\left[\hbar\omega - E_{\text{ex}} - \epsilon\,(k)\right]. \quad (63.23)$$

Паркинсон и Лаудон [443] показали, что при учете взаимодействия экситонов с магнонами функция Грина (63.21) заменяется функцией

$$G(\omega) = \frac{G_0(\omega)}{1 - JS\rho G_0(\omega)}. \quad (63.24)$$

На рис. 80 изображена экспериментальная кривая [440, 444] спектра поглощения света кристаллом $RbMnF_3$ в области 18 000 $см^{-1}$. Пунктирные кривые вычислены в работе Паркинсона и Лаудона по формуле (63.23) ($\rho = 0$) и при учете взаимодействия экситонов с магноном, когда функция Грина (63.23) заменяется функцией (63.24) при $\rho = -0{,}7$.

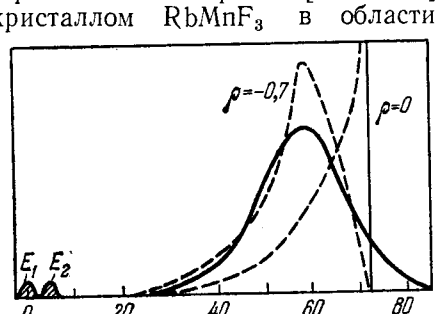


Рис. 80. Экспериментальная кривая поглощения света кристаллом $RbMnF_3$ в области 18 000 $см^{-1}$.

Пунктирные кривые — расчетные по теории Паркинсона ($\rho = 0$) и Лаудона ($\rho = -0{,}7$).

Теория экситон-магнонного поглощения в антиферродиэлектриках, находящихся в сильных магнитных полях, развивалась в работе Петрова и Гайдидея [419]. В сильном магнитном поле $H_0 > \sqrt{H_A H_E}$ коллинеарность спинов антиферромагнетика $\vartheta_1 - \vartheta_2 = \pi$ нарушается. Спины магнитных подрешеток ориентируются симметрично относительно внешнего поля под углом ϑ, определяемом равенством

$\cos\vartheta = H_0/2H_E$. При нарушении коллинеарности экситон-магнонный механизм поглощения света ослабляется и в пределе при $\vartheta = 0$ полностью исчезает, так как только в паре ионов с противоположной ориентацией спинов суммарная проекция спинов пары ионов сохраняется при возбуждении. В связи с этим для всех антиферромагнетиков, у которых снятие запрета по спину и четности в паре магнитных ионов осуществляется за счет обменного взаимодействия, интенсивность экситон-магнонного поглощения с ростом напряженности внешнего магнитного поля уменьшается по закону

$$J(H_0) = [1 - (H_0/2H_E)^2]^2 J(0).$$

Экспериментальное ослабление интенсивности экситон-магнонного поглощения в области 25 200—25 400 $см^{-1}$ в кристалле $FeCO_3$ при температуре 20 °К наблюдалось в работе Еременко и сотрудников [445].

§ 64. Двухэкситонное поглощение света в антиферродиэлектриках

Как уже указывалось ранее, электронные возбуждения парамагнитных ионов с незаполненными $3d$-оболочками связаны с уменьшением их спина на единицу. Часто такие переходы носят магнитодипольный характер. Поэтому оптическое возбуждение соответствующих одночастичных состояний в кристалле маловероятно. В антиферродиэлектриках, содержащих такие ионы, более интенсивное поглощение света связано с одновременным возбуждением одним фотоном двух парамагнитных ионов из разных магнитных подрешеток. При таких двойных возбуждениях (экситон-магнонных, экситон-экситонных) снимается запрет по спину, так как возбуждение второго иона с соответствующим изменением спина может компенсировать изменение спина первого иона. Кроме снятия запрета по спину снимается и запрет по четности, так что переход принимает электродипольный характер.

Двухчастичные переходы лежат в ультрафиолетовой области спектра. По сравнению с одночастичными они обладают рядом особенностей. Им соответствует широкополосное поглощение и весьма характерная поляризация. В двухчастичных возбуждениях проявляется взаимодействие между квазичастицами (экситоном и магноном, между экситонами), которое в некоторых случаях приводит к образованию связанных состояний. Связанным состояниям соответствуют дискретные полосы поглощения. Связанные состояния могут иметь существенное значение при исследовании кинетики процессов, в которых участвуют квазичастицы.

В этом параграфе мы исследуем свойства двухэкситонных возбуждений в простейших двухподрешеточных антиферромагнетиках с коллинеарной магнитной структурой. Положение ионов со спином S, направленным вдоль и против оси магнитного упорядочения, будем обозначать, соответственно, векторами $\boldsymbol{n}$ и $\boldsymbol{m}$.

Гамильтониан одночастичных экситонных возбуждений кристалла запишем в виде

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_0 + \mathscr{H}_{\text{int}}, \tag{64.1}$$

где

$$\mathscr{H}_0 = \sum_f \left\{ \epsilon(f) \left[\sum_n B_n^+(f) B_n(f) + \sum_m B_m^+(f) B_m(f) \right] + \right.$$
$$\left. + \sum_{n,\, n_1} M_{nn_1}(f) B_n^+(f) B_{n_1}(f) + \sum_{m,\, m_1} M_{mm_1}(f) B_m^+(f) B_{m_1}(f) \right\} \tag{64.2}$$

— оператор одиночных экситонных возбуждений; магнитные подрешетки при коллинеарном расположении спинов возбуждаются независимо, так как $M^f_{nm} = 0$;

$$\mathscr{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{f,\, g} \sum_{n,\, m} \{ V^{(1)}_{nm}(f\ g) B_n^+(f) B_n(f) B_m^+(g) B_m(g) +$$
$$+ V^{(2)}_{nm}(f,\ g) B_n^+(f) B_n(g) B_m^+(g) B_m(f) \} \tag{64.3}$$

— оператор взаимодействия экситонных возбуждений двух подрешеток.

В выражениях (64.2), (64.3) бозевские операторы $B_n^+(f)$, $B_n(f)$ характеризуют рождение и уничтожение электронного возбуждения с энергией $\epsilon(f)$ на ионах $\boldsymbol{n}$;

$$M_{nn_1}(f) = \langle \varphi_n^f \varphi_{n_1}^{(0)} \mid V_{nn_1} \mid \varphi_{n_1}^f \varphi_n^{(0)} \rangle \tag{64.4}$$

— матричные элементы резонансного взаимодействия, приводящие к обмену f-го возбуждения между ионами $\boldsymbol{n}$, $\boldsymbol{n_1}$;

$$V^{(1)}_{nm}(fg) = \langle \varphi_n^f \varphi_m^g \mid V_{nm} \mid \varphi_m^g \varphi_n^f \rangle - \langle \varphi_n^f \varphi_m^{(0)} \mid V_{nm} \mid \varphi_m^{(0)} \varphi_n^f \rangle -$$
$$- \langle \varphi_n^{(0)} \varphi_m^g \mid V_{nm} \mid \varphi_m^g \varphi_n^{(0)} \rangle + \langle \varphi_n^{(0)} \varphi_m^{(0)} \mid V_{nm} \mid \varphi_m^{(0)} \varphi_n^{(0)} \rangle \tag{64.5}$$

— матричные элементы «статического» взаимодействия возбужденных ионов;

$$V^{(2)}_{nm}(fg) = \langle \varphi_n^f \varphi_m^g \mid V_{nm} \mid \varphi_m^f \varphi_n^g \rangle \tag{64.6}$$

— матричные элементы обмена возбуждениями между ионами разных подрешеток.

Операторы $c_\nu(\boldsymbol{nm})$ и $c_\nu^+(\boldsymbol{nm})$ парных электронных возбуждений f и $g \neq f$, каждое из которых сопровождается изменением спина иона на единицу, определяются [446] выражением

$$\boldsymbol{c_\nu(nm)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [B_n(f) B_m(g) - (-1)^\nu B_n(g) B_m(f)], \qquad \nu = 1,\ 2 \tag{64.7}$$

и ему эрмитово сопряженным. При малом числе возбуждений они удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[c_\nu(\boldsymbol{nm}),\ c_\mu^+(\boldsymbol{n_1m_1})] \approx \delta_{\nu\mu}\delta_{nn_1}\delta_{mm_1}. \tag{64.8}$$

В результате перехода к операторам парных возбуждений гамильтониан кристалла (64.1) преобразуется к виду

$$\mathscr{H} = \sum_{\nu,\ nm} [\epsilon(f) + \epsilon(g) + V_{nm}(\nu)]\, c_\nu^+(\boldsymbol{nm})\, c_\nu(\boldsymbol{nm}) + \\ + \sum_{\nu,\ \mu}\sum_{nm} c_\nu^+(\boldsymbol{nm})\left[\sum_{n_1} M_{nn_1}(\nu\mu)\, c_\mu(\boldsymbol{n_1m}) + \sum_{m_1} M_{nm_1}(\nu\mu)\, c_\mu(\boldsymbol{nm_1})\right]. \tag{64.9}$$

В этом выражении введены обозначения

$$\begin{aligned} V_{nm}(\nu) &\equiv V_{nm}^{(1)}(fg) - (-1)^\nu V_{nm}^{(2)}(fg), \\ M_{nn_1}(\nu\mu) &\equiv M_{nn_1}(f) + (-1)^{\nu+\mu} M_{nn_1}(g), \\ M_{mm_1}(\nu\mu) &\equiv M_{mm_1}(g) + (-1)^{\nu+\mu} M_{mm_1}(f). \end{aligned} \tag{64.10}$$

В общем случае взаимодействие кристалла с длинноволновым электромагнитным излучением $\boldsymbol{E} = \frac{1}{2}\boldsymbol{E}_0 \cos(\boldsymbol{Qr} - \omega t)$ можно записать в виде

$$w(t) = (\boldsymbol{E}_0\boldsymbol{P}_{\text{eff}}) \exp[i(\boldsymbol{Qr} - \omega t)] + \text{э. с.}, \tag{64.11}$$

где $\boldsymbol{P}_{\text{eff}}$ — эффективный электрический момент перехода кристалла в возбужденное состояние. Для многих антиферромагнетиков в случае одноэкситонных возбуждений $\boldsymbol{P}_{\text{eff}} = 0$. При парных возбуждениях неравенство нулю $\boldsymbol{P}_{\text{eff}}$ обусловлено возможностью включения во втором порядке теории возмущений промежуточных состояний отрицательной четности [439, 446—450]. В качестве оператора, приводящего к такому переходу, рассматривается произведение операторов электрических дипольных моментов электронов в каждом ионе и оператора кулоновского взаимодействия между ионами. В этом случае порядок силы осцилляторов парных переходов, обусловленных $\boldsymbol{P}_{\text{eff}}$, определяется произведением силы осциллятора перехода парамагнитного иона в соответствующее состояние отрицательной четности ($\sim 10^{-1} - 10^{-2}$) и отношения обменной энергии ($\sim 100 - 10\ см^{-1}$) к энергии возбуждения состояния отрицательной четности ($\sim 10^5\ см^{-1}$). Таким образом, можно ожидать, что парные экситонные переходы будут характеризоваться силами осцилляторов $\sim 10^{-3} - 10^{-5}$.

В узельном представлении оператор $\boldsymbol{P}_{\text{eff}}$ можно записать в виде

$$\boldsymbol{P}_{\text{eff}} = \sum_{nm} \boldsymbol{P}_{nm}(fg)\, c_2^+(\boldsymbol{nm}), \tag{64.12}$$

где $\boldsymbol{P}_{nm}(fg)$ — векторные матричные элементы электродипольных возбуждений пар ионов в разные четные состояния f и g, рас-

считанные во втором порядке по теории возмущений относительно кулоновского взаимодействия между ионами пары. Основное и возбужденное состояния ионов имеют одинаковую четность, поэтому вклад в $\boldsymbol{P}_{nm}$ дают только промежуточные состояния отрицательной четности. Взаимодействие, приводящее к отличным от нуля значениям $\boldsymbol{P}_{nm}$ при переходах в состояния f и g, отличающиеся от основного состояния спином, носит обменный характер. Поэтому вклад в (64.12) вносят только пары соседних ионов из разных магнитных подрешеток. В кристаллах с центром симметрии дипольные моменты $\boldsymbol{P}_{nm}$ удовлетворяют условиям симметрии

$$\boldsymbol{P}_{nm}(fg) = -\boldsymbol{P}_{mn}(fg) = -\boldsymbol{P}_{-n,-m}(fg) = -\boldsymbol{P}_{nm}(gf). \quad (64.13)$$

Следовательно, в оператор (64.12) входят только парные возбуждения, определяемые оператором $c_2(\boldsymbol{nm})$ при значениях $f \neq g$.

Направление векторов $\boldsymbol{P}_{nm}$ зависит от симметрии кристалла и симметрии волновых функций рассматриваемых электронных возбуждений. В простейшем случае это направление совпадает с направлением вектора $\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m}$. Тогда абсолютную величину $\boldsymbol{P}_{nm}$ для соседних ионов из разных подрешеток можно рассматривать как феноменологический параметр теории.

В качестве примера рассмотрим, следуя работе Гайдидея и Локтева [451], двухэкситонное поглощение света в объемноцентрированных орторомбических кристаллах. На рис. 81 указано расположение парамагнитных ионов. Ось магнитного упорядочения совпадает с осью c кристалла. Поскольку $\boldsymbol{P}_{nm}$ определяются обменным взаимодействием, в поглощении света будут принимать участие только соседние пары парамагнитных ионов.

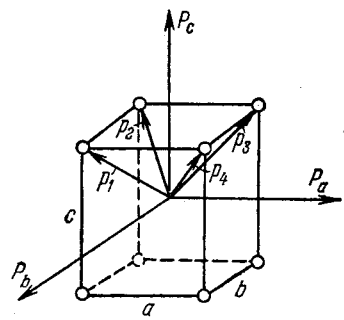


Рис. 81. Расположение парамагнитных ионов двухподрешеточного антиферромагнетика.

Стрелки p_1, p_2, p_3, p_4 указывают направления дипольных моментов парных возбуждений ионов, стрелки P_a, P_b, P_c — направления дипольных моментов элементарной ячейки.

Оператор взаимодействия света с парными возбуждениями (64.11) принимает значение

$$w(t) = \sum_{nm} c_2^+(\boldsymbol{nm})(\boldsymbol{E}_0\boldsymbol{P}_{nm}) \exp\{i[\boldsymbol{Q}(\boldsymbol{n}+\boldsymbol{m})/2 - \omega t]\} + \text{э. с.} \quad (64.14)$$

Перейдем к экситонному представлению с помощью преобразования

$$c_v(\boldsymbol{nm}) = \frac{1}{N}\sum_{k,\,q} c_v(\boldsymbol{kq}) \exp\{i[\boldsymbol{k}(\boldsymbol{n}+\boldsymbol{m})/2 + \boldsymbol{q}(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})]\}. \quad (64.15)$$

Тогда операторы (64.9) и (64.14) при учете взаимодействия с ближайшими соседями примут вид

$$\mathscr{H} = \sum_{\nu,\, k,\, q} E_k(\boldsymbol{q})\, c_\nu^+(\boldsymbol{kq})\, c_\nu(\boldsymbol{kq}) + \\ + \frac{1}{N} \sum_{\nu} \sum_{k,\, q,\, q_1} V_\nu(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q}_1)\, c_\nu^+(\boldsymbol{k},\, \boldsymbol{q})\, c_\nu(\boldsymbol{k},\, \boldsymbol{q}_1), \quad (64.16)$$

$$w(t) = \sum_{\delta} (P_\delta E_0)\, e^{i\boldsymbol{q}\delta}\, c_2^+(\boldsymbol{Qq})\, e^{-i\omega t} + \text{э. с.} \quad (64.17)$$

В этих выражениях

$$E_k(\boldsymbol{q}) = \epsilon(f) + \epsilon(g) + \mathscr{L}_a \cos\frac{(\boldsymbol{ka})}{2} \cdot \cos(\boldsymbol{qa}) + \\ + \mathscr{L}_b \cos\frac{(\boldsymbol{kb})}{2} \cos(\boldsymbol{qb}) + \mathscr{L}_c \cos\frac{(\boldsymbol{kc})}{2} \cos(\boldsymbol{qc}), \quad (64.18)$$

$$V_\nu(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q}_1) = \sum_{\delta} V(\nu)\, e^{i(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q}_1)\delta} \qquad (V(\nu) \equiv V_\delta(\nu)) \quad (64.19)$$

— оператор взаимодействия между возбуждениями;

$$\mathscr{L}_l = 2\,(M_{n,\, n+l}(f) + M_{n,\, n+l}(g)) \qquad (\boldsymbol{l} = \boldsymbol{a},\, \boldsymbol{b},\, \boldsymbol{c}) \quad (64.20)$$

— сумма полуширин экситонных зон f и g для волновых векторов, направленных вдоль осей $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ кристалла. Суммирование в выражениях (64.19) и (64.20) выполняется по всем восьми векторам $\boldsymbol{\delta}$, соединяющим центральный ион с ближайшими ионами другой магнитной подрешетки.

Поглощение света в кристалле характеризуется мнимой частью диэлектрической проницаемости при $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{Q} \approx 0$. Она определяется выражением

$$\operatorname{Im}\varepsilon_{\alpha\beta}(\boldsymbol{Q},\, \tilde{\omega}) = -\frac{16\pi}{vN} \sum_{\delta,\, \delta_1} \sum_{q,\, q_1} P_\delta^\alpha P_{\delta_1}^\beta e^{i(\boldsymbol{q}\delta - \boldsymbol{q}_1\delta_1)} \operatorname{Im} G(\boldsymbol{qq}_1\tilde{\omega}), \quad (64.21)$$

где

$$P_\delta \equiv P_{nm} \text{ при } \boldsymbol{n}-\boldsymbol{m} = \boldsymbol{\delta}, \quad (64.21\text{a})$$

$$G(\boldsymbol{qq}_1\tilde{\omega}) = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\tilde{\omega}t} \langle\langle c_2(\boldsymbol{Qq}t);\; c_2^+(\boldsymbol{Qq}_1 0)\rangle\rangle_t\, dt \quad (64.22)$$

— фурье-образ по временной переменной от запаздывающей функции Грина

$$\langle\langle c_2(\boldsymbol{Qq}t);\; c_2^+(\boldsymbol{Qq}_1 0)\rangle\rangle_t \equiv -i\Theta(t)\, \langle 0\,|\,[c_2(\boldsymbol{Qq}t);\; c_2^+(\boldsymbol{Qq}0)]\,|\,0\rangle,$$
$$c_2(\boldsymbol{Qq}t) = e^{i\mathscr{H}t/\hbar}\, c_2(\boldsymbol{Qq})\, e^{-i\mathscr{H}t/\hbar}.$$

Используя уравнение (Д.6) математического дополнения и явный вид оператора $\mathscr{H}$ (64.16), находим уравнение, определяющее

функцию (64.22):

$$[\hbar\omega - E_{\boldsymbol{Q}}(\boldsymbol{q})]\, G(\boldsymbol{q}\boldsymbol{q}_1\omega) = \delta_{\boldsymbol{q}\boldsymbol{q}_1} + \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{q}_2} V_2(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q}_2)\, G(\boldsymbol{q}_2\boldsymbol{q}_1\omega). \quad (64.23)$$

Обозначим дипольные моменты (64.21а), соответствующие значениям δ, равным $(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})/2$, $(\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})/2$, $(-\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})/2$, $(-\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})/2$, соответственно, $\boldsymbol{p}_1$, $\boldsymbol{p}_2$, $\boldsymbol{p}_3$ и $\boldsymbol{p}_4$. Из этих векторов можно составить дипольные моменты, направленные вдоль кристаллографических осей,

$$\begin{aligned}
&\boldsymbol{P}_a = \boldsymbol{p}_1 - \boldsymbol{p}_2 - \boldsymbol{p}_3 + \boldsymbol{p}_4 - \text{вектор, параллельный } \boldsymbol{a};\\
&\boldsymbol{P}_b = \boldsymbol{p}_1 + \boldsymbol{p}_2 - \boldsymbol{p}_3 - \boldsymbol{p}_4 - \text{вектор, параллельный } \boldsymbol{b};\\
&\boldsymbol{P}_c = \boldsymbol{p}_1 + \boldsymbol{p}_2 + \boldsymbol{p}_3 + \boldsymbol{p}_4 - \text{вектор, параллельный } \boldsymbol{c};\\
&\boldsymbol{p}_1 - \boldsymbol{p}_2 + \boldsymbol{p}_3 - \boldsymbol{p}_4 = 0.
\end{aligned} \quad (64.24)$$

Подставив значения (64.24) в (64.21), находим главные компоненты мнимой части тензора диэлектрической проницаемости

$$\operatorname{Im}\varepsilon_{ii}(\boldsymbol{Q}, \tilde{\omega}) = -\frac{8\pi}{v}|P_i|^2 \operatorname{Im} G_i(\tilde{\omega}), \qquad i = \boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}, \quad (64.25)$$

где v — объем элементарной ячейки кристалла;

$$G_i(\omega) = \frac{8}{N}\sum_{\boldsymbol{q},\,\boldsymbol{q}_1} \Phi_i(\boldsymbol{q})\,\Phi_i(-\boldsymbol{q})\, G(\boldsymbol{q}\boldsymbol{q}_1\omega) \exp[i(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q}_1)(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})/2], \quad (64.26)$$

$$\begin{aligned}
\Phi_{\boldsymbol{a}}(\boldsymbol{q}) &= \sin\frac{(\boldsymbol{q}\boldsymbol{a})}{2}\cos\frac{(\boldsymbol{q}\boldsymbol{b})}{2}\cos\frac{(\boldsymbol{q}\boldsymbol{c})}{2},\\
\Phi_{\boldsymbol{b}}(\boldsymbol{q}) &= \cos\frac{(\boldsymbol{q}\boldsymbol{a})}{2}\sin\frac{(\boldsymbol{q}\boldsymbol{b})}{2}\cos\frac{(\boldsymbol{q}\boldsymbol{c})}{2},\\
\Phi_{\boldsymbol{c}}(\boldsymbol{q}) &= \cos\frac{(\boldsymbol{q}\boldsymbol{a})}{2}\cos\frac{(\boldsymbol{q}\boldsymbol{b})}{2}\sin\frac{(\boldsymbol{q}\boldsymbol{c})}{2}.
\end{aligned} \quad (64.27)$$

Умножив правую и левую части уравнения (64.23) на множитель, стоящий перед функцией $G(\boldsymbol{q}\boldsymbol{q}_1\omega)$ в выражении (64.26), и проведя суммирование по всем значениям $\boldsymbol{q}$ и $\boldsymbol{q}_1$ в первой зоне Бриллюэна, получим

$$\begin{aligned}
V(2)\,G_a(\tilde{\omega}) &= \{1 - V(2)[J_{000} - J_{111} + J_{001} - J_{110} - J_{100} + J_{011} - J_{101} + J_{010}]\}^{-1} - 1,\\
V(2)\,G_b(\tilde{\omega}) &= \{1 - V(2)[J_{000} - J_{111} + J_{001} - J_{110} + J_{100} - J_{011} + J_{101} - J_{010}]\}^{-1} - 1,\\
V(2)\,G_c(\tilde{\omega}) &= \{1 - V(2)[J_{000} - J_{111} - J_{001} + J_{110} + J_{100} - J_{011} - J_{101} + J_{010}]\}^{-1} - 1,
\end{aligned} \quad (64.28)$$

где

$$J_{nmp} \equiv \frac{1}{\pi^3} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \frac{\cos nx \cos my \cos pz \, dx \, dy \, dz}{\hbar\tilde{\omega} - E_0 - [\mathscr{L}_a \cos x + \mathscr{L}_b \cos y + \mathscr{L}_c \cos z]}, \quad (64.29)$$

где

$$E_0 = \epsilon(f) + \epsilon(g); \qquad n, m, p = 0, 1; \qquad \tilde{\omega} = \omega + i\gamma.$$

Исследуем общие выражения (64.28) и (64.29) для двух предельных случаев.

Случай А. Предположим, что выполняются условия одномерности: $\mathscr{L}_a \gg \mathscr{L}_b, \mathscr{L}_c$. Тогда, полагая $V(2) = V$, $\mathscr{L}_b = \mathscr{L}_c = 0$ и вводя безразмерные величины

$$\alpha \equiv V/\mathscr{L}_a, \qquad \xi = (\omega - E_0)/\mathscr{L}_a, \quad (64.30)$$

получаем

$$\mathscr{L}_a G_a(\omega) = g_a(\xi) - \alpha^{-1}, \quad (64.31)$$

$$\mathscr{L}_a G_b(\omega) = g_b(\xi) - \alpha^{-1}, \quad (64.32)$$

где

$$g_a(\xi) = \frac{1}{\alpha - \alpha^2[I_0 - I_1]}, \quad g_b(\xi) = \frac{1}{\alpha - \alpha^2[I_0 + I_1]}, \quad (64.33)$$

$$I_n \equiv \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{\cos nx \, dx}{\xi - \cos x}, \qquad n = 0, 1.$$

Следовательно,

$$I_0 - I_1 = 1 + (1 - \xi) I_0, \quad I_0 + I_1 = -1 + (1 + \xi) I_0, \quad (64.34)$$

$$I_0 = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{dx}{\xi - \cos x} = \begin{cases} -(\xi^2 - 1)^{-1/2}, & \xi < -1, \\ -i(1 - \xi^2)^{-1/2}, & |\xi| < 1, \\ (\xi^2 - 1)^{-1/2}, & \xi > 1. \end{cases} \quad (64.35)$$

Подставляя значения (64.34) и (64.35) в (64.33), находим

$$g_a(\xi) = \{\alpha - \alpha^2[1 + (1 - \xi) I_0]\}^{-1}, \quad g_b(\xi) = \{\alpha + \alpha^2[1 - (1 - \xi) I_0]\}^{-1}. \quad (64.36)$$

В области частот, удовлетворяющих неравенству

$$-|\mathscr{L}_a| \leqslant \omega - E_0 \leqslant |\mathscr{L}_a|, \quad (64.37)$$

значение $|\xi| \leqslant 1$, поэтому, используя выражение (64.35), находим, что мнимые части (64.36) и, следовательно, мнимые части функций Грина (64.31) и (64.32), определяющие поглощение света соответствующей поляризации, равны

$$-\operatorname{Im} g_a = \frac{\sqrt{1 - \xi^2}}{(1 + \xi)(1 - \alpha)^2 + \alpha^2(1 - \xi)},$$

$$-\operatorname{Im} g_b = \frac{\sqrt{1 - \xi^2}}{(1 - \xi)(1 + \alpha)^2 + \alpha^2(1 + \xi)}. \quad (64.38)$$

Областям широкополосного поглощения (64.38) соответствует рождение пары свободных экситонов. Максимальное поглощение должно наблюдаться, соответственно, при значениях ξ, равных

$$\xi_a = \frac{2\alpha - 1}{2\alpha^2 - 2\alpha + 1}, \qquad \xi_b = \frac{2\alpha + 1}{2\alpha^2 + 2\alpha + 1}. \tag{64.39}$$

Интегральное поглощение в каждой двухчастичной полосе пропорционально

$$-\int \operatorname{Im} g_a(\xi)\, d\xi = \begin{cases} (2\alpha - 1)^{-2}, & \alpha(\alpha - 1) > 0, \\ 1, & \alpha(\alpha - 1) < 0; \end{cases} \tag{64.40}$$

$$-\int \operatorname{Im} g_b(\xi)\, d\xi = \begin{cases} (2\alpha + 1)^{-2}, & \alpha(\alpha + 1) < 0, \\ 1, & \alpha(\alpha + 1) > 0. \end{cases} \tag{64.41}$$

Кроме широкополосного двухчастичного экситонного поглощения возможно одночастичное поглощение в области $|\xi| > 1$, относящееся к образованию связанных состояний двух экситонов. Энергии таких состояний соответствуют полюсам функций Грина (64.33) на вещественной оси ξ. Подставив значения (64.35) при $|\xi| > 1$ в (64.33), определим условия, при которых такие связанные состояния появляются.

Функция Грина $g_a(\xi)$ имеет полюс при значении ξ, равном

$$\xi_a^{(0)} = \frac{2\alpha^2}{2\alpha - 1} - 1, \tag{64.42}$$

если выполняется неравенство

$$\alpha(\alpha - 1) > 0. \tag{64.43}$$

При этом мнимая часть имеет дельта-образный вид

$$-\operatorname{Im} g_a(\xi) = \frac{4\alpha(\alpha - 1)}{(2\alpha - 1)^2}\, \delta(\xi - \xi_a^{(0)}). \tag{64.44}$$

Сравнивая (64.40) и (64.44), мы убедимся, что при выполнении неравенства (64.43) имеется широкополосное двухэкситонное поглощение и узкополосное поглощение, соответствующее образованию связанных экситонов. При этом полный интеграл $-\int \operatorname{Im} g_a(\xi)\, d\xi$ по всей области спектра равен единице. При возрастании $|\alpha| = |V/\mathscr{L}_a|$ интегральная интенсивность широкополосного поглощения уменьшается, а интенсивность узкой полосы увеличивается. При выполнении неравенства $\alpha(\alpha - 1) < 0$ имеется только широкополосное поглощение (см. (64.40)).

Функция Грина $g_b(\xi)$, характеризующая поглощение света, поляризованного вдоль оси $\boldsymbol{b}$, имеет полюс при значении ξ, равном

$$\xi_b^{(0)} = \frac{2\alpha^2}{2\alpha + 1} + 1, \tag{64.45}$$

если выполняется условие

$$\alpha(\alpha+1)>0. \tag{64.46}$$

Мнимая часть функции Грина в окрестности полюса имеет вид

$$-\operatorname{Im} g_b(\xi)=\frac{4\alpha(\alpha+1)}{(2\alpha+1)^2}\,\delta(\xi-\xi_b^{(0)}). \tag{64.47}$$

При значении $|\alpha|=\left|\frac{V}{\mathscr{L}_a}\right|>1$ оба условия (64.43) и (64.46) выполняются одновременно. В этом случае в спектре обеих поляризаций наряду с широкополосным поглощением должно наблюдаться узкополосное поглощение, соответствующее образованию пар связанных экситонов. Узкие полосы будут находиться при значениях частот ω, удовлетворяющих равенствам:

$\hbar\omega=E_0+\xi_a^{(0)}\mathscr{L}_a$ при поляризации, параллельной $\boldsymbol{a}$,
$\hbar\omega=E_0+\xi_b^{(0)}\mathscr{L}_a$ при поляризации, параллельной $\boldsymbol{b}$.

Широкополосное (двухэкситонное) поглощение занимает область частот

$$-|\mathscr{L}_a|\leqslant\hbar\omega-E_0\leqslant|\mathscr{L}_a|.$$

Случай Б. Предположим, что выполняется неравенство $\mathscr{L}_a=\mathscr{L}_b\gg\mathscr{L}_c$. В этом случае можно положить $\mathscr{L}_c\approx 0$. Тогда (64.28) при использовании безразмерных величин (64.30) преобразуются к виду

$$\begin{aligned} VG_\perp(\omega)&=\{1-\alpha[I_{00}-I_{11}]\}^{-1}-1,\\ VG_\parallel(\omega)&=\{1-\alpha[I_{00}+I_{11}-2I_{10}]\}^{-1}-1, \end{aligned} \tag{64.48}$$

где

$$\begin{aligned} G_\perp(\omega)&=G_a(\omega)=G_b(\omega),\\ G_\parallel(\omega)&=G_c(\omega), \end{aligned}$$

$$I_{nm}=\frac{1}{\pi^2}\int_0^\pi\int_0^\pi\frac{\cos nx\cos my\,dx\,dy}{\xi-(\cos x+\cos y)}.$$

Гайдидей и Локтев [451] показали, что в области значений $|\xi|>2$, полюсы функций Грина (64.36), соответствующие образованию связанных состояний пар экситонов, определяются уравнениями

$$\frac{1}{2}\xi E\left(\frac{2}{\xi}\right)-\left(\frac{\xi}{2}-\frac{2}{\xi}\right)K\left(\frac{2}{\xi}\right)=\frac{\pi}{2\alpha} \quad \text{для } G_\perp(\xi), \tag{64.49}$$

$$K\left(\frac{2}{\xi}\right)+\frac{\xi}{2}\left[K\left(\frac{2}{\xi}\right)-E\left(\frac{2}{\xi}\right)\right]=\frac{\pi(\alpha+1)}{2\alpha} \quad \text{для } G_\parallel(\xi), \tag{64.50}$$

где K и E — эллиптические интегралы первого и второго рода. При условии $|\alpha|>\pi/2$ уравнение (64.49) имеет корень

$$\xi_0^\perp=\alpha+\frac{1}{2\alpha}+O\left(\frac{1}{\alpha^2}\right)$$

и мнимая часть функции Грина, определяющая поглощение света, поляризованного перпендикулярно оси c, имеет острый максимум

$$-\operatorname{Im}\{\mathscr{L}_a G_\perp(\omega)\} = \pi \frac{2\alpha^2-1}{2\alpha^2}\delta(\xi-\xi_0^\perp). \qquad (64.51)$$

Условие образования связанных экситонных состояний при поглощении света, поляризованного вдоль оси c, зависит от знака α. Если α отрицательно, то полюсы на вещественной оси ξ имеются при условии $\alpha < -\pi(\pi-2)^{-1}$. Если же α положительно, то полюсы имеются при любом конечном значении α. При малых положительных значениях положение полюса определяется выражением

$$\xi_0^{\parallel} \approx 1+\exp\left(-\frac{\pi}{2\alpha}\right).$$

При этом мнимая часть гриновской функции

$$-\operatorname{Im}\{\mathscr{L}_a G_\parallel(\omega)\} \approx \frac{\pi^2}{2\alpha} e^{-\pi/2\alpha}\delta(\xi-\xi_0^{\parallel}), \qquad 0<\alpha<1. \qquad (64.52)$$

При значениях $|\alpha|>3$ положение полюса характеризуется формулой

$$\xi_0^{\parallel} = 1+\alpha+\frac{1}{2\alpha}+O\left(\frac{1}{\alpha^2}\right), \qquad |\alpha|>3,$$

и мнимая часть гриновской функции определяется выражением

$$-\operatorname{Im}\{\mathscr{L}_a G_\parallel(\omega)\} = \pi\left(1-\frac{1}{2\alpha^2}\right)\delta(\xi-\xi_0^{\parallel}), \qquad |\alpha|>3. \qquad (64.53)$$

В области значений $|\xi|\leqslant 2$, т. е. в области частот ω, удовлетворяющих неравенству

$$-2|\mathscr{L}_a| \leqslant \omega - E_0 \leqslant 2|\mathscr{L}_a|,$$

имеется непрерывное поглощение. Относительное распределение интенсивности поглощения в полосах выражается через эллиптические интегралы

$$-\operatorname{Im}\{\mathscr{L}_a G_\perp(\omega)\} = \frac{2\pi^{-1}[K(\xi')-E(\xi')]}{\left[1-\frac{2\alpha|\xi|}{\pi\xi}E(\xi)\right]^2+\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^2[K(\xi')-E(\xi')]^2},$$

$$-\operatorname{Im}\{\mathscr{L}_a G_\parallel(\omega)\} = \qquad (64.54)$$

$$= \frac{2\pi^{-1}[\xi K(\xi')+E(\xi')]}{\left\{1+\alpha-\frac{2\alpha|\xi|}{\pi\xi}[E(\xi)-(\xi+1)K(\xi)]\right\}^2+\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^2[\xi K(\xi')+E(\xi')]^2},$$

где

$$\xi' \equiv \sqrt{1-\xi^2}.$$

На рис. 82 изображены графики функций (64.54) (в произвольных единицах) для различных значений α.

В двухподрешеточных антиферродиэлектриках спины магнитных подрешеток антипараллельны. При наличии внешнего магнитного поля H_0, превышающего критическое значение $\sqrt{H_A H_E}$, где H_A — поле анизотропии, H_E — обменное поле, спины магнитных ионов располагаются симметрично относительно магнитного поля, образуя с ним угол ϑ, определяемый равенством $\cos\vartheta = H_0/2H_E$. Перестройка направлений спинов приводит к изменению спектра элементарных возбуждений. Появляется возможность перехода возбуждения между подрешетками. Влияние сильного магнитного поля на двухэкситонное поглощение света в антиферродиэлектрике исследовалось Петровым и Локтевым [452].

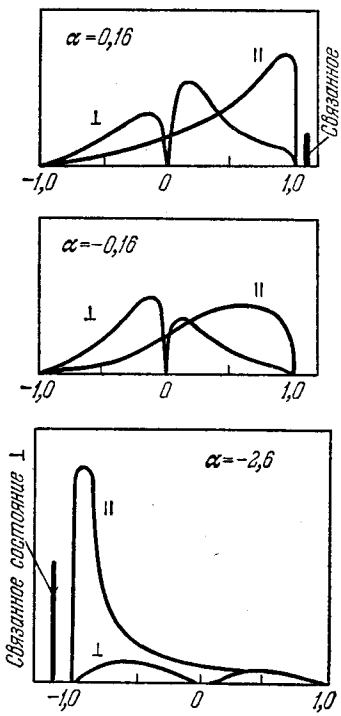


Рис. 82. Кривые поглощения поляризованного света парными экситонами при разных значениях отношения $\alpha = V/|\mathscr{L}_a|$.

Оператор эффективного электродипольного момента парного возбуждения fg в кристалле, находящемся в сильном магнитном поле, имеет вид

$$\boldsymbol{P}_{\text{eff}} = \sin^2\vartheta \sum_{nm} \boldsymbol{P}_{nm}(fg)\, C^+(\boldsymbol{nm}), \tag{64.55}$$

где

$$C^+_{nm} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[B^+_{n1}(f)\, B^+_{m2}(g) - B^+_{n1}(g)\, B^+_{m2}(f)\right].$$

Вследствие наличия в (64.55) множителя $\sin^2\vartheta$ интенсивность парного поглощения с ростом H_0 уменьшается пропорционально $[1-(H_0/2H_E)^2]^2$. При $H_0 \geqslant H_E$ антиферромагнетик переходит в ферромагнитное состояние и парное возбуждение делается невозможным. Возможность перехода возбуждения между различными магнитными подрешетками приводит к удвоению числа связанных состояний. Теория этого явления изложена в работе [452].

§ 65. Спектр поглощения света антиферромагнитным кислородом

Среди магнитоупорядоченных кристаллов кристаллы молекулярного кислорода при температуре ниже 23 °К (альфа-модификация) занимают особое место. Будучи типичным молекулярным кристаллом, альфа-кислород является идеальным двухподрешеточным антиферромагнетиком.

Молекула кислорода O_2 имеет точечную группу симметрии $D_{\infty h}$ и является одной из немногих нейтральных молекул, у которой основное состояние $^3\Sigma_g^-$ обладает спином, равным единице. Спины нижайших электронных возбуждений $^1\Delta_g$ (7882 $см^{-1}$) и $^1\Sigma_g^+$ (13 120 $см^{-1}$) равны нулю. Эти состояния имеют такую же четность, как и основное состояние. Следовательно, их оптическое возбуждение запрещено по спину и четности. Вследствие этого при низких давлениях интенсивность поглощения света газообразным кислородом очень мала. В поглощении состояния $^1\Delta_g$ и $^1\Sigma_g^+$ проявляются только за счет слабого спин-орбитального взаимодействия и других возмущений.

При повышении давления в спектре поглощения появляются новые полосы, соответствующие одновременным возбуждениям пар молекул в состояния $\Delta\Delta$, $\Delta\Sigma$, $\Sigma\Sigma$. О парном возбуждении молекул свидетельствует квадратичная зависимость интенсивности поглощения от давления газа. В жидкости и кристалле такие бимолекулярные переходы являются основными. Большой успех в исследовании спектров кислорода и особенно его антиферромагнитной модификации принадлежит Прихотько и ее сотрудникам [453—456].

В низкотемпературных спектрах поглощения света кристаллами антиферромагнитной модификации кислорода наблюдаются полосы, обязанные одновременному возбуждению двух молекул, входящих в разные магнитные подрешетки. При этом снимается запрет по спину и четности. В этом параграфе, опираясь на работы Гайдидея и Локтева [457, 458], мы проведем теоретическое исследование таких парных возбуждений.

Кристалл альфа-кислорода имеет пространственную группу симметрии C_{2h}^3. Молекулы кислорода лежат в плоскости спайности (плоскость ***ab***), занимая углы и центры граней моноклинной кристаллографической ячейки. Ось молекул перпендикулярна моноклинной оси. Спины молекул направлены вдоль и против моноклинной оси.

Местная группа симметрии молекул кислорода в кристалле C_{2h}. Поэтому молекулярные состояния $^3\Sigma_g^-$, $^1\Delta_g$ и $^1\Sigma_g^+$ в кристалле преобразуются в локальные состояния, соответствующие неприводимым представлениям ^3B_g, A_g+B_g и A_g группы симметрии C_{2h}.

Взаимодействия между возбужденными состояниями, образованными при изменении спина молекул, носят обменный характер. Поэтому в бимолекулярных возбуждениях участвуют только пары соседних молекул, лежащих в плоскости спайности. Расстояние между соседними молекулами из разных магнитных подрешеток в этой плоскости равно 3,2Å, а минимальное расстояние между молекулами из разных плоскостей 4,2Å. Таким образом, оптические свойства кристаллического кислорода определяются двумерными структурами, слабо взаимодействующими между собой.

В каждой плоскости спайности возможно образование четырех типов парных возбуждений fg, связывающих электронные возбуждения молекул, находящихся в центре грани ab, с четырьмя молекулами, расположенными в углах этой грани и принадлежащими к другой магнитной подрешетке. Для каждого набора парных возбуждений fg можно построить четные и нечетные волновые функции по отношению к инверсии в центре пары молекул (см. § 64). Только функции отрицательной четности участвуют в поглощении света. Из четырех функций отрицательной четности, относящихся к парам ионов 01, 02, 03, 04, можно построить четыре линейные комбинации, преобразующиеся по неприводимым представлениям фактор-группы C_{2h}. Из них две преобразуются по неприводимым представлениям A_u и B_u. Они характеризуют электродипольное поглощение света с поляризацией, соответственно, вдоль и поперек моноклинной оси.

Исследование распределения интенсивности в полосах поглощения, соответствующих бимолекулярным возбуждениям в кристалле альфа-кислорода, проведено Гайдидеем и Локтевым [457, 458]. Основные результаты этой теории излагаются ниже.

Возбужденные состояния пар молекул, одна из которых занимает n-е положение в первой магнитной подрешетке, а вторая m-е положение во второй, удобно описывать операторами рождения $C^+(nm)$ и уничтожения $C(nm)$ парных возбуждений, которые определяются через операторы $B_n(f)$, $B_m(g)$ одиночных возбуждений *)

$$C(nm)=\frac{1}{\sqrt{2}}[B_n(f)\,B_m(g)-B_n(g)\,B_m(f)]. \qquad (65.1)$$

При малом числе возбуждений в кристалле эти операторы удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[C(nm),\ C^+(n'm')]=\delta_{nn'}\delta_{mm'}.$$

*) Операторы, соответствующие симметричной комбинации одиночных возбуждений, оптически неактивны. При длинноволновых возбуждениях они не смешиваются с операторами (65.1), поэтому мы их не выписываем.

Гамильтониан парных возбуждений в кристалле можно записать в виде

$$\mathscr{H} = \sum_{n,m} [\epsilon_0 + V_{nm}] C^+(\boldsymbol{nm}) C(\boldsymbol{nm}) +$$

$$+ \sum_{n,\, n',\, m} M_{nn'} C^+(\boldsymbol{nm}) C(\boldsymbol{n'm}) + \sum_{n,\, m,\, m'} M_{mm'} C^+(\boldsymbol{nm}) C(\boldsymbol{nm'}), \quad (65.2)$$

где $\epsilon_0 = \epsilon_f + \epsilon_g$ — энергия локального возбуждения пары; V_{nm} — энергия взаимодействия между возбужденными молекулами;

$$M_{nn'} = M^f_{nn'} + M^g_{nn'}, \qquad M_{mm'} = M^f_{mm'} + M^g_{mm'},$$

$M^f_{nn'}$ — матричные элементы передачи возбуждения f между молекулами $\boldsymbol{nn'}$, относящиеся к одной подрешетке.

Выделим движение центра тяжести пары с помощью преобразования

$$C(\boldsymbol{nm}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}} C(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{n} - \boldsymbol{m}) \exp[i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{n} - \boldsymbol{m})/2], \quad (65.3)$$

тогда гамильтониан (65.2) принимает вид

$$\mathscr{H} = \sum_{\boldsymbol{k}} \mathscr{H}_{\boldsymbol{k}},$$

$$\mathscr{H}_{\boldsymbol{k}} = \sum_{\boldsymbol{n}} (\epsilon_0 + V_{n0}) C^+(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{n}) C(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{n}) +$$

$$+ 2 \sum_{n,\, m} M_{nm} C^+(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{n}) C(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{m}) \exp[i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{n} - \boldsymbol{m})/2]. \quad (65.4)$$

Из (65.4) следует, что волновой вектор $\boldsymbol{k}$ является интегралом движения. Далее, мы будем рассматривать только длинноволновые возбуждения, поэтому положим $\boldsymbol{k} \approx 0$. Тогда можно написать

$$\mathscr{H}_{\boldsymbol{k}} = \mathscr{H}_0 + W, \quad (65.5)$$

где

$$\mathscr{H}_0 = \sum_{n,\, m} C^+_n [\epsilon_0 \delta_{nm} + M_{nm}] C_m, \qquad C_n \equiv C(0,\ \boldsymbol{n}), \quad (65.6)$$

$$W = \sum_{n} V_{n0} C^+_n C_n. \quad (65.7)$$

Ортонормированные собственные функции оператора $\mathscr{H}_0$, соответствующие энергии

$$\epsilon_q = \epsilon_0 + \sum_{n-m} M_{nm} \exp[i\boldsymbol{q}(\boldsymbol{n} - \boldsymbol{m})] \quad (65.8)$$

парных экситонов без учета взаимодействия между ними, имеют вид

$$\varphi_q(n) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{iqn} C_n^+ |0\rangle, \tag{65.9}$$

где $|0\rangle$ — состояние без экситонов. Матричный элемент оператора взаимодействия (65.7) на функциях (65.9) выражается непосредственно через V_{n0}:

$$W_{nm} = \delta_{nm} V_{n0}. \tag{65.10}$$

Для вычисления энергии элементарных бимолекулярных возбуждений рассмотрим уравнение Дайсона для функции Грина $G_{nm}(\tilde{E})$, соответствующей оператору (65.5). Согласно математическому дополнению Е формула (Е.10) (уравнение Дайсона) имеет вид

$$G_{nm}(\tilde{E}) = G^{(0)}_{nm}(\tilde{E}) + \sum_p G^{(0)}_{np} V_{p0} G_{pm}(\tilde{E}), \tag{65.11}$$

где $\tilde{E} = E + i\eta$ $(\eta \to +0)$, $G^{(0)}_{nm}(\tilde{E})$ — функция Грина оператора $\mathscr{H}_0$, имеющая, следовательно, вид

$$G^{(0)}_{nm}(\tilde{E}) = \sum_q \frac{\exp[iq(n-m)]}{\tilde{E} - \epsilon_q}. \tag{65.12}$$

При учете передачи энергии электронного возбуждения между ближайшими парамагнитными ионами, лежащими в плоскости ab, энергии (65.8) парных возбуждений выражаются формулой

$$\epsilon_j = \epsilon_0 + L_a \cos qa + L_b \cos qb,$$

где $L_a = 2M_{n,\, n+a}$, $L_b = 2M_{n,\, n+b}$, a и b — векторы элементарной ячейки кристалла.

Заменяя индексы n и m номерами молекул, запишем уравнения (65.11) в приближении ближайших соседей в виде системы четырех уравнений

$$\begin{aligned}
G_{00} &= G^{(0)}_{00} + V[I_{00}G_{00} + I_{10}G_{10} + I_{01}G_{01} + I_{11}G_{11}],\\
G_{10} &= G^{(0)}_{10} + V[I_{10}G_{00} + I_{00}G_{10} + I_{11}G_{01} + I_{01}G_{11}],\\
G_{01} &= G^{(0)}_{01} + V[I_{01}G_{00} + I_{11}G_{10} + I_{00}G_{01} + I_{10}G_{11}],\\
G_{11} &= G^{(0)}_{11} + V[I_{11}G_{00} + I_{01}G_{10} + I_{10}G_{01} + I_{00}G_{11}],
\end{aligned} \tag{65.13}$$

где $V = V_{01} = V_{10} = V_{20} = \ldots$ — взаимодействие между соседними возбужденными молекулами,

$$I_{nm} = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{\cos nx \cos my\, dx\, dy}{E - \epsilon_0 - [L_a \cos x + L_b \cos y]}. \tag{65.14}$$

Система уравнений (65.13) имеет следующие решения:

$$G\begin{pmatrix}1\\2\\3\\4\end{pmatrix}=\frac{1}{V}+\frac{1}{V}\left\{1-V\begin{bmatrix}+ & + & +\\ - & I_{00} & I_{10} & I_{01} & I_{11}\\ + & - & + & -\end{bmatrix}\right\}^{-1}. \quad (65.15)$$

Полюсы функций (65.15) на вещественной оси E определяют энергии бимолекулярных возбуждений. Возбуждения, соответствующие функциям G_1 и G_2, относятся к неприводимым представлениям A_g и B_g фактор-группы C_{2h} кристалла, поэтому они не проявляются в спектре поглощения. Полюсы функций G_3 и G_4 определяют возбуждения, соответствующие неприводимым представлениям A_u и B_u. Они проявляются при поглощении света, поляризованного, соответственно, вдоль и поперек моноклинной оси. Для исследования полюсов функций Грина G_3 и G_4 перейдем к безразмерным параметрам

$$\xi=\frac{E-\epsilon_0}{L}, \quad \beta=\frac{L_a}{L}, \quad \gamma=\frac{L_b}{L}, \quad \alpha=\frac{V}{L}, \quad (65.16)$$

где $L=\sqrt{L_a^2+L_b^2}$, и примем, что $\beta\geqslant\gamma>0$. Для вычисления положения полюсов функций G_3 и G_4 надо решить уравнения

$$\frac{|\xi|\,|E-(1-\zeta^2)K|}{\xi\zeta}\pm\frac{\Phi(\Theta,\zeta)}{\cos\theta}=\frac{\pi}{2}\sqrt{\frac{\gamma}{\beta}}\frac{\beta\pm\alpha}{\alpha}. \quad (65.17)$$

В этом выражении использованы обозначения

$$\zeta=\sqrt{\frac{4\beta\gamma}{\xi^2-(\beta-\gamma)^2}}, \quad \cos\theta=\frac{2\sqrt{\beta\gamma}}{\beta+\gamma},$$

$$\Phi(\Theta,\zeta)=\frac{\pi}{2}-F\left(\frac{\pi}{2},\zeta\right)E(\Theta,\sqrt{1-\zeta^2})-$$

$$-\left[E\left(\frac{\pi}{2},\zeta\right)-F\left(\frac{\pi}{2},\zeta\right)\right]F(\Theta,\sqrt{1-\zeta^2});$$

где $E(\Theta,\zeta')$ и $F(\Theta,\zeta')$ — неполные эллиптические интегралы первого и второго рода $(\zeta'\equiv\sqrt{1-\zeta^2})$.

Уравнения (65.17) имеют решения, соответствующие связанным состояниям пары возбуждений, расположенным при $\xi<-(\beta+\gamma)$, если выполняются неравенства

$$\alpha<-\beta\left(1-\frac{2}{\pi}\frac{\varphi-\sin\varphi}{1-\cos\varphi}\right)^{-1} \quad \text{для} \quad G_3,$$

$$\alpha<-\beta\left(\frac{2}{\pi}\frac{\varphi-\sin\varphi}{1-\cos\varphi}-1\right)^{-1} \quad \text{для} \quad G_4.$$

Полюсы находятся в области $\xi > \beta + \gamma$, если выполняются условия

$$\alpha > \beta \left(\frac{2}{\pi} \frac{\varphi + \sin\varphi}{1 - \cos\varphi} - 1 \right)^{-1} \quad \text{для} \quad G_3,$$

$$\alpha > \beta \left(1 - \frac{2}{\pi} \frac{\varphi - \sin\varphi}{1 - \cos\varphi} \right)^{-1} \quad \text{для} \quad G_4.$$

При этом угол φ определяется равенством $\operatorname{tg}\varphi = \sqrt{\gamma/\beta}$.

При $|\alpha| \gg \beta + \gamma$ связанные состояния соответствуют значениям

$$\xi_{3,4} \equiv \frac{E_{3,4} - \epsilon_0}{L} = \alpha \pm \frac{\beta - \gamma}{2} + \frac{\beta^2 + \gamma^2}{4\alpha} + \ldots$$

Связанные состояния бимолекулярных возбуждений соответствуют определенному значению волнового вектора $\boldsymbol{k}$. Следовательно, они относятся к коллективным «одночастичным» возбуждениям кристалла. Они имеют взаимно перпендикулярную поляризацию и удалены друг от друга на величину $|E_3 - E_4| = (\beta - \gamma) L$. Это расщепление является характерным свойством бимолекулярных возбуждений. Оно обнаружено экспериментально Прихотько с сотрудниками [456] при исследовании спектра поглощения альфа-кислорода при температуре 1,3 °К. В спектре поглощения наблюдался соответствующий бимолекулярному возбуждению $2\,^3\Sigma_g^- \to \Sigma\,\Delta$ дублет с частотами 10 891 и 20 895 $см^{-1}$.

В области $-(\beta + \gamma) \leqslant \xi \leqslant \beta + \gamma$ функции G_3 и G_4 комплексны. Их мнимые части определяют широкополосное возбуждение бимолекулярных возбуждений, распадающихся на пары экситонных состояний, относящихся к каждой магнитной подрешетке кристалла.

ГЛАВА XIV

РАССЕЯНИЕ СВЕТА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ

§ 66. Различные компоненты вторичного свечения кристаллов

При взаимодействии света с кристаллическим веществом могут происходить многообразные явления: 1) энергия фотонов частично или целиком переходит в энергию теплового движения; 2) свет вызывает в твердом теле химические реакции, фотоэффект; 3) кристалл излучает фотоны той же или измененной частоты. Процессы преобразования световой энергии в кристалле обычно тесно связаны с ее перемещением из одних мест кристалла в другие. Такое перемещение частично осуществляется механизмом реабсорбции и главным образом экситонами Френкеля в молекулярных кристаллах и экситонами Ванье — Мотта, электронами и дырками в полупроводниках и диэлектриках.

Возбуждение кристаллов осуществляется потоком фотонов или заряженных частиц. При движении заряженных частиц возникает также тормозное излучение. Движение быстрых электронов сопровождается черенковским излучением.

В этом параграфе мы исследуем только излучение кристалла, обусловленное его оптическим возбуждением. В настоящее время все виды излучения, возникающего в молекулах и кристаллах при оптическом возбуждении, принято называть *вторичным свечением* [459, 460]. Вторичное свечение подразделяется на: 1) *релеевское рассеяние* (без изменения частоты; 2) *комбинационное рассеяние* (с изменением частоты); 3) *люминесценцию;* 4) *горячую люминесценцию* и 5) *резонансное свечение*. К вторичному свечению следует отнести и отражение света от поверхности, так как оно сопровождается частичным проникновением света в кристалл и отражает характер возбужденных состояний кристалла.

В большинстве случаев отдельные виды вторичного излучения сравнительно хорошо разделяются, отражая механизм протекающего процесса, связанного с излучением. В некоторых же случаях очень трудно, а иногда и принципиально невозможно провести разделение вторичного излучения на отдельные компоненты.

Если энергия возбуждающего света попадает в область прозрачности кристалла, то в результате взаимодействия света с веществом происходит рассеяние с той же частотой или с измененной частотой. Процессы рассеяния света в теории рассматриваются как процессы второго порядка, проходящие через промежуточные виртуальные состояния. При релеевском рассеянии процессы поглощения и излучения когерентно связаны. На квантовом языке такое рассеяние является упругим соударением фотона с кристаллом. При комбинационном рассеянии происходит неупругое столкновение фотона с фононами. Из-за изменения частоты когерентность нарушается, однако сохраняются кинематические соотношения, обусловленные выполнением законов сохранения энергии и импульса.

Если свет возбуждает в кристалле реальные электронные или электронно-колебательные состояния, то после поглощения света система находится некоторое время (среднее время жизни τ) в этом состоянии. Процессы поглощения и испускания выступают как независимые процессы. Среднее время жизни τ определяет экспоненциальное уменьшение интенсивности излучения ($I(t) = I(0)\exp(-t/\tau)$) с течением времени. Оно обусловлено взаимодействием электронных и электронно-колебательных степеней свободы с другими степенями свободы кристалла и с вакуумом поля излучения.

Взаимодействие с вакуумом поля излучения характеризует *радиационное время жизни* τ_r. Его обратная величина связана с вероятностью спонтанного излучения фотона в единицу времени. Такое излучение называют *люминесценцией*. При испускании фотона квантовая система переходит в более низкое энергетическое состояние, в частности в основное состояние.

В люминесцирующих телах значительная часть поглощенной энергии не поступает в тепловое распределение, а излучается в виде света. Такие вещества действуют как световые трансформаторы, превращая излучение одной частоты в излучение другой частоты. В частности, с помощью люминесцирующих веществ можно превратить невидимые ультрафиолетовые лучи в видимые. Это явление широко используется для практических целей.

Наряду с люминесценцией каждое тело, нагретое до определенной температуры, излучает фотоны за счет энергии беспорядочного теплового движения зарядов. Интенсивность этого *температурного бесструктурного излучения* пропорциональна четвертой степени температуры. Спектральный состав излучения также определяется температурой. Чтобы отделить люминесценцию от теплового излучения, Вавилов [461] предложил следующее определение люминесценции: «Люминесценцией тела в данной спектральной области называется избыток излучения над температурным при условии, что это избыточное излучение обладает конечной длительностью, превышающей период световых колебаний».

Длительность свечения может быть уменьшена изменением внешних условий; такое изменение называется *тушением люминесценции*. Возможность тушения является одним из признаков люминесценции. Степанов и Апанасевич [462] предлагают называть люминесценцией фотоизлучение, при котором поглощение и испускание фотонов разделены между собой некоторыми промежуточными процессами. К числу промежуточных процессов они относят оптические или неоптические переходы между подуровнями возбужденных состояний.

Люминесценция подразделяется на флуоресценцию и фосфоресценцию. *Флуоресценция* происходит при электродипольных квантовых переходах между состояниями одинаковой мультипольности (одинакового спина). Радиационное время жизни по отношению к флуоресценции равно 10^{-7}—10^{-9} *с*. *Фосфоресценцией* называется излучение, сопровождающее переходы между состояниями разной мультипольности. В силу спинового запрета радиационное время жизни фосфоресценции в миллионы раз превышает радиационное время жизни флуоресценции, если соответствующие им квантовые переходы отличаются только спиновыми состояниями.

Наряду с излучением, характеризуемым временем жизни τ_r, возможны безызлучательные переходы в состояния с меньшей энергией, в частности, в основное состояние. Они определяются временами релаксации τ_T. Процессы релаксации уменьшают общее время жизни τ состояния

$$\tau = \frac{\tau_r \tau_T}{\tau_r + \tau_T}.$$

На излучение тратится τ/τ_r часть энергии возбуждения, остальная часть энергии (τ/τ_T) обращается в тепло. Если выполняется неравенство $\tau_r \gg \tau_T$, то кристалл не люминесцирует — световая энергия переходит в тепловую энергию.

Замечательной особенностью люминесцирующих кристаллов является то, что для них выполняются условия

$$\left.\begin{aligned} &\tau_r(f_i \to f_0) > \tau_T(f_i \to f_0), \quad E_{f_i} > E_{f_0}, \qquad i = 1, 2, \ldots, \\ &\tau_r(f_0 \to g) < \tau_T(f_0 \to g), \end{aligned}\right\} \tag{66.1}$$

где f_0 — один из нижайших электронных уровней кристалла, отделенный от основного состояния (g) щелью, значительно превышающей энергию теплового движения.

При выполнении условий (66.1) между состояниями $f_0, f_1, f_2, \ldots$ с энергиями $E(f_0) < E(f_1) < E(f_2) < \ldots$ устанавливается квазиравновесное распределение, определяемое температурой кристалла. Вероятность распределения выражается законом Больцмана

$$\frac{W(f_i)}{W(f_0)} = \exp\left(-\frac{E(f_i) - E(f_0)}{kT}\right). \tag{66.2}$$

При очень низких температурах излучение происходит только из состояния f_0. Соответствующее излучение называется *термализованной люминесценцией*. Эта термализация носит, однако, условный характер, так как она осуществляется не по отношению к основному состоянию кристалла, а по отношению к электронному возбуждению f_0, отделенному от основного состояния на несколько электрон-вольт.

В течение длительного времени электронное возбуждение может хранить в себе энергию, в десятки и сотни раз превосходящую тепловую энергию. Способность к такой изоляции обусловлена электронной структурой элементов, ответственных за излучение (атомы редких земель, ароматические молекулы и т. д.). Длительность свечения меняется для разных веществ и условий в крайне широких пределах: от миллиардных долей секунды в случае свечения атомов и молекул до часов и даже многих суток для кристаллофосфоров.

Если радиационное время жизни делается сравнимым со временем релаксации, то квазиравновесное распределение полностью не устанавливается. Излучение частично происходит из нескольких возбужденных состояний. Такое излучение называют *горячей люминесценцией*.

Релеевское и комбинационное рассеяние света обычно исследуется при использовании интенсивного монохроматического излучения с частотой, расположенной в области прозрачности кристалла. В этих условиях спектр рассеяния находится в области, далекой от спектра люминесценции, и легко выделяется. Интенсивность рассеяния очень мала. Однако по мере приближения возбуждающей частоты к резонансу интенсивность рассеяния сильно возрастает [463, 464].

В резонансе релеевское и комбинационное рассеяния практически не отличимы от люминесценции (если не пользоваться определением люминесценции по Степанову). Как показал Гайтлер ([465], § 20), природа релеевского резонансного излучения с возбужденного уровня, имеющего ширину γ, зависит от спектрального состава облучающего света. Если система облучается светом с непрерывным спектром в области γ, то имеет место резонансная люминесценция, т. е. происходят два независимых процесса: поглощение и последующее испускание света со спектральным распределением, обусловленным шириной уровня квантовой системы γ. Если же система облучается монохроматическим светом с шириной $\gamma_0 \ll \gamma$, то испускаемая линия имеет ту же ширину γ_0 и форму, что и первичная. При этом поглощение и излучение представляют собой однофотонный когерентный процесс. Квантовая система «помнит», какой фотон она поглотила. В этих условиях энергия квантовой системы в момент взаимодействия со светом не имеет определенного значения. Таким образом, в процессе резонансной флюоресценции нельзя сказать, в каком состоянии, основном или возбужденном, находится молекула. Как только квантовое состояние молекулы сделается опре-

деленным, например, при измерении в течение времени, малого по сравнению со временем жизни $1/\gamma$, излучаемая энергия, из-за короткого времени измерения ($< 1/\gamma$) будет обладать шириной, не меньшей, чем естественная ширина γ. Таким образом, когда молекула в процессе поглощения и излучения находится в возбужденном состоянии, оба процесса делаются независимыми и испускаемое излучение имеет естественную ширину.

Мы будем называть люминесценцией избыток вторичного излучения над температурным, сопровождающий переход квантовой системы из определенного (реального) квантового состояния, обладающего конечным временем жизни (превышающим время пролета фотоном квантовой системы), в состояния с меньшей энергией. Процессы поглощения и люминесценции не зависимы и не когерентны между собой. Они также не связаны кинематически одновременным выполнением законов сохранения энергии и импульса. Спектральное распределение люминесценции обусловлено природой (ширинами и т. д.) и энергетическим распределением уровней, между которыми происходят квантовые переходы. Данное Степановым и Апанасевичем [462] определение люминесценции является частным случаем такого определения.

Вследствие большого показателя преломления при частотах, близких к резонансу, вторичное излучение испытывает многократное отражение, прежде чем покинуть кристалл. Из-за эффектов реабсорбции и комбинационного рассеяния на фононах (весьма вероятного вблизи резонанса) спектральное распределение вторичного излучения может зависеть от размеров кристалла. При низких температурах рассеяние в основном сопровождается рождением фононов, следовательно, интенсивность излучения, соответствующего бесфононным переходам, уменьшается и увеличивается интенсивность стоксовых компонент. Эффекты комбинационного рассеяния фотонов люминесценции внутри кристалла с ростом температуры уменьшаются, так как при повышении температуры вследствие антистоксового комбинационного рассеяния возрастает роль обратных переходов поляритонов из состояний с энергией $E < E_0$ в состояния с энергией $E \gtrsim E_0$ вблизи дна экситонной зоны, характеризующиеся большой плотностью.

К процессам рассеяния (релеевского и комбинационного) следует относить процессы, при которых возбужденные состояния кристалла выступают только как виртуальные (даже в условиях резонанса). При релеевском рассеянии процессы поглощения и излучения когерентно связаны между собой. Релеевское рассеяние является единым процессом упругого рассеяния фотонов в кристалле. Следующее из теории возмущений участие в рассеянии промежуточных (виртуальных) возбужденных состояний кристалла отражает только факт взаимодействия фотона с кристаллом, а не реальный процесс перехода в возбужденное состояние. Согласно

теории возмущений волновая функция кристалла, взаимодействующего с фотоном, представляется в виде суперпозиции волновых функций возбужденных состояний невозмущенного гамильтониана. Однако эту же функцию можно разложить и по любой другой полной ортонормированной системе функций, определенных в том же пространстве независимых переменных. Отдельные слагаемые в таких суперпозициях не имеют самостоятельного значения.

Спектральное распределение упруго рассеянного излучения соответствует спектральному распределению фотонов в пучке возбуждающего света. При комбинационном (рамановском) рассеянии изменяется частота фотона, т. е. происходит неупругое рассеяние фотона при рождении или поглощении одного или нескольких элементарных возбуждений кристалла: фононов, поляритонов, магнонов и т. д. При этом спектральное распределение излучения отличается от спектрального распределения возбуждающего света, так как оно отражает особенности реально возбуждаемых в кристалле состояний. При облучении монохроматическим светом спектральное распределение комбинационного рассеяния определяется спектральным распределением и ширинами рождаемых (поглощаемых) в кристалле элементарных возбуждений. При теоретическом описании упругого рассеяния ширины промежуточных состояний не должны учитываться.

При теоретическом описании процесса комбинационного рассеяния следует иметь в виду, что фотоны в кристалле в области его прозрачности являются квантами поляритонов. При комбинационном рассеянии поляритон, теряя или приобретая энергию, смещается скачкообразно вдоль поляритонных ветвей, характеризующих дисперсию поляритонов (см. рис. 68). Выходящее при этом из кристалла излучение иногда неудачно называют «люминесценцией из поляритонных состояний». В действительности же такое излучение не обладает общепринятыми свойствами люминесценции. Оно проявляется в результате комбинационного рассеяния поляритонов внутри кристалла. Время жизни такого излучения приблизительно совпадает со временем пролета кристалла фотоном той же частоты.

Как уже отмечалось выше, процесс комбинационного рассеяния может сопровождать и обычную люминесценцию. Теория этого явления развивалась в работах Мясникова [466], Мясникова и Фомина [467, 468] и в работах Суми [469, 470] (см. § 67.2). Поляритоны с частотой ω_0, близкой к частоте дна экситонной зоны, перемещаясь внутри кристалла, могут отдавать или приобретать энергию $\hbar\Omega_i$ от фононов колебаний решетки. При низких температурах преобладает потеря энергии. Поскольку энергия фотонов люминесценции мало отличается от энергии электронных возбуждений, то вероятность такого комбинационного рассеяния значительно превосходит вероятность комбинационного рассеяния фотонов с частотой, далекой от частоты квантового перехода.

Наряду с фотонами частоты $\omega_0 - \Omega_i$, претерпевшими комбинационное рассеяние, из кристалла могут испускаться также фотоны с той же частотой, образованные при квантовых переходах из возбужденных состояний на колебательные подуровни основного электронного состояния. В этом случае экситонное состояние одновременно распадается на фотон частоты $\omega_0 - \Omega_i$ и фонон частоты Ω_i (двухчастичный переход). Возникающий фотон когерентно не связан с экситоном. Вероятность этих процессов не зависит от размеров кристалла. Вероятность же испускания фотонов, претерпевших комбинационное рассеяние, возрастает при увеличении размеров кристаллов, так как увеличивается путь, проходимый фотонами внутри кристалла.

Относительная роль указанных двух процессов зависит от типа кристалла и температуры. В частности, в кристаллах с примесями люминесценция происходит из состояний примесей (см. § 68). В этом случае основную роль играют двухчастичные переходы.

Большой экспериментальный материал указывает на то, что, как правило, спектральное распределение люминесценции кристаллов при возбуждении в области собственного поглощения не зависит от длины волны возбуждающего света. При низких температурах в идеальном кристалле спектр люминесценции начинается с полосы, соответствующей чисто электронному переходу из нижнего синглетного возбужденного уровня. Эти экспериментальные факты свидетельствуют об установлении квазитермодинамического равновесия между возбужденными состояниями. Излучение из «термализованных» состояний следует относить к процессам лиминесценции, так как оно происходит из реальных состояний и отражает их природу (ширину и т. д.).

Оценки времен релаксационных процессов, приводящих к установлению квазитермодинамического равновесия внутри зоны, дают значения 10^{-11}—10^{-13} *с*. Радиационное время жизни синглетных состояний 10^{-7}—10^{-9} *с*. Таким образом, при не очень низких температурах (см. § 67.2) квазиравновесное распределение обычно успевает установиться. В некоторых случаях, однако, оно не успевает установиться полностью. Степень отклонения от равновесного распределения существенно отличается для возбуждений разного типа. Например, квазиравновесное распределение между синглетными возбуждениями устанавливается значительно быстрее, чем равновесное распределение между синглетными и триплетными состояниями.

Энергия нижайших триплетных возбуждений в кристаллах меньше энергии синглетных возбужденных состояний. Однако из-за слабой связи между триплетными и синглетными состояниями и малого радиационного времени последних энергия возбуждения синглетных возбуждений излучается часто прежде, чем перейдет в триплетные состояния.

Если триплетные экситоны создаются в кристалле каким-либо образом, то в течение своего большого времени жизни, превышающего в миллионы раз время жизни синглетных экситонов, они могут, сталкиваясь друг с другом, превращаться в синглетные возбуждения. Происходит так называемая *триплет-триплетная аннигиляция*. После быстрой релаксации к нижайшему синглетному возбуждению происходит излучение. Такое излучение называют *запаздывающей флуоресценцией*, так как энергия долгое время хранилась в состояниях триплетного возбуждения. Спектральное распределение запаздывающей флуоресценции такое же, как и флуоресценции с синглетного состояния, если оно возбуждается светом непосредственно.

При изучении спектров поглощения и люминесценции чистых молекулярных кристаллов было обнаружено, что коротковолновая часть спектра люминесценции при низких температурах непосредственно примыкает к длинноволновому краю полосы поглощения. Такое совпадение указывало на одинаковую природу излучающего и поглощающего состояний. Однако точное резонансное совпадение краев полос люминесценции и поглощения наблюдается сравнительно редко.

При сильной связи экситонов с фононами могут возникать «самозахваченные» локальные возбуждения (см. § 51), энергетическая зона которых очень узка и расположена ниже зоны свободных экситонов. Установление квазиравновесного распределения приведет к тому, что к моменту высвечивания большая часть экситонных возбуждений перейдет в локальные, из которых и происходит излучение. При этом спектр люминесценции будет состоять из широких полос, сдвинутых в длинноволновую сторону по отношению к границе спектра поглощения. В этом случае не будет резонансного совпадения краев полос поглощения и люминесценции при низкой температуре.

До последнего времени экспериментальные возможности ограничивались исследованием явлений во временной шкале порядка 10^{-8}—10^{-9} *с*. Поэтому такие исследования сводились к изучению установившегося отклика среды на внешнее электромагнитное возмущение.

Теория, излагавшаяся в этой книге, также была приспособлена к исследованию установившихся процессов. Использование метода функций Грина и корреляционных функций опирается на метод адиабатического включения взаимодействия в бесконечном прошлом. В этом случае даже при слабом затухании собственные возбуждения в системе успевают затухнуть и остаются только вынужденные, обусловленные внешним возмущением. Быстрые релаксационные процессы определяют ширины спектральных линий.

Установившийся режим в конденсированной среде характеризуется общепринятыми понятиями: диэлектрической проницаемости, показателя преломления и коэффициента поглощения. При иссле-

довании установившихся процессов особое значение имеет явление резонанса, которое широко используется в спектроскопии при исследовании спектра различных элементарных возбуждений в конденсированных средах. При очень малых затуханиях явление резонанса ярко выражено, амплитуда процесса достигает больших значений, но ее установление длится очень долго.

Проиллюстрируем эти утверждения на простом классическом примере вынужденных колебаний гармонического осциллятора с собственной частотой ω_0 и затуханием γ. Такие колебания характеризуются уравнением

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = E_0 \cos \omega t. \tag{66.3}$$

При начальных условиях $x(0) = \dot{x}(0) = 0$ и $\omega = \omega_0$ решение этого уравнения имеет вид

$$x(t) = \frac{E_0}{2\gamma\omega_0}\left[\sin \omega_0 t - \frac{\omega_0}{\sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}} e^{-\gamma t} \sin\left(t\sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}\right)\right].$$

При $\gamma \ll \omega_0$ оно преобразуется к простому виду

$$x(t) = \frac{E_0}{2\gamma\omega_0}\left[1 - e^{-\gamma t}\right] \sin \omega_0 t. \tag{66.4}$$

В начальный момент времени $t < 1/\gamma$ решение (66.4) совпадает с решением уравнения (66.3), в котором положено $\gamma = 0$. Таким образом, в начальный момент времени затухание не сказывается на вынужденных колебаниях. С течением времени, однако, линейное возрастание амплитуды колебаний (66.4) переходит в более плавное и при $t \gg 1/\gamma$ достигает постоянного значения $E_0/2\gamma\omega_0$. Такое состояние вынужденных колебаний называют *установившимся режимом*. Величину $1/\gamma$ можно назвать *временем установления*. Общее решение уравнения (66.3) в установившемся режиме ($t \gg 1/\gamma$) не зависит от выбора начальных условий и имеет вид

$$\begin{aligned} x(t) &= \frac{E_0}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma^2\omega^2}} \cos(\omega t - \varphi), \\ \operatorname{tg} \varphi &= 2\gamma\omega/(\omega^2 - \omega_0^2). \end{aligned} \tag{66.5}$$

Следовательно, только установившийся режим характеризуется резонансной зависимостью амплитуды колебаний от частоты ω внешней силы. При малых затуханиях явление резонанса ярко выражено, амплитуда колебаний достигает очень больших значений $E_0/2\gamma\omega_0$, но ее установление длится очень долго ($> 1/\gamma$).

Исследование установившихся режимов в конденсированных системах позволяет определять только некоторые свойства элементарных возбуждений (частоту, ширину, поляризацию). В частности, исследование структуры полос поглощения, люминесценции и линий релеевского и комбинационного рассеяний позволяет судить о сверхбыстрых ($\tau < 10^{-10}$ с) процессах только косвенно. Если до-

пустить, что ширина изолированных полос поглощения обусловлена только процессами релаксации (при экспоненциальном законе распада), то время жизни τ соответствующего возбуждения связано с энергетической шириной ΔE полосы простым соотношением

$$\tau = \hbar/\Delta E, \quad \text{или} \quad \tau = \{2\pi c\,[\lambda^{-1}]\}^{-1}\ c, \tag{66.6}$$

где $[\lambda^{-1}]$ — ширина полосы поглощения, выраженная в обратных сантиметрах, c — скорость света ($см/с$).

Однако в твердых и жидких телах ширина полос поглощения обусловлена не только процессами релаксации, но и структурой полос элементарных возбужденных состояний. Возможно также неоднородное уширение, которое особенно существенно в жидкостях и неидеальных кристаллах. Кроме того, закон распада возбужденных состояний не всегда экспоненциальный (см. § 57), поэтому использование выражения (66.6) для вычисления времени жизни может приводить к неправильным результатам. Формула (66.6) определяет только нижний предел времени жизни соответствующего состояния.

В последнее время открылись новые возможности спектральных исследований с помощью сверхкоротких (10^{-12} $с$) лазерных импульсов. Такая пикосекундная техника позволяет изучать временное протекание процессов люминесценции, динамику энергетических преобразований между различными элементарными возбуждениями в твердых и жидких телах. Исследование временной эволюции процессов релаксации (возникновение и аннигиляция колебаний, вращений молекул и т. д.) могло бы дать неоценимые сведения об особенностях межмолекулярных взаимодействий и их температурной зависимости.

С помощью пикосекундной техники Альфано и Шапиро [471] в 1971 г. провели прямые измерения времени жизни оптических фононов частоты 1086 $см^{-1}$ в кальците. При температуре 297 °K оно оказалось равным $(8{,}5 \pm 2)\cdot 10^{-12}$ $с$, а при понижении температуры до 100 °K время жизни увеличилось до $(19{,}1 \pm 4)\cdot 10^{-12}$ $с$. О времени жизни фононов ранее судили, используя данные о ширинах линий комбинационного рассеяния. С помощью формулы (66.6) было найдено, что времена жизни указанного выше оптического колебания при тех же температурах соответственно равны (3,6 — — 4,8)$\cdot 10^{-12}$ $с$ и 7,7$\cdot 10^{-12}$ $с$. Эти времена, как и следовало ожидать, оказались заниженными по сравнению с временами жизни, определенными прямыми измерениями.

§ 67. Экситонная люминесценция кристаллов

Свойства люминесценции кристаллов так же, как и характер поглощения (см. гл. XI), зависят от относительного значения параметров f и γ. Первый из них характеризует (см. (54.3)) взаимодей-

ствие экситонов с фотонами, а второй — их переход (релаксацию) в другие состояния. Параметр γ определяется взаимодействием экситонов с фононами, примесями и другими нарушениями идеальности кристалла. Он существенно зависит от температуры и чистоты кристалла.

При не очень низких температурах обычно выполняется неравенство $f \ll \gamma$. В этом случае превращение в кристалле экситонов в фотоны можно вычислять методом теории возмущений. Сильное взаимодействие экситонов с колебаниями решетки требует использования теории, учитывающей высшие приближения по этому взаимодействию. Предполагая квазистатистическое распределение экситонов по подуровням нижайшей экситонной зоны, можно связать вероятность излучения $w_{\text{lum}}(\omega)$ и вероятность поглощения $w_{\text{abs}}(\omega)$ света частоты ω простым равенством

$$w_{\text{lum}}(\omega) = \text{const} \cdot w_{\text{abs}}(\omega) \exp(-\omega/kT). \qquad (67.1)$$

При очень низких температурах в кристаллах с дипольно активными экситонами нижайшей зоны электронных возбуждений их взаимодействие с фотонами нельзя рассматривать методом теории возмущений. Вследствие большой вероятности взаимного превращения экситонов и фотонов необходимо их взаимодействие учитывать точно. Это легко осуществляется путем использования представления о поляритонах, характеризующих квазистационарные состояния системы взаимодействующих экситонов и фотонов (см. § 45). При этом взаимодействие поляритонов с фононами учитывается методом теории возмущений.

67.1. Люминесценция кристаллов при слабой связи экситонов с фотонами. Мы будем говорить о слабой связи экситонов с фотонами, когда их взаимодействие слабее взаимодействия экситонов с фононами, т. е. когда выполняется неравенство $f \ll \gamma$. Такое неравенство осуществляется для экситонов во многих кристаллах при не очень низких температурах и практически всегда в случае локальных и примесных состояний (вследствие их малой плотности).

В люминесцирующих кристаллах вероятность полного превращения энергии электронного возбуждения в энергию колебаний решетки (тепло) меньше вероятности излучения. Вследствие сильного взаимодействия экситонов с фононами сравнительно быстро ($\sim 10^{-13}c$) устанавливается квазистатистическое распределение электронных возбуждений относительно состояния с нижайшей энергией электронного возбуждения, из которого и происходит излучение. Поэтому спектр излучения не зависит от частоты возбуждающего света. Характер люминесценции зависит от температуры, структуры экситонной зоны и особенностей взаимодействия экситонов с фононами.

Наиболее часто экситоны нижайшей энергетической зоны имеют положительную эффективную массу, и минимум их энергии соот-

ветствует нулевому значению волнового вектора $\boldsymbol{k} = 0$. В этом случае при температурах достаточно низких, но еще удовлетворяющих условию $E(\boldsymbol{Q}) - E(0) < kT$, резонансное поглощение и излучение происходят из состояний с волновым вектором $\boldsymbol{k}$, равным волновому вектору $\boldsymbol{Q}$ света в кристалле.

При повышении температуры заселяется все большее число состояний с энергиями $E(\boldsymbol{k})$, превышающими $E(\boldsymbol{Q})$. Люминесценция из таких состояний возможна только при участии фононов с волновым вектором $\boldsymbol{q}$, удовлетворяющим равенству $\boldsymbol{k} - \boldsymbol{q} = \boldsymbol{Q}$. Переходы с участием фононов менее вероятны. Они обусловливают слабый фон вокруг основной частоты $\omega(\boldsymbol{Q}) = E(\boldsymbol{Q})/\hbar$. При повышении температуры интенсивность фона увеличивается (растет вероятность переходов) и он расширяется в сторону коротких волн, так как увеличивается область заполненных состояний экситонных зон с $|\boldsymbol{k}| > |\boldsymbol{Q}|$. Люминесценция из состояний $|\boldsymbol{k}| \neq |\boldsymbol{Q}|$ возможна также в местах нарушения трансляционной симметрии кристалла (дефекты решетки, поверхность кристалла). Интенсивность таких переходов пропорциональна концентрации дефектов и не зависит от температуры, если дефекты решетки не вызываются тепловым движением.

Возможны также переходы из экситонной зоны не непосредственно в основное состояние, а в колебательные подуровни основного состояния, соответствующие «колебательным зонам», т. е. зонам, относящимся к внутримолекулярным колебаниям. Разрешенные электронные переходы комбинируют с колебательными зонными состояниями, соответствующими полносимметричным внутримолекулярным колебаниям. Ширина таких колебательных зон практически равна нулю (1—2 $см^{-1}$) из-за малого резонансного взаимодействия при полносимметричных колебаниях.

Квантовые переходы из экситонных состояний в состояния колебательных зон $\Omega(\boldsymbol{q})$ с испусканием фотонов $(\omega, \boldsymbol{Q})$ возможны при выполнении правил отбора

$$\hbar\omega = E(\boldsymbol{k}) - \hbar\Omega(\boldsymbol{q}), \qquad \boldsymbol{k} + \boldsymbol{q} = \boldsymbol{Q}.$$

Поскольку $\Omega(\boldsymbol{q}) \approx \Omega_0$, то такие правила выполняются при любых значениях $\boldsymbol{k}$. Следовательно, излучение возможно из любых подуровней экситонной зоны, заселенных экситонами. При повышении температуры все большее число уровней заселяется и полоса люминесценции расширяется, достигая значения L, равного ширине экситонной зоны. Увеличивается и интенсивность широкой полосы люминесценции.

Второй особенностью переходов в состояния колебательных зон (в кристаллах, содержащих не менее двух молекул в элементарной ячейке) является то, что они порождают слабополяризованное или неполяризованное излучение. Покажем это на примере кристаллов, относящихся к пространственной группе C_{2h}^5 и содержащих две

молекулы в элементарной ячейке. Две колебательные зоны таких кристаллов, соответствующие одному полносимметричному внутримолекулярному колебанию, относящемуся к неприводимому представлению A_{1g} группы симметрии молекулы D_{2h}, характеризуются неприводимыми представлениями A_g и B_u фактор-группы C_{2h}. Они имеют одинаковую энергию. Дипольный момент перехода из экситонного состояния A_u в состояния колебательной зоны A_g (как и переход в основное состояние кристалла) относится к неприводимому представлению $A_u \times A_g = A_u$ фактор-группы C_{2h}. Поэтому он направлен вдоль моноклинной оси. Дипольный же момент перехода из того же состояния A_u в колебательную зону B_g относится к неприводимому представлению $A_u \times B_g = B_u$, т. е. направлен перпендикулярно моноклинной оси. При одинаковой вероятности обоих переходов суммарное излучение будет неполяризованным.

Если при поглощении света возбуждаются состояния экситонной зоны с отрицательной эффективной массой, то возбуждается уровень $E(\boldsymbol{Q})$, соответствующий потолку экситонной зоны. После поглощения света экситон сравнительно быстро релаксирует на подуровни экситонной зоны с меньшей энергией $E(\boldsymbol{k})$ при $|\boldsymbol{k}| > \boldsymbol{Q}$. Прямой квантовый переход с испусканием фотона из таких состояний в основное состояние запрещен правилом отбора $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{Q}$. Возможны только переходы в колебательные подуровни основного состояния. Таким образом, при возбуждении экситонов с отрицательной эффективной массой полоса люминесценции, резонансно совпадающая с полосой поглощения, либо отсутствует, либо очень слаба из-за слабого заполнения соответствующего подуровня ($\boldsymbol{k} = \boldsymbol{Q}$) экситонной зоны.

В спектре люминесценции должны присутствовать только неполяризованные полосы, относящиеся к переходам, сопровождаемым возбуждением внутримолекулярных колебаний. Такие полосы располагаются с длинноволновой стороны от полосы поглощения на расстоянии, равном (при низких температурах) сумме ширины экситонной зоны и энергии внутримолекулярного колебания. При возрастании температуры ширина полос и их интенсивность увеличиваются в соответствии с более полным заполнением уровней у дна экситонной зоны. При достаточно высоких температурах ширина таких электронно-колебательных полос люминесценции грубо характеризует ширину экситонной зоны, если последняя не перекрывается с другими зонами.

Экспериментальное исследование собственной люминесценции кристаллов нафталина проводилось в работах Шпака и Шеки [472, 473]. Они показали, что при очень тщательной очистке кристалла от следов молекул бета-метилнафталина появляется в спектре люминесценции полоса с частотой 31 480 $см^{-1}$, поляризованная перпендикулярно моноклинной оси. Эта частота близка к частоте 31 476 $см^{-1}$ максимума полосы поглощения. Поляризация люминес-

ценции и резонансное совпадение с полосой поглощения указывают, что это излучение обусловлено прямым переходом из экситонного состояния в основное и что экситоны у дна экситонной полосы имеют положительную эффективную массу.

При температуре 20 °К значение kT (~ 14 $см^{-1}$) примерно в 10 раз меньше разности энергий между дном E_0 первой экситонной зоны (a-компонента) и значением энергии $E_b(\boldsymbol{Q})$ (31 623 $см^{-1}$) подуровня с волновым вектором $\boldsymbol{Q}$ зоны (b-компонента). Поэтому в состоянии квазиравновесия подуровни $E_b(\boldsymbol{Q})$ не заполняются и не участвуют в люминесценции. Однако при повышении температуры кристалла до 77 °К в спектре люминесценции появляется полоса с частотой 31 623 $см^{-1}$, поляризованная вдоль моноклинной оси (b-компонента). Положение и поляризация этой полосы совпадают с положением и поляризацией полосы 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 $E_b(\boldsymbol{Q}) - E_0$, а вероятности переходов в основное состояние с уровня $E_b(\boldsymbol{Q})$ в 160 раз больше вероятности перехода с уровня $E_a(\boldsymbol{Q})$.

Кроме указанных выше резкополяризованных полос в спектре люминесценции наблюдается неполяризованная полоса с максимумом, расположенным около 30 970 $см^{-1}$. Эта полоса соответствует переходу с экситонной зоны на колебательные подуровни основного состояния, соответствующие внутримолекулярному колебанию 512 $см^{-1}$. Ширина полосы около 200 $см^{-1}$.

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. Резкополяризованные 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 полос люминесценции примесей и локальных возбуждений. Ширины последних менее резко изменяются с температурой.

Указанные особенности различных полос спектра люминесценции хорошо подтверждаются и при исследовании спектра люминесценции кристалла антрацена. Наиболее полные исследования поляризованной люминесценции антрацена при температурах 20, 4, 77 и 290 °К проведены в работе Шпака и Шеремет [474]. Было найдено, что при температуре 20,4 °К спектр люминесценции очень

чистых кристаллов антрацена в b-компоненте начинается 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 поглощения в b-компоненте. 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 полносимметричным внутримолекулярным колебаниям 394, 1167, 1262, 1402, 1558 и 1644 $см^{-1}$ в спектре комбинационного рассеяния света.

При температуре 77 °К кроме указанных выше полос в a-компоненте спектра люминесценции появляется полоса в области частот 25 200 $см^{-1}$. Коротковолновый край этой полосы доходит до частоты 25 300 $см^{-1}$ и частично перекрывается с полосой поглощения, соответствующей второй компоненте резонансного дублета. В b-компоненте спектра эта полоса люминесценции отсутствует.

При построении простейшей теории люминесценции кристаллов в случае слабой связи экситонов с фотонами будем исходить из гамильтониана экситон-фононной системы

$$H = H_0 + H_{\text{int}}, \tag{67.2}$$

где

$$H_0 = \sum_k \epsilon_k B_k^+ B_k + \sum_q \hbar\Omega_q b_q^+ b_q \tag{67.2а}$$

— оператор невзаимодействующих экситонов с энергиями ϵ_k и фононов с энергиями $\hbar\Omega_q$;

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k,\,q} F(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{q})\, B_{k-q}^+ B_k\, (b_q + b_{-q}^+) \tag{67.2б}$$

— оператор взаимодействия экситонов и фононов, линейный по операторам фононов; $F(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{q}) = F^*(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q},\ -\boldsymbol{q})$.

Предположим, что поперечные фотоны в кристалле описываются гамильтонианом

$$H_{\text{ph}} = \sum_{\boldsymbol{Q}} \hbar\omega_{\boldsymbol{Q}} a_{\boldsymbol{Q}}^+ a_{\boldsymbol{Q}}, \qquad \omega_{\boldsymbol{Q}} = cQ/\sqrt{\varepsilon_0}, \tag{67.2в}$$

где $\boldsymbol{Q}$ — волновой вектор фотонов в кристалле; ε_0 — диэлектрическая проницаемость кристалла, обусловленная всеми электронными состояниями кроме состояний, входящих в (67.2а). В написанных выше выражениях B_k^+, b_q^+, $a_{\boldsymbol{Q}}^+$ — операторы рождения экситонов, фононов и фотонов, а B_k, b_q, $a_{\boldsymbol{Q}}$ — операторы их уничтожения.

Согласно (45.11) оператор взаимодействия фотонов (ω, $\boldsymbol{Q}$) с поляризацией, определяемой единичным вектором $\boldsymbol{e}$, и экситонов

имеет вид

$$H_{\text{ex. ph}} = \sum_{k,\,Q} D(\omega_Q)\,(B_k^{\dagger} a_Q + B_k a_Q^{\dagger})\,\delta_{kQ}, \tag{67.3}$$

где

$$D(\omega_Q) = i\epsilon_0\,(e\boldsymbol{d})\,\sqrt{\frac{2\pi}{v\hbar\omega_Q}}.$$

Здесь ϵ_0 — энергия экситонного возбуждения, $\boldsymbol{d}$ — электрический дипольный момент перехода, v — объем элементарной ячейки.

Вероятность излучения фотона с энергией $\hbar\omega_Q$ при переходе кристалла из состояния $|i\rangle$ с энергией $\hbar\omega_i$ в состояние $|f\rangle$ с энергией $\hbar\omega_f$ в единицу времени, усредненная по начальным состояниям с помощью матрицы плотности ρ_i и просуммированная по всем конечным состояниям f, определяется золотым правилом Ферми

$$\frac{dw}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar^2}\,|D(\omega)|^2 \sum_{i,\,f} \rho_i\,|\langle f|\,B_Q\,|i\rangle|^2\,\delta(\omega - \omega_i + \omega_f). \tag{67.4}$$

Выражение (67.4) написано в предположении, что за время жизни электронного возбуждения устанавливается термодинамическое равновесие в распределении экситонов по подуровням экситонной зоны с температурой, соответствующей температуре кристалла. Таким образом, среднее число экситонов на экситонном подуровне с волновым числом $\boldsymbol{Q}$ и энергией ϵ_Q определяется выражением

$$\bar{n}_Q = \mathrm{Sp}\,\{\rho B_Q^{\dagger} B_Q\} = \{\exp[\beta\,(\epsilon_Q - \epsilon_0 - \mu)] - 1\}^{-1}, \tag{67.5}$$

при этом $\beta = 1/kT$, ϵ_0 — энергия дна экситонной зоны, μ — химический потенциал экситонов, определяемый из условия равенства числа экситонов n в зоне их среднему числу, которое предполагается фиксированным. Таким образом,

$$\bar{n} = \mathrm{Sp}\left\{\rho_i \sum_Q B_Q^{\dagger} B_Q\right\}.$$

Решение этого уравнения, позволяющего вычислить химический потенциал как функцию температуры и плотности частиц, проводилось автором ([276], гл. IV, § 3) для экситонов с положительной эффективной массой.

При малых плотностях экситонов, когда

$$\frac{n}{V} \ll \frac{1}{a^3}\left(\frac{kT}{L}\right)^{3/2},$$

химический потенциал (отсчитываемый от дна экситонной зоны) имеет большое отрицательное значение и функция распределения экситонов (67.5) переходит в функцию распределения Больцмана

$$\bar{n}_Q = \exp\{\beta\,[\mu - \epsilon_Q]\}. \tag{67.6}$$

Нас далее будут интересовать отношения

$$\frac{\bar{n}_{Q+q}}{\bar{n}_Q} = \exp\{\beta[\epsilon_Q - \epsilon_{Q+q}]\}. \qquad (67.7)$$

При не очень большом экситон-фононном взаимодействии и малой плотности экситонов можно не учитывать изменения спектра фононов при электронном возбуждении кристалла, поэтому для среднего числа фононов будем использовать выражение

$$\bar{\nu}_q = \mathrm{Sp}\{\rho_i b_q^+ b_q\} = (e^{\hbar\beta\Omega_q} - 1)^{-1}. \qquad (67.8)$$

Для вычисления вероятности (67.4) удобно ввести временную корреляционную функцию фотонов

$$S(\boldsymbol{Q}, t) = \sum_i \rho_i \langle i | B_{\boldsymbol{Q}}^+ B_{\boldsymbol{Q}}(t) | i\rangle, \qquad (67.9)$$

где

$$B_{\boldsymbol{Q}}(t) = e^{iHt/\hbar} B_{\boldsymbol{Q}} e^{-iHt/\hbar},$$
$$(H - \hbar\omega_i)|i\rangle = 0, \quad (H - \hbar\omega_f)|f\rangle = 0. \qquad (67.10)$$

При учете (67.10) корреляционную функцию можно преобразовать к виду

$$S(\boldsymbol{Q}, t) = \sum_{i,f} \rho_i |\langle f | B_{\boldsymbol{Q}} | i\rangle|^2 \exp[i(\omega_f - \omega_i)t].$$

Фурье-образ этой функции определяется выражением

$$S(\boldsymbol{Q}, \omega) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} S(\boldsymbol{Q}, t) e^{i\omega t} dt =$$
$$= 2\pi \sum_{i,f} \rho_i |\langle f | B_{\boldsymbol{Q}} | i\rangle|^2 \delta(\omega_f - \omega_i + \omega). \qquad (67.11)$$

Сравнивая (67.11) с (67.4), мы убедимся, что вероятность излучения в единицу времени кристаллом фотона выражается через фурье-образ временной корреляционной функции экситонов (67.9)

$$\frac{dw(\omega)}{dt} = \hbar^{-2} |D(\omega_Q)|^2 S(\boldsymbol{Q}, \omega). \qquad (67.12)$$

Для явного вычисления этого выражения необходимо знать структуру экситонных ϵ_k и фононных Ω_j зон и явный вид функции связи $F(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q})$ экситонов с фононами, определяющей оператор их взаимодействия (67.2б). Для реальных кристаллов все эти величины известны плохо, поэтому вычисления проводятся на модельных системах.

Если не интересоваться деталями структуры полос экситонной люминесценции, то их теоретическое описание можно выполнить, используя метод моментов [475]. Чтобы ввести представление о моментах спектральных функций люминесценции, преобразуем

функцию (67.11) к виду

$$S(\boldsymbol{Q},\ \omega)=\int \tilde{S}(\boldsymbol{Q},\ t)\,e^{i(\omega-\omega_0)t}\,dt, \tag{67.13}$$

где ω_0 — фиксированная частота;

$$\tilde{S}(\boldsymbol{Q},\ t)\equiv e^{i\omega_0 t}S(\boldsymbol{Q},\ t)=\frac{1}{2\pi}\int S(\boldsymbol{Q},\ \omega)\,e^{i(\omega_0-\omega)t}\,d\omega. \tag{67.14}$$

Дифференцируя функцию (67.14) по времени, получаем

$$M_n(\boldsymbol{Q})\equiv\left[\left(i\frac{\partial}{\partial t}\right)^n\tilde{S}(t)\right]_{t=0}=\frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty}(\omega-\omega_0)^n S(\boldsymbol{Q},\ \omega)\,d\omega. \tag{67.15}$$

Определим частоту ω_0 из условия

$$M_1(Q)=\frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty}(\omega-\omega_0)\,S(\boldsymbol{Q},\ \omega)=0. \tag{67.16}$$

Тогда величину M_n можно назвать *центрированным моментом* n-го порядка от спектральной кривой излучения. При этом частота ω_0 соответствует «центру тяжести» спектральной кривой.

Сама корреляционная функция (67.14) выражается через центрированные моменты всех порядков

$$\tilde{S}(\boldsymbol{Q},\ t)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-it)^n}{n!}\left[\left(i\frac{\partial}{\partial t}\right)^n\tilde{S}(\boldsymbol{Q},\ t)\right]_{t=0}=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-it)^n}{n!}M_n(\boldsymbol{Q}). \tag{67.17}$$

Согласно (67.15) и (67.9) нулевой момент, пропорциональный площади кривой излучения, равен среднему числу $\bar{n}_{\boldsymbol{Q}}$ экситонов в зоне на подуровне с волновым вектором $\boldsymbol{Q}$. В самом деле,

$$M_0(\boldsymbol{Q})=[\tilde{S}(\boldsymbol{Q},\ t)]_{t=0}=\frac{1}{2\pi}\int S(\boldsymbol{Q},\ \omega)\,d\omega=\bar{n}_{\boldsymbol{Q}}. \tag{67.18}$$

Для вычисления центра тяжести спектральной кривой ω_0 надо согласно (67.16) вычислить $M_1(\boldsymbol{Q})$ и приравнять полученное выражение нулю. Вычисление $M_1(\boldsymbol{Q})$ сводится к вычислению $i\frac{\partial}{\partial t}S(\boldsymbol{Q},\ t)$. Взяв производную по времени от (67.9) и воспользовавшись уравнением движения

$$i\frac{dB_{\boldsymbol{Q}}}{dt}=\omega_{\boldsymbol{Q}}B_{\boldsymbol{Q}}+\frac{1}{\hbar\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{q}}F^*(\boldsymbol{Q},\ \boldsymbol{q})\,B_{\boldsymbol{Q}+\boldsymbol{q}}(b_{\boldsymbol{q}}^{+}+b_{-\boldsymbol{q}}),$$

получаем

$$\left[i\frac{\partial}{\partial t}S(\boldsymbol{Q},\ t)\right]_{t=0}=\omega_{\boldsymbol{Q}}\langle B_{\boldsymbol{Q}}^{+}B_{\boldsymbol{Q}}\rangle+$$
$$+\frac{1}{\hbar\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{q}}F^*(\boldsymbol{Q},\ \boldsymbol{q})\,\langle B_{\boldsymbol{Q}}^{+}B_{\boldsymbol{Q}+\boldsymbol{q}}(b_{\boldsymbol{q}}^{+}+b_{-\boldsymbol{q}})\rangle. \tag{67.19}$$

Здесь и ниже используется краткое обозначение для средних

$$\langle\Phi\rangle \equiv \mathrm{Sp}\,(\rho\Phi) = \mathrm{Sp}\,\{\Phi \exp[\beta(\chi - H - \mu\hat{n})]\},$$

где χ — термодинамический потенциал кристалла, $\hat{n} = \sum_{\boldsymbol{Q}} B^{+}_{\boldsymbol{Q}} B_{\boldsymbol{Q}}$ — оператор числа экситонов, μ — химический потенциал экситонов.

Подставив (67.19) в равенство

$$M_1(\boldsymbol{Q}) \equiv \left[i\frac{\partial}{\partial t}\tilde{S}(\boldsymbol{Q}, t)\right]_{t-0} = -\omega_0 [S(\boldsymbol{Q}, t)]_{t-0} + \left[i\frac{\partial}{\partial t} S(\boldsymbol{Q}, t)\right]_{t-0} = 0$$

и учитывая, что согласно (67.9) значение $\{S(Q, t)\}_{t-0} = \langle B^{+}_{Q} B_{Q}\rangle$ находим

$$\omega_0 = \omega_{\boldsymbol{Q}} + \frac{1}{\hbar\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{q}} F^{*}(\boldsymbol{Q}, \boldsymbol{q}) \frac{\langle B^{+}_{\boldsymbol{Q}} B_{\boldsymbol{Q}+\boldsymbol{q}} (b^{+}_{-\boldsymbol{q}} + b_{\boldsymbol{q}})\rangle}{\langle B^{+}_{\boldsymbol{Q}} B_{\boldsymbol{Q}}\rangle}. \qquad (67.20)$$

Вычисление средних в (67.20) можно выполнить с помощью термодинамической теории возмущений [476]. Если записать

$$\exp(-\beta H) = \exp(-\beta H_0)\,\sigma(\beta),$$

где

$$\sigma(\beta) = \mathscr{T}\left\{\exp\left[-\int_0^{\beta} H_{\mathrm{int}}(\tau)\, d\tau\right]\right\}, \qquad (67.21)$$

$\mathscr{T}$ — оператор упорядочения в интервале $(0, \beta)$,

$$H_{\mathrm{int}}(\tau) \equiv e^{H_0\tau} H_{\mathrm{int}} e^{-H_0\tau},$$

то средние значения (67.20) будут выражаться через средние значения по состояниям системы невзаимодействующих экситонов и фотонов

$$\langle\Phi\rangle = \frac{\langle\sigma(\beta)\,\Phi\rangle_0}{\langle\sigma(\beta)\rangle_0}, \qquad (67.22)$$

где

$$\langle\ldots\rangle_0 \equiv \mathrm{Sp}\,\{\exp[\beta(\chi - H_0 + \mu\hat{n})]\ldots\}.$$

Таким образом,

$$\langle B^{+}_{\boldsymbol{Q}} B_{\boldsymbol{Q}+\boldsymbol{q}} (b_{\boldsymbol{q}} + b^{+}_{-\boldsymbol{q}})\rangle = \frac{\langle\sigma(\beta)\, B^{+}_{\boldsymbol{Q}} B_{\boldsymbol{Q}+\boldsymbol{q}} (b_{\boldsymbol{q}} + b^{+}_{-\boldsymbol{q}})\rangle_0}{\langle\sigma(\beta)\rangle_0}.$$

Разложим $\sigma(\beta)$ в ряд по H_{int} и ограничимся лишь членами, квадратичными по функции $F(\boldsymbol{Q}, \boldsymbol{q})$, тогда получим значение

$$\hbar\omega_0 = \hbar\omega_{\boldsymbol{Q}} - \frac{\bar{n}_{\boldsymbol{Q}} + 1}{\hbar N \bar{n}_{\boldsymbol{Q}}} \sum_{\boldsymbol{q}} |F(\boldsymbol{Q}, \boldsymbol{q})|^2\, \bar{n}_{\boldsymbol{Q}+\boldsymbol{q}} \times$$

$$\times \left[(1 + \bar{\nu}_{\boldsymbol{q}}) \int_0^{\beta} e^{(\epsilon_{\boldsymbol{Q}+\boldsymbol{q}} - \epsilon_{\boldsymbol{Q}} - \hbar\Omega_{\boldsymbol{q}})\tau}\, d\tau + \bar{\nu}_{\boldsymbol{q}} \int_0^{\beta} e^{(\epsilon_{\boldsymbol{Q}+\boldsymbol{q}} - \epsilon_{\boldsymbol{Q}} + \hbar\Omega_{\boldsymbol{q}})\tau}\, d\tau\right]. \qquad (67.23)$$

Аналогичным образом, дифференцируя по времени (67.9) и используя гайзенберговские уравнения движения для операторов, можно найти отношения моментов более высокого порядка к нулевому моменту, например,

$$\frac{M_2}{M_0} = \frac{1}{N}\sum_q |F(\boldsymbol{Q}, \boldsymbol{q})|^2 \frac{(1+\bar{v}_q)\,\bar{n}_{\boldsymbol{Q}+\boldsymbol{q}}}{\bar{n}_{\boldsymbol{Q}}}, \tag{67.24}$$

$$\frac{M_3}{M_0} = \frac{1}{N}\sum_q |F(\boldsymbol{Q}, \boldsymbol{q})|^2 \frac{\bar{n}_{\boldsymbol{Q}+\boldsymbol{q}}}{\bar{n}_{\boldsymbol{Q}}} [(1+2\bar{v}_q)(\epsilon_{\boldsymbol{Q}+\boldsymbol{q}} - \epsilon_{\boldsymbol{Q}}) - \hbar\Omega_q]. \tag{67.25}$$

Явное вычисление выражений (67.23)—(67.25) было выполнено Ницовичем [475] для простого изотропного кубического кристалла с одной молекулой в элементарной ячейке с ребром a. Ниже излагаются основные результаты этих вычислений. В приближении эффективной массы энергия экситонов квадратично зависит от волнового вектора

$$\epsilon_{\boldsymbol{Q}} = \epsilon_0 + \hbar^2\boldsymbol{Q}^2/2m^*; \tag{67.26}$$

здесь m^* — эффективная масса экситона, связанная с шириной экситонной зоны L равенством

$$m^* = \frac{\pi^2\hbar^2}{2a^2L}.$$

В дальнейшем рассматривается область частот видимого и ультрафиолетового света, для которой $Qa \ll 1$, поэтому везде положено $Q \approx 0$.

Пусть взаимодействие экситонов с оптическими фононами с дисперсией $\Omega_q = 0$ определяется функциями

$$|F_{\text{opt}}(0, q)|^2 = \begin{cases} f_{\text{opt}}^2 [1 - (qa/\pi)^2] & \text{— экситоны Френкеля,} \\ \alpha^2 (qa/\pi)^2 & \text{— экситоны Ванье — Мотта.} \end{cases} \tag{67.27}$$

Функция взаимодействия экситонов обоих типов с акустической ветвью колебаний с дисперсией $\Omega_q = \Omega_0 |qa/\pi|$ аппроксимируется выражением

$$|F_{\text{ac}}(0, q)|^2 \approx f_{\text{ac}}^2 \left|\frac{qa}{\pi}\right|. \tag{67.28}$$

Переходя в выражениях (67.23)—(67.25) от суммирования по $\boldsymbol{q}$ к интегрированию по переменной $y = qa/\pi$, получим следующие выражения для первых моментов спектральных полос люминесценции.

В кристаллах с широкими зонами при условии $kT < L$, если экситоны взаимодействуют с оптическими фононами энергии $\hbar\Omega_0 \ll L$, центр тяжести кривой определяется выражением

$$\hbar\omega_0 = \epsilon_{\boldsymbol{Q}} - (1+\bar{n}_{\boldsymbol{Q}})(1+2\bar{v}_0) f_{\text{opt}}^2/L. \tag{67.29}$$

При этом первые центрированные моменты соответственно равны

$$M_0 = \bar{n}_{\boldsymbol{Q}},$$

$$M_2/M_0 = \frac{\pi\sqrt{\pi}}{4} f_{\text{opt}}^2 (1+2\bar{v}_0)\left[1 - \frac{3kT}{L} + 4\left(\frac{kT}{L}\right)^2\right]\left(\frac{kT}{L}\right)^{3/2}, \quad (67.30)$$

$$M_3/M_0 = \frac{3\pi\sqrt{\pi}}{8} f_{\text{opt}}^2 L\left[1 + 2\bar{v}_0 - \frac{2\hbar\Omega_0}{3kT}\right]\left(\frac{kT}{L}\right)^{5/2} \quad (67.31)$$

— в случае экситонов Френкеля и

$$M_2/M_0 = \frac{3\pi\sqrt{\pi}}{8}\alpha^2 (1+2\bar{v}_0)\left(\frac{kT}{L}\right)^{5/2}, \quad (67.32)$$

$$M_3/M_0 = \pi\sqrt{\pi}\,\alpha^2 L\left[1 + 2\bar{v}_0 - \frac{2\hbar\Omega_0}{5kT}\right]\left(\frac{kT}{L}\right)^{7/2} \quad (67.33)$$

— для экситонов Ванье — Мотта.

Моменты кривой люминесценции, определяемые взаимодействием обоих типов экситонов с акустическими фононами при температурах выше дебаевской, имеют значения

$$M_2/M_0 = \frac{1}{2}\pi\sqrt{\pi} f_{\text{ac}}^2 \frac{L}{\hbar\Omega_0}\left(\frac{kT}{L}\right)^{5/2}, \quad (67.34)$$

$$M_3/M_0 = \frac{3\pi\sqrt{\pi}}{8} f_{\text{ac}}^2\left[\frac{2kTL}{\hbar\Omega_0} - \hbar\Omega_0\right]\left(\frac{kT}{L}\right)^{5/2}. \quad (67.35)$$

Из полученных выражений следует, что ширина полос люминесценции существенно уменьшается при понижении температуры. Асимметрия же кривой люминесценции изменяет знак при переходе через некоторое критическое значение температуры в случае взаимодействия с оптическими колебаниями и всегда положительна при взаимодействии с акустическими колебаниями при температурах выше дебаевской.

67.2. Люминесценция кристаллов при сильной связи экситонов с фотонами. Связь экситонов с фотонами мы будем называть сильной, если выполняется неравенство $f \gg \gamma$. Сильная связь может наблюдаться при очень низких температурах в кристаллах, у которых нижайшее электронное возбуждение носит электродипольный характер и имеет большую силу осциллятора. К таким кристаллам, в частности, относятся очень чистые антрацен и сернистый кадмий.

В случае сильной связи экситонов с фотонами в спектре люминесценции наблюдается очень слабая бесфононная линия *) при сравнительно богатой структуре более длинноволнового излучения. Эти особенности люминесценции были объяснены Мясниковым [466],

*) Бесфононной линией принято называть излучение без участия оптических колебаний. Однако в формировании такой бесфононной линии принимают участие акустические фононы.

Мясниковым и Фоминым [467, 468] и Суми [469] на основе учета комбинационного рассеяния фотонов перед их вылетом из кристалла.

В рассматриваемой области частот показатель преломления электромагнитных волн велик и, следовательно, большинство фотонов с энергиями, равными и меньшими энергии дна экситонной зоны, испытывают многократное внутреннее отражение, прежде чем они покидают кристалл. В связи с большим значением параметра f, т. е. большой силой связи экситонов с фотонами и близостью энергии фотонов к резонансной энергии экситонов, вероятность комбинационного рассеяние очень велика. Многократное комбинационное рассеяние и реабсорбция приводят к ослаблению люминесценции резонансной частоты. Одновременно с таким ослаблением возрастает интенсивность низкочастотного спектра люминесценции. Такая перестройка спектра покидающего кристалл излучения будет тем значительней, чем больше размеры кристалла.

Теоретическое исследование люминесценции при условии сильной связи экситонов с фотонами удобно проводить в представлении поляритонов (см. § 45). В этом случае отпадает необходимость рассмотрения процессов реабсорбции, так как взаимодействие экситонов и фотонов полностью учитывается уже в нулевом приближении. Процесс люминесценции кристалла сводится к преобразованию на поверхности кристалла поляритонов в свободные фотоны. Спектральный состав люминесценции $F(\omega)$ определяется спектральной плотностью $\rho(\omega)$ поляритонов частоты ω у поверхности кристалла и вероятностью их выхода из кристалла. При нормальном падении поляритонов на поверхность кристалла с групповой скоростью $v(\omega)$ функция $F(\omega)$ определяется простой формулой

$$F_{\perp}(\omega) = \text{const}\, \rho(\omega)\, v(\omega)\, g(\omega)/[n(\omega)+1]^2, \qquad (67.36)$$

где $n(\omega)$ и $g(\omega)$ — показатель преломления и кратность состояний поляритонов частоты ω. При падении поляритонов на поверхность кристалла под углом $\varphi > \varphi_0$, где угол φ_0 определяется равенством $\sin \varphi_0 = n^{-1}(\omega)$, наступает полное внутреннее отражение.

Рассмотрим качественную теорию люминесценции в случае сильной связи экситонов с фотонами на примере оптически изотропных кристаллов с нижайшей экситонной зоной (с частотами $\Omega(\boldsymbol{k})$), изолированной от всех остальных электронных возбуждений. Допустим, что эффективная масса этих экситонов положительна и частота $\Omega(0)$ соответствует дну экситонной зоны.

Оператор системы взаимодействующих экситонов и поперечных фотонов той же поляризации определяется выражениями (45.13) и (45.13а). Как было показано в § 45, в случае изолированной экситонной зоны этот оператор приводится к диагональному виду

$$H = \hbar \sum_{\boldsymbol{k},\,\mu} \omega_{\mu}(\boldsymbol{k})\, \xi_{\mu}^{+}(\boldsymbol{k})\, \xi_{\mu}(\boldsymbol{k}) + \mathscr{E}_0, \qquad (67.37)$$

где $\mathscr{E}_0$ — энергия основного состояния;

$$\omega_\mu^2(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{2}\left[A - (-1)^\mu \sqrt{A^2 - 4\Omega^2(\boldsymbol{k})\, c^2\boldsymbol{k}^2/\varepsilon_0}\right], \qquad (67.38)$$

$$A \equiv \Omega^2(\boldsymbol{k}) - (c^2\boldsymbol{k}^2 + f^2)\,\varepsilon_0^{-1}, \quad \mu = 1,\ 2, \qquad (67.39)$$

ε_0 — диэлектрическая постоянная, учитывающая влияние всех электронных состояний, не входящих в рассматриваемую экситонную полосу.

Выражение (67.38) определяет частоты двух ветвей поляритонных состояний в кристалле. В кристалле сернистого кадмия они согласно расчетам Суми [469] имеют вид, указанный на рис. 83. Операторы рождения $\xi_\mu^+(\boldsymbol{k})$ поляритонов связаны с операторами рождения и уничтожения экситонов (B_k^+, B_k) и фотонов (a_k^+, a_k) соотношениями

$$\xi_\mu^+(\boldsymbol{k}) = B_k^+ u_{k\mu}^{\mathrm{ex}} - B_{-k} v_{k\mu}^{\mathrm{ex}} + a_k^+ u_{k\mu}^{\mathrm{ph}} - a_{-k} v_{k\mu}^{\mathrm{hp}}. \qquad (67.40)$$

Таким образом, квадраты модулей коэффициентов $u_{k\mu}$, $v_{k\mu}$ характеризуют долю участия экситонов и фотонов в поляритонном состоянии (μ, $\boldsymbol{k}$) с тем же волновым вектором.

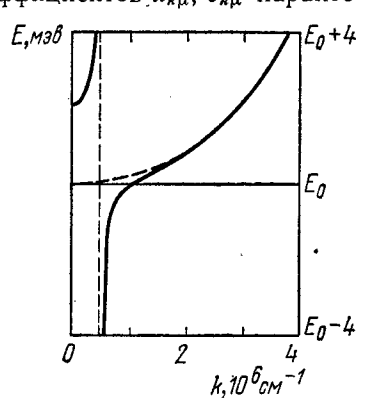


Рис. 83. Дисперсия двух поляритонных ветвей в кристалле сернистого кадмия.

Пунктирные линии — энергии невзаимодействующих экситонов и фотонов [469].

Функция распределения поляритонов $\rho(\omega)$ в кристалле определяется при условии возбуждения кристалла монохроматическим светом частоты $\omega > \Omega(0)$. При низких температурах, когда энергия теплового движения значительно меньше энергии продольно-поперечного расщепления экситонов при $\boldsymbol{k} = 0$, равной $2hf/\sqrt{\varepsilon_0}$, существенное значение в процессе люминесценции имеют только поляритоны нижней ветви, которые мы и будем рассматривать ниже, опуская индекс μ, характеризующий номер поляритонной ветви.

С точностью до нормировочного множителя (согласно § 45) функции u_k и v_k нижней поляритонной ветви определяются равенствами

$$u_k^{\mathrm{ex}} = 1, \quad v_k^{\mathrm{ex}} = \frac{\omega(k) - \Omega(k)}{\omega(k) + \Omega(k)}, \quad v_k^{\mathrm{ph}} = \frac{c\,|k| - \omega(k)}{c\,|k| + \omega(k)}\, u_k^{\mathrm{ph}},$$
$$u_k^{\mathrm{ph}} = \frac{[c\,|k| + \omega(k)]\,[\omega(k) - \Omega(k)]}{2Dc\,|k|}, \quad D = \frac{1}{4} f^2. \qquad (67.41)$$

Из (67.38) следует, что в области частот $\omega > \Omega(0)$ энергии поляритонов нижней ветви и экситонов с тем же волновым вектором почти совпадают (см. рис. 83). В этом случае согласно (67.40) и (67.41)

имеется приближенное равенство $\xi_{\mu}^{+}(\boldsymbol{k}) \approx B_{\boldsymbol{k}}^{+}$, указывающее на то, что такие поляритоны практически не отличаются от экситонов. Их распределение по подуровням экситонной зоны в первом приближении (т. е. без учета процессов переброса поляритонов в состояния с частотами $\omega < \Omega(0)$) определяется законом Больцмана

$$\rho_0(\omega) = \text{const} \cdot \exp \frac{\hbar[\omega - \Omega(0)]}{kT}, \quad \omega > \Omega(0), \tag{67.42}$$

При частотах $\omega < \Omega(0)$ поляритоны в значительной степени фотоноподобны. При этом доля участия экситонов в поляритонном состоянии характеризуется отношением

$$\left| \frac{u_{\boldsymbol{k}}^{\text{ex}}}{u_{\boldsymbol{k}}^{\text{ph}}} \right|^2 = \frac{c^2 k^2 f^2}{[c|\boldsymbol{k}| + \omega(\boldsymbol{k})][\omega(\boldsymbol{k}) - \Omega(\boldsymbol{k})]^2}. \tag{67.43}$$

Чем больше параметр f, характеризующий связь экситонов с фотонами, и чем ближе частота поляритонов $\omega(\boldsymbol{k})$ к частоте экситонов, тем с большим весом участвуют экситоны в поляритонном состоянии и, следовательно, тем большее значение имеет взаимодействие поляритонов с фононами, приводящее к комбинационному рассеянию.

Предположим, что поляритоны равномерно распределены по кристаллу, тогда их спектральная плотность будет функцией только частоты. Пусть при комбинационном рассеянии на оптических и акустических фононах поляритон частоты ω преобразуется в поляритон частоты ω'. Вероятность такого процесса в единицу времени рассчитывалась в работах Тайта и Уейера [477] и Мясникова [466]. Она может быть записана в виде $w(\omega \to \omega') g(\omega')$, где $g(\omega)$ — кратность состояний поляритонов частоты ω.

При стационарной скорости $S(\omega)$ возбуждения кристалла монохроматическим светом частоты $\omega_0 > \Omega(0)$ в кристалле создается стационарное энергетическое распределение поляритонов $\rho(\omega)$, которое можно вычислить, используя уравнение баланса. Предположим, что поляритоны распределены однородно в пространстве и по направлениям скоростей в бесконечной пластинке толщиной L. Тогда уравнение баланса поляритонов для каждой частоты ω можно записать в виде (см. [469])

$$S(\omega) + \int g(\omega) w(\omega_1 \to \omega) \rho(\omega_1) d\omega_1 = \rho(\omega)[Q(\omega) + P(\omega) + R(\omega)], \tag{67.44}$$

где $P(\omega)$ — скорость вылета поляритонов частоты ω через границы кристалла. Если $v(\omega)$ — их групповая скорость, $r(\theta, \omega)$ — коэффициент отражения поляритонов, падающих на поверхность кристалла под углом θ, то

$$P(\omega) = \frac{v(\omega)}{L} \int_0^{\pi/2} [1 - r(\theta, \omega)] \cos\theta \sin\theta \, d\theta. \tag{67.44а}$$

Вторая функция

$$Q(\omega) = \int w(\omega \to \omega_1)\, g(\omega_1)\, d\omega_1 \qquad (67.44б)$$

характеризует обусловленную столкновениями с фононами скорость перехода поляритонов из состояний с частотой ω в состояния с другими частотами. Значения функций $P(\omega)$ и $Q(\omega)$, вычисленные Суми для кристаллов сернистого кадмия, приведены на рис. 84, где $E = \hbar\omega$. Функция $R(\omega)$ определяет скорость захвата поляритонов частоты ω примесями и дефектами кристалла. Она пропорциональна отношению вкладов экситонных и фотонных состояний в поляритонное состояние, поэтому можно написать

$$R(\omega) = \left| \frac{u^{\mathrm{ex}}(\omega)}{u^{\mathrm{ph}}(\omega)} \right|^2 R,$$

где R — постоянная величина.

Вычисление функции энергетического распределения поляритонов для кристаллов сернистого кадмия толщиной в 1 *мкм* при температуре 4 °К проводилось Суми [469] на ЭВМ. Оказалось, что при скорости возбуждения, пропорциональной $\delta(\omega - \omega_0)$, функция $\rho(\omega)$ не изменяется в окрестности $\omega \approx \Omega(0)$ при изменении ω_0, если $\hbar\omega_0 \gg kT$, ω_0 больше $\Omega(0)$ и разность $\omega_0 - \Omega(0)$ не совпадает с кратными значениями частоты оптических фононов. Результаты вычислений функции $\rho(E)$ для трех значений параметра R приведены на рис. 85.

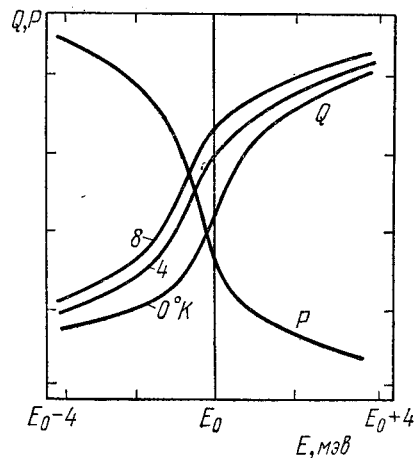


Рис. 84. Зависимости от энергии поляритонов скорости их радиационной гибели P и скорости Q перехода в состояния с другой энергией при комбинационном рассеянии в кристалле сернистого кадмия.

По расчетам Суми [469]. Толщина кристалла 1 *мкм*.

Функция энергетического распределения поляритонов внутри кристалла имеет максимум при энергии немного меньшей, чем $E_0 = \hbar\Omega(0)$. Ее высокоэнергетический хвост при $R = 0$ почти совпадает со статистическим распределением, определяемым экспоненциальным законом (67.42).

Рассчитанное Суми [469] спектральное распределение люминесценции бесфононной линии и вибронного спутника, обусловленное оптическим фононным (LO) колебанием, указано на рис. 86. За бесфононную линию ответственны поляритоны, относящиеся к максимуму функции распределения $g(E)$, и поляритоны с частотами $\omega >$

$> \Omega(0)$, претерпевшие последовательные комбинационные рассеяния на акустических фононах. Вероятности таких рассеяний очень малы, поэтому ширина бесфононной линии (10^{-3} *эв*) мало отличается от ширины максимума функции распределения.

В ионных кристаллах комбинационное рассеяние на LO-фононах значительно вероятнее рассеяния на акустических фононах, поэтому высокоэнергетическая часть ($\omega > > \Omega(0)$) функции распределения, отражающая статистически равновесное распределение поляритонов, вносит существенный вклад в вибронные LO-спутники. При повышении температуры они значительно расширяются в сторону коротких волн.

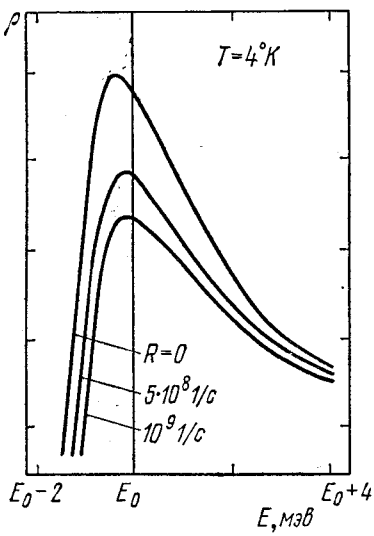


Рис. 85. Кривые энергетического распределения $\rho(E)$ поляритонов нижней ветви.

E_0 — энергия дна экситонной зоны, параметра R характеризует скорость захвата экситонов примесями. По расчетам Суми [469].

При очень низких температурах комбинационное рассеяние происходит только с излучением фононов. При повышении температуры наряду с излучением фононов начинают играть существенную роль процессы поглощения фононов. В связи с этим при повышении температуры процессы комбинационного рассеяния все менее и менее искажают спектральное распределение поляритонов.

В расчетах Суми [469] рассмотрен случай кристалла, в котором частота фонона (~ 360 *см*$^{-1}$) значительно превышает частоту, соответствующую продольно-поперечному расщеплению $(2f/\sqrt{\varepsilon_0})$ в экситонной зоне. В этом случае проявляются не все качественные особенности, обусловленные сильной связью экситонов с фотонами.

Мясников в работе [466] рассмотрел другой предельный случай, когда частота оптического фонона меньше, чем $2f/\sqrt{\varepsilon_0}$. Решалось кинетическое уравнение типа (67.45) при $R = 0$ при возбуждениях кристалла монохроматическим светом частоты, соответствующей частоте дна экситонной зоны. Учитывалось взаимодействие экситонов только с одной ветвью оптических колебаний ν_0 (без дисперсии). При этом было показано, что в спектральной плотности поляритонов и интенсивности люминесценции кристалла появляются максимумы, соответствующие кратному числу рассеяний на частоте ν_0. Более того, оказалось, что в не очень тонком кристалле основной максимум распределения соответствует не одному, а нескольким рассеяниям.

Расчеты Мясникова [466] и Суми [469] были выполнены в предположении о малой плотности поляритонов в кристалле. При возбуждении кристалла лазерным излучением большой мощности из-за стимулированного комбинационного рассеяния происходит перераспределение интенсивности в пользу многократных рассеяний. При исследовании зависимости спектра экситонной люминесценции от уровня накачки Каталано, Чинголани и Минафра [488] обнаружили, что при низких температурах и достаточно высоких уровнях

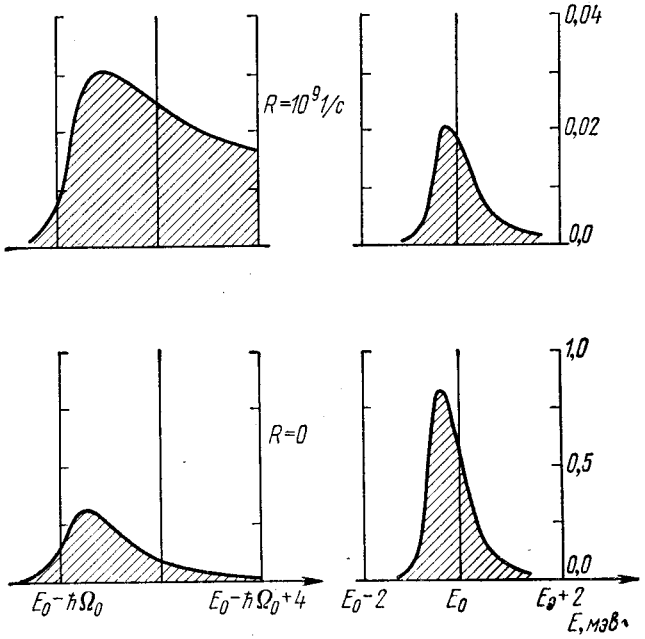


Рис. 86. Спектр люминесценции кристаллов сернистого кадмия толщиной 1 *мкм* при 4° К.

E_0 — энергия дна экситонной зоны, $\hbar\Omega$ — энергия LO-фонона. По расчетам Суми [469].

накачки отношение интенсивности двухфононной полосы к интенсивности однофононной сильно возрастает. Теория постепенного при увеличении уровня накачки разгорания в кристалле CdS все более и более многофононных полос люминесценции развивалась Мясниковым и Ивановым [487].

При исследовании комбинационного рассеяния поляритонов следует иметь в виду, что в области частот, близких к частоте дна экситонной зоны, показатель преломления поляритонных волн велик, поэтому большая доля поляритонов будет попадать на поверхность кристалла в секторе углов полного внутреннего отражения. Следовательно, средний эффективный путь, проходимый

в кристалле поляритоном (без учета рассеяния), может значительно превысить толщину кристалла.

Кристаллы сернистого кадмия весьма удобны для исследования роли комбинационного рассеяния поляритонов в процессе люминесценции кристалла. При сравнительно большой связи экситонов с фононами в этом ионном кристалле взаимодействие экситонов с акустическими фононами очень мало. Значительную роль играют только взаимодействия с одной ветвью оптических колебаний (с энергией ~ 38 *мэв*, или 360 $см^{-1}$), обладающих малой дисперсией.

В молекулярных кристаллах имеется много ветвей оптических колебаний. В работе Мясникова [466] было показано, что в молекулярных кристаллах вероятность рассеяния поляритонов с энергией, примыкающей к энергии дна экситонной зоны, ($E \geqslant E_0$), на акустических фононах значительно больше вероятности их рассеяния на оптических колебаниях и только при $E < E_0$ рассеяние на оптических фононах преобладает.

При построении теории люминесценции молекулярных кристаллов при очень низких температурах Мясников и Фомин [467, 468] также используют поляритонные представления. Движение поляритонов, возникающих в кристалле под действием внешнего источника, описывается кинетическим уравнением, интеграл столкновений которого учитывает их взаимодействие с фононами и поверхностью кристалла. В кинетическое уравнение входят: дисперсия поляритонов $\omega(\boldsymbol{k})$, их групповые скорости $v(\boldsymbol{k})$ и затухания $\gamma^+(\boldsymbol{k})$, $\gamma^-(\boldsymbol{k})$, обусловленные, соответственно, комбинационными рассеяниями с испусканием и поглощением фононов.

Вычисление функций $\gamma^{\pm}(\boldsymbol{k})$ временного «затухания» поляритонов с энергией $\epsilon(\boldsymbol{k})$, характеризующих их преобразование при комбинационном рассеянии в поляритоны с другими энергиями $\epsilon(\boldsymbol{k}')$, проводилось на ЭВМ для случая модельного кристалла типа антрацена. Учитывалось комбинационное рассеяние на акустических фононах с дисперсией $\Omega_{ac}(\boldsymbol{q}) = \Omega_0 q/k_0$ и фононах оптической ветви (без дисперсии). Знание суммарного коэффициента затухания $\gamma(\boldsymbol{k}) = \gamma^+(\boldsymbol{k}) + \gamma^-(\boldsymbol{k})$ и групповой скорости $v(\boldsymbol{k})$ поляритонов позволяет определить длину свободного пробега поляритонов с определенным волновым вектором

$$\Lambda(\boldsymbol{k}) = v(\boldsymbol{k})/\gamma(\boldsymbol{k}).$$

При рассеянии поляритонов на оптических фононах с частотой $\Omega_0 \approx 45$ $см^{-1}$ при температуре $kT \approx 0{,}2\hbar\Omega_0$ преобладает только стоксово рассеяние [$\gamma^-(\boldsymbol{k}) \approx 0$]. Если ввести безразмерный параметр $\delta = \dfrac{\Omega_0 - \omega}{L}$, где $L \approx 1000$ $см^{-1}$, то согласно расчетам Мясникова [466] при $\delta \approx 0{,}01$ длина свободного пробега поляритона равна 60 *мкм*, а при $\delta \approx 0{,}1$ она увеличивается до 5 *см*. При оценке длины

свободного пробега поляритонов относительно рассеяния на акустических фононах Мясников получил значение 10^{-2} *мкм* при $\delta \approx 0$, 15 *мкм* при $\delta \approx 10^{-2}$ и 5 *см* при $\delta \approx 10^{-1}$. Поляритоны с частотами, превышающими частоту дна экситонной зоны, излучают акустические фононы с вероятностью, превышающей на несколько порядков вероятность рассеяния оптических фононов. Именно процессы рассеяния поляритонов на акустических фононах приводят к их быстрой «термализации» по отношению к дну экситонной зоны.

Основные результаты теории люминесценции, развитой Мясниковым, сводятся к следующему.

1. Если в операторе взаимодействия экситонов с фононами учитывать только линейные члены по фононным операторам, то при очень низких температурах в спектре люминесценции должна наблюдаться очень малая интенсивность бесфононной (*О—О*) полосы, резонансно совпадающей с полосой поглощения, и значительно бóльшая интенсивность полос, соответствующих *LO*-фононным спутникам. Малая интенсивность бесфононной люминесценции связана с бóльшим коэффициентом отражения от поверхности кристалла и малой длиной свободного пробега поляритонов с частотами, близкими к частоте дна экситонной зоны.

2. Интенсивность *LO*-спутников при изменении размеров кристалла должна изменяться за счет перераспределения интенсивности между полосами. В самом деле, если при некоторой толщине кристалла поляритон покидал его, например, после в среднем двух-трех актов комбинационного рассеяния, то в более тонких кристаллах может оказаться вероятным только однократное рассеяние. В последнем случае наиболее интенсивным окажется однофононный спутник, тогда как в более толстых кристаллах — двух- или даже трехфононные спутники.

3. В молекулярных кристаллах в комбинационном рассеянии поляритонов кроме акустических фононов эффективно участвуют фононы нескольких оптических ветвей. Поэтому в спектре люминесценции из-за многократного рассеяния могут наблюдаться максимумы, отстоящие от частоты *О—О*-полосы на любую комбинацию частот оптических колебаний.

4. Интенсивность *LO*-спутников, обусловленных комбинационным рассеянием, при малой частоте *LO*-фононов существенно зависит от температуры. *LO*-фононные (вибронные) спутники в спектре люминесценции могут появиться не только в результате комбинационного рассеяния, но и при одновременном превращении электронного возбуждения (экситонов) в поляритон и один или несколько *LO*-фононов. Интенсивность полос люминесценции, обусловленная такими переходами, не зависит от температуры.

Качественные выводы теории Мясникова [466—468] нашли хорошее экспериментальное подтверждение в работе Бродина, Марисовой и др. [478]. Исследовалась люминесценция монокристаллов

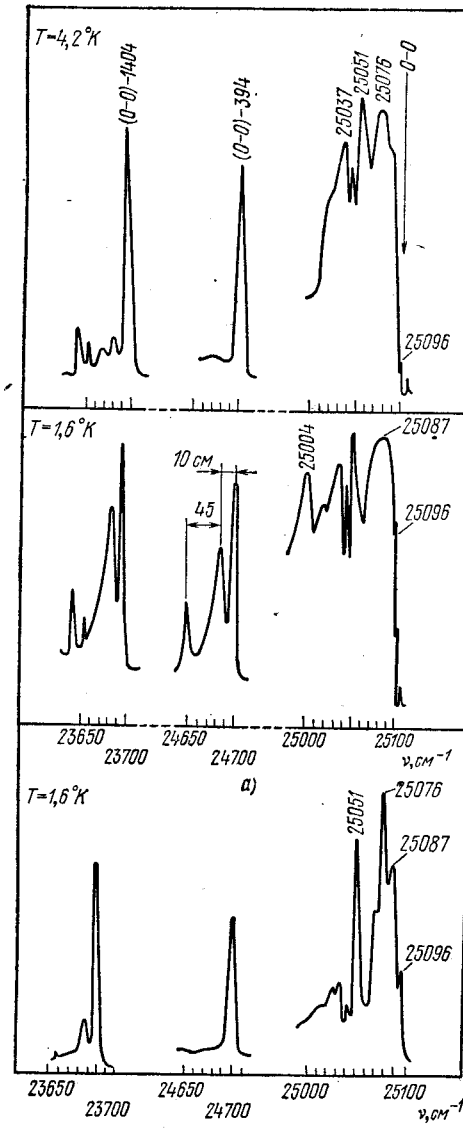


Рис. 87. Микрофотографическая запись спектров люминесценции кристалла антрацена.

а) Толщина кристалла 20 *мкм*, *б*) толщина кристалла 1,2 *мкм*. По работе Бродина и др. [478].

антрацена толщиной 20 *мкм* при 4,2 °К и кристалла толщиной 1,2 *мкм* при 1,6 °К. На рис. 87 приведены результаты микрофотографической записи наиболее интенсивных полос люминесценции: начальная полоса 25 000—25 100 $см^{-1}$, сложная структура которой обусловлена взаимодействием экситонов с колебаниями решетки, и две вибронные полосы в окрестностях 24 703 и 23 692 $см^{-1}$, которые обусловлены участием высокочастотных внутримолекулярных колебаний 396 и 1404 $см^{-1}$. Мы видим, что при повышении температуры в толстом образце или при уменьшении толщины кристалла при температуре 1,6 °К, спектральные полосы люминесценции упрощаются, т. е. значительно снижается интенсивность дополнительных длинноволновых спутников, обязанных комбинационному рассеянию.

§ 68. Люминесценция при локализации экситонов и наличии примеси в кристаллах

Обычно даже хорошо очищенные кристаллы содержат небольшое число примесных атомов и молекул. Иногда такие примеси внедряются в кристаллы из окружающей среды или вводятся искусственно. Различного рода дефекты решетки и тепловые флуктуации плотности также являются своеобразными примесями. Если энергия таких локальных образований немного меньше энергии дна нижайшей экситонной зоны, то при установлении квазиравновесного распределения при низких температурах энергия возбуждения переходит на локальные образования.

Такие локальные образования так же, как и самозахваченные экситонные состояния (см. § 51), если они энергетически возможны, будут источниками люминесценции, если вероятности безызлучательной передачи в тепло их энергии возбуждения будут меньше вероятности излучения. Так как число примесей мало, то в поглощении света кристаллом принимает участие основная масса молекул кристалла. Возникающие экситоны перемещаются по кристаллу и, достигая примесных молекул, переводят их в возбужденное состояние. Таким образом, хотя источниками люминесценции и являются примесные молекулы, роль экситонов в люминесценции велика. Они передают энергию, поглощенную молекулами основного вещества, молекулам примеси.

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 многих образцов кристалла нафталина, начинающийся полосой с частотой 31 062 $см^{-1}$, обусловлен молекулами нафталина. Только в 1958 г. в работе Шпака, Шеки и др. [472, 473, 479] было убедительно показано, что эта люминесценция

обязана присутствию в нафталине малых количеств бета-метилнафталина, альфа-нафтола и других примесей. После многократной очистки кристалла в его спектре люминесценции появляется люминесценция из экситонных состояний (см. § 67). Прихотько и Фуголь [480] также показали, что обычно наблюдаемая при очень низких температурах люминесценция антрацена связана с высвечиванием примесей.

Экситонный механизм передачи энергии от поглотившего центра к центру свечения привлекался к объяснению сенсибилизированной люминесценции молекулярных и полупроводниковых кристаллов. 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 уравнения (см. § 61). Представление о диффузионном характере движения экситонов использовалось в работах Аграновича и Файдыша [481] и в ряде других работ.

В теоретической работе Аграновича и Конобеева [482] было показано, что при температурах, превышающих температуру, соответствующую кинетической энергии экситонов, коэффициент диффузии экситонов, определяемый их взаимодействием с фононами, обратно пропорционален квадратному корню из температуры. При понижении температуры коэффициент диффузии приближается к постоянному значению. В случае локализованных экситонов коэффициент диффузии изменяется по экспоненциальному закону $D = D_0 \exp(-Q/kT)$, где Q — энергия активации. При рассеянии на границах зерен коэффициент диффузии пропорционален корню из температуры.

Весьма существенно, что температурная зависимость коэффициентов диффузии свободных и локализованных экситонов качественно различается. Это обстоятельство позволяет экспериментально определить природу элементарных возбуждений, участвующих в переносе энергии.

Первая попытка экспериментального определения коэффициента диффузии синглетных экситонов была предпринята Галаниным и Чижиковой [483]. Они изучали сенсибилизированную люминесценцию нафталина в антрацене. Было показано, что очень незначительная примесь нафтацена (10^{-5}—10^{-4} *моль/литр*) приводит к резкому уменьшению интенсивности люминесценции антрацена и появлению сильной люминесценции нафтацена. Для коэффициента диффузии получено значение $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ *см*^{2}*/сек*. В ряде последующих работ Файдыша с сотрудниками [484], Вольфа с сотрудником [485] и др. получились несколько отличные значения D. Неоднозначность полученных значений D связана с тем, что в эксперименте определяется только произведение DR, где R — так называемый радиус захвата, который непосредственно не измеряется и оценивается

по-разному при экспериментальной обработке результатов измерений.

Вследствие малого числа примесей в кристалле объем v, приходящийся на одну примесь, велик, поэтому всегда выполняется неравенство

$$f = 4\pi e^2 F/mv \ll \gamma.$$

Следовательно, теория люминесценции из примесных состояний может развиваться при использовании первого порядка теории возмущений по взаимодействию электронного возбуждения с фотонами. Такая теория излагалась во многих монографиях, поэтому здесь мы ее не рассматриваем. Полученные в § 67 общие выражения (67.24) и (67.25) для первых моментов полос люминесценции справедливы и в этом случае, если проводить вычисления в приближении очень узких экситонных зон. Такие вычисления были проведены Ницовичем [475]. При условии $kT \gg L$ получены следующие выражения. Центр тяжести кривой люминесценции при повышении температуры смещается в длинноволновую область

$$\hbar\omega_0 = \epsilon_Q - (2n_Q + 1) \sum_q \frac{|F(0, q)|^2}{\hbar\Omega_q}. \tag{68.1}$$

При взаимодействии с оптическими фононами первые моменты кривых люминесценции френкелевских экситонов имеют значения

$$\begin{aligned} \frac{M_2}{M_0} &= \frac{8\pi}{7!!} f_{\text{opt}}^2 (1 + 2\bar{v}_0)\left(1 - \frac{L}{3kT}\right), \\ \frac{M_3}{M_0} &= \frac{24\pi}{9!!} f_{\text{opt}}^2 [(1 + 2\bar{v}_0) L - 3\hbar\Omega_0]. \end{aligned} \tag{68.2}$$

Для экситонов Ванье — Мотта первые моменты имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{M_2}{M_0} &= \frac{\pi\alpha^2}{5} (1 + 2\bar{v}_0)\left(1 - \frac{2L}{3kT}\right), \\ \frac{M_3}{M_0} &= \frac{\pi\alpha^2}{7}\left[(1 + 2\bar{v}_0) L - \frac{3}{2}\hbar\Omega_0\right]. \end{aligned} \tag{68.3}$$

При взаимодействии экситонов с акустическими колебаниями при температурах выше дебаевской первые моменты кривых люминесценции определяются выражениями

$$\begin{aligned} \frac{M_2}{M_0} &= \frac{\pi}{3} f_{\text{ac}}^2 \frac{2kT}{\hbar\Omega_0}\left(1 - \frac{3L}{5kT}\right), \\ \frac{M_3}{M_0} &= \frac{\pi}{5} f_{\text{ac}}^2 \left[\frac{2kTL}{\hbar\Omega_0} - \hbar\Omega_0\right]. \end{aligned} \tag{68.4}$$

При узких экситонных зонах и высоких температурах кривые излучения и поглощения имеют аналогичный характер температурной зависимости. У них одинаковые полуширины и одинаковая по величине, но противоположная по знаку асимметрия. Кривая формы полосы поглощения развертывается в сторону больших частот, а кривая излучения в сторону меньших частот.

§ 69. Горячая люминесценция

Поскольку времена колебательной релаксации обычно меньше радиационных времен жизни электронных возбуждений, горячая люминесценция значительно слабее термализованной. В некоторых же случаях она составляет заметную долю от общей люминесценции.

Спектры горячей люминесценции в кристаллах сернистого кадмия наблюдались в работе Гросса, Пермогорова и их сотрудников [460] и в работе Мартина и Варма [486]. В кристаллах сернистого кадмия экситоны в основном взаимодействуют с продольными оптическими фононами частоты $\Omega_0 \approx 310$ *см*$^{-1}$. Константа экситон-фононной связи $\alpha \approx 0{,}7$. Поэтому маловероятны многофононные процессы, при которых экситон испускает фотон одновременно с несколькими продольными оптическими фононами. Авторы работ [460, 486] считают, что в этом явлении свет излучается кристаллом в результате каскадных процессов. Если энергия падающего фотона $\hbar\omega$ превышает энергию дна экситонной зоны E_g, то в кристалле в результате непрямого процесса с участием фонона для компенсации изменения импульса, рождается экситон с кинетической энергией $\hbar\omega - E_g - \hbar\Omega_0$. Время жизни экситона по отношению к испусканию оптического фонона $\tau_r \approx 10^{-12}$ *с*, а время жизни по отношению к высвечиванию $\tau_r \approx 10^{-8}$ *с*. Таким образом, с вероятностью $w \approx \tau_r/\tau_T \approx 10^{-4}$ произойдет испускание фотона с энергией $\hbar\omega - 2\hbar\Omega_0$. Потеря энергии $\hbar\Omega_0$ связана с испусканием фонона для компенсации импульса исчезающего экситона. В результате взаимодействия с поперечными оптическими фононами экситоны при термализации теряют энергию дискретными порциями $\hbar\Omega_0$. На каждом n-м шаге такого каскадного процесса возможно излучение фотона с вероятностью $\sim 10^{-4}$ и испусканием фотонов энергии

$$\hbar\omega - (n+1)\,\hbar\Omega_0. \tag{69.1}$$

Выходящее из кристалла излучение обладает признаками как люминесценции, так и комбинационного рассеяния. Как в спектре комбинационного рассеяния, положение максимумов полос излучения сдвигается при изменении возбуждающей частоты. Частоты излучений смещены на кратное число частот оптических колебаний. Имеется корреляция между начальными и конечными фотонами.

С другой стороны, излучение затухает во времени на каждом шаге каскадного уменьшения энергии экситонов. Линии излучения обладают шириной 3—8 $см^{-1}$ при температуре 4,2 °К. Повышение температуры кристалла вызывает существенное расширение линий излучения и уменьшение их интенсивности. Все это несомненные признаки горячей люминесценции, в которой участвуют реальные экситонные состояния.

При возбуждении кристаллов сернистого кадмия монохроматическим светом в области ниже дна экситонной зоны наблюдается только комбинационное рассеяние света с возбуждением в кристалле одного или двух фононов.

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ДОПОЛНЕНИЯ

А. Унитарные преобразования операторов

Пусть $F(M)$ — некоторая функция оператора M. Рассмотрим преобразование

$$F_1 = S^+ F(M) S$$

с помощью унитарного оператора

$$S = \exp(-iL), \quad S^+ S = 1, \tag{A.1}$$

где L — эрмитов оператор, т. е. $L = L^+$.

Если функция $F(M)$ может быть разложена в ряд

$$F(M) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n M^n,$$

то имеет место операторное равенство

$$S^+ F(M) S = F(S^+ M S). \tag{A.2}$$

Из равенства (A.2) следует, что для определения вида преобразованной функции $S^+ F(M) S$ достаточно найти преобразование $S^+ M S$ самого оператора M.

Для вычисления преобразования $S^+ M S$ введем вспомогательный оператор

$$S(x) = \exp(-ixL), \tag{A.3}$$

где x — вещественная переменная, изменяющаяся в пределах от 0 до 1. Из определений (A.1) и (A.3) следует, что

$$S(0) = 1, \quad S(1) = S. \tag{A.4}$$

Дифференцируя обе части равенства

$$M_1(x) = S^+(x) M S(x)$$

по x, получим при учете определения (A.1) дифференциальное уравнение

$$\frac{dM_1(x)}{dx} = iS^+(x)[L, M] S(x).$$

Решая полученное уравнение при граничных условиях (А.4), находим

$$S^+MS = M + i\int_0^1 S^+(x)[L,\ M]S(x)\,dx. \qquad (А.5)$$

В частности, если выполняются равенства

$$[L,\ M] = \lambda, \quad [L,\ \lambda] = 0,$$

выражение (А.5) значительно упрощается:

$$S^+MS = M + i[L,\ M]. \qquad (А.6)$$

Б. Операторные тождества

Если коммутатор двух произвольных операторов F и M коммутирует с каждым из них, то имеет место очень важное тождество

$$\exp(\alpha F)\exp(\gamma M) \equiv \exp\{\gamma M + \alpha\gamma[F,\ M]\}\exp(\alpha F), \qquad (Б.1)$$

где α и γ — любые операторы, коммутирующие с F и M.

Для доказательства тождества (Б.1) продифференцируем по вещественной переменной x равенство

$$\Lambda(x) = \exp(\alpha F x)\,M\exp(-\alpha F x). \qquad (Б.2)$$

Интегрируя полученное уравнение

$$\frac{d\Lambda(x)}{dx} = \alpha\exp(\alpha F x)[F,\ M]\exp(-\alpha F x)$$

по x в пределах от 0 до 1 и учитывая равенство (Б.2), находим

$$\exp(\alpha F)\,M\exp(-\alpha F) = M + \alpha[F,\ M]. \qquad (Б.3)$$

Умножив обе части (Б.3) на γ, преобразуем его к виду

$$\exp(\alpha F)\,\gamma M = (\gamma M + \alpha\gamma[F,\ M])\exp(\alpha F). \qquad (Б.4)$$

Методом индукции далее получаем

$$\exp(\alpha L)(\gamma M)^n = (\gamma M + \alpha\gamma[F,\ M])^n\exp(\alpha F),$$

из которого следует искомое тождество (Б.1).

В частном случае, когда операторы F и M совпадают с бозевскими операторами рождения b_s^+ и уничтожения b_s частиц в состоянии s, удовлетворяющими перестановочным соотношениям

$$[b_s,\ b_{s_1}^+] = \delta_{ss_1}, \quad [b_s,\ b_{s_1}] = 0,$$

из тождества (Б.1) следует

$$\exp(\alpha b_s)\exp(\gamma b_{s_1}^+) = \begin{cases} \exp(\gamma b_{s_1}^+)\exp(\alpha b_s) & \text{при} \quad s \neq s_1, \\ \exp(\gamma b_s^+)\,e^{\alpha\gamma}\exp(\alpha b_s) & \text{при} \quad s = s_1. \end{cases} \qquad (Б.5)$$

Применим операторное тождество (Б.1) к произведению операторов $\exp(\alpha F+\beta M)\exp(-\alpha F)$. После простого преобразования получаем

$$\exp(\alpha F+\beta M)\exp(-\alpha F)\exp\left(\frac{1}{2}\alpha\beta[M, L]\right)=$$
$$=\exp(-\alpha F)\exp(\alpha L+\beta M)\exp(-\beta M)\exp\left(-\frac{1}{2}\alpha\beta[M, L]\right).$$

Из полученного тождества и (Б.1) следует, что оператор

$$\Lambda(\alpha, \beta)\equiv\exp(-\beta M)\exp(\alpha F+\beta M)\exp(-\alpha F)\exp\left(\frac{1}{2}\alpha\beta[M, L]\right) \quad (Б.6)$$

коммутирует с операторами F и M и не зависит от значений α и β. При $\alpha=\beta=0$ непосредственно из определения (Б.6) следует, что оператор Λ равен единице, а из независимости Λ от α и β следует, что равенство

$$\Lambda(\alpha, \beta)=1 \quad (Б.7)$$

выполняется тождественно. Полученное тождество (Б.7) можно преобразовать к виду

$$\exp(\alpha F+\beta M)\equiv\exp(\beta M)\exp(\alpha F)\exp\left(-\frac{1}{2}[F, M]\right). \quad (Б.8)$$

Это тождество было доказано Вейлем в 1928 г. и носит название *тождества Вейля.*

В частном случае, когда операторы F и M совпадают с операторами b_s^+ и b_s, тождество Вейля имеет вид

$$\exp(\alpha b_s^+ +\beta b_s)\equiv\exp(\beta b_s)\exp(\alpha b_s^+)\exp\left(-\frac{1}{2}\alpha\beta\right). \quad (Б.9)$$

С помощью (Б.1) оно преобразуется к виду

$$\exp(\alpha b_s^+ +\beta b_s)=\exp(ab_s^+)\exp(\beta b_s)\exp\left(\frac{1}{2}\alpha\beta\right). \quad (Б.10)$$

В. Вычисление средних значений функций от бозевских операторов в состояниях с определенным числом частиц

Волновая функция $|n_s\rangle$ системы, в которой имеется n_s квантов (бозонов) в состоянии s, выражается через бозевские операторы b_s^+ и функцию вакуумного состояния $|0\rangle$ с помощью равенства

$$|n_s\rangle=(n_s!)^{-1/2}(b_s^+)^{n_s}|0\rangle. \quad (В.1)$$

Функции $|n_s\rangle$ являются собственными функциями оператора энергии $H=\sum_s\hbar\Omega_s(b_s^+b_s+1/2)$, поэтому они образуют при $n_s=$

$=0, 1, \ldots$ полную ортонормированную систему функций. Матричные элементы операторов $(b_s^+)^{m_s}$ и $b_s^{m_s}$ на ортонормированной системе функций (В.1) определяются равенствами

$$\begin{aligned}\langle \nu_\lambda | (b_s^+)^{m_s} | n_s\rangle &= \sqrt{\frac{(n_s+m_s)!}{n_s!}}\,\delta_{s,\lambda}\delta_{\nu_s,\, n_s+m_s},\\ \langle \nu_\lambda | (b_s)^{m_s} | n_s\rangle &= \sqrt{\frac{n_s!}{(n_s-m_s)!}}\,\delta_{s,\lambda}\delta_{\nu_s,\, n_s-m_s}.\end{aligned} \tag{В.2}$$

Используя (В.2), находим средние значения в состоянии произведений операторов

$$\begin{aligned}\langle n_s | (b_s)^{m_s} (b_s^+)^{\nu_s} | n_s\rangle &= (n_s+m_s)!\,(n_s!)^{-1}\,\delta_{\nu_s,\, m_s},\\ \langle n_s | (b_s^+)^{m_s} (b_s)^{\nu_s} | n_s\rangle &= n_s!\,[(n_s+m_s)!]^{-1}\,\delta_{\nu_s,\, m_s}.\end{aligned} \tag{В.3}$$

Разложив экспоненциальные функции в ряды и используя (В.3), находим равенства

$$\begin{aligned}\langle n_s | e^{\alpha b_s} e^{\beta b_s^+} | n_s\rangle &= \sum_{m_s=0}^{\infty} \frac{(\alpha\beta)^{m_s}\,(n_s+m_s)!}{(m_s!)^2\,n_s!},\\ \langle n_s | e^{\beta b_s^+} e^{\alpha b_s} | n_s\rangle &= \sum_{m_s=0}^{\infty} \frac{(\alpha\beta)^{m_s}\,n_s!}{(m_s!)^2\,(n_s-m_s)!}.\end{aligned} \tag{В.4}$$

Г. Средние статистические от бозевских (фононных) операторов

Состояние фононов в кристалле, находящемся при температуре T, определяется матрицей плотности

$$\rho = \exp(-\beta H)/\mathrm{Sp}\,\{\exp(-\beta H)\}, \tag{Г.1}$$

где

$$H = \sum_s \epsilon_s (b_s^+ b_s + 1/2) \tag{Г.2}$$

— оператор энергии фононов. Индекс s нумерует их состояния;

$$\beta \equiv (kT)^{-1}, \qquad \epsilon_s = \hbar\Omega_s.$$

При этом среднее статистическое от любого оператора A, составленного из операторов фононов b_s^+ и b_s, определяется равенством

$$\langle A\rangle = \mathrm{Sp}\,(\rho A) \equiv \sum_{s,\, s_1} \rho_{ss_1} A_{s_1 s}. \tag{Г.3}$$

В представлении собственных функций $|n_s\rangle$ оператора (Г.2) матрица плотности (Г.1) диагональна и имеет элементы

$$\langle n_s | \rho | n_s\rangle = \left(1 - e^{-\beta\epsilon_s}\right) \exp(-\beta n_s \epsilon_s).$$

В этом представлении для фиксированного состояния s равенство (Г.3) имеет вид

$$\langle A_s\rangle = [1-\exp(-\beta\epsilon_s)]\sum_{n_s=0}^{\infty}\langle n_s|A_s|n_s\rangle\exp(-\beta n_s\epsilon_s). \qquad (Г.4)$$

Применим это равенство к частным случаям.

а) Пусть оператор A_s совпадает с оператором числа фононов в состоянии s, т. е. $A_s\equiv\hat{n}_s=b_s^+b_s$, тогда $\langle n_s|\hat{n}_s|n_s\rangle=n_s$ и из (Г.4) следуют равенства

$$\langle n_s\rangle=\langle b_s^+b_s\rangle=[e^{\beta\epsilon_s}-1]^{-1}, \qquad (Г.5)$$

$$\langle b_sb_s^+\rangle=1+\langle n_s\rangle=[1-e^{-\beta\epsilon_s}]^{-1}, \qquad (Г.6)$$

$$2\langle n_s\rangle+1=\operatorname{cth}\left(\frac{1}{2}\beta\epsilon_s\right).$$

б) Пусть $A_s=\exp(\alpha b_s)\exp(\gamma b_s^+)$. В этом случае, подставив значение (В.4) в (Г.4), находим

$$\langle e^{\alpha b_s}e^{\gamma b_s^+}\rangle=(1-e^{-\beta\epsilon_s})\sum_{m_sn_s}\frac{(\alpha\gamma)^{m_s}(n_s+m_s)!\,e^{-\beta n_s\epsilon_s}}{(m_s!)^2\,n_s!}. \qquad (Г.7)$$

Учитывая равенство

$$\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(n+m)!}{n!\,m!}e^{-xn}=\left[\sum_{n=0}^{\infty}e^{-xn}\right]^{m+1}=[1+e^{-x}]^{-m-1}$$

и равенство (Г.6), можно записать

$$[1-e^{-\beta\epsilon_s}]\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(n_s+m_s)!}{n_s!\,m_s!}e^{-\beta n_s\epsilon_s}=[1+\langle n_s\rangle]^{m_s}.$$

Подставив это значение в (Г.7), находим окончательное выражение

$$\langle e^{\alpha b_s}e^{\gamma b_s^+}\rangle=\sum_{m_s=0}^{\infty}\frac{(\alpha\gamma)^{m_s}}{m_s!}(1+\langle n_s\rangle)^{m_s}=\exp\{\alpha\gamma[1+\langle n_s\rangle]\} \qquad (Г.8)$$

или

$$\langle\exp(\alpha b_s)\exp(\gamma b_s)\rangle=\exp\{\alpha\gamma\langle b_sb_s^+\rangle\}. \qquad (Г.9)$$

Таким же образом можно доказать равенство

$$\langle\exp(\gamma b_s^+)\exp(\alpha b_s)\rangle=\exp\{\alpha\gamma\langle b_s^+b_s\rangle\}. \qquad (Г.10)$$

в) Пусть

$$A_s\equiv\exp[\alpha^*b_s^+-\alpha b_s]\exp[\gamma b_s-\gamma^*b_s^+]. \qquad (Г.11)$$

Используя тождество Вейля (Б.10), имеем

$$A_s=e^{-\alpha b_s}e^{\alpha^*b_s^+}e^{\gamma b_s}e^{-\gamma^*b_s^+}\exp\left\{\frac{1}{2}(|\alpha|^2+|\beta|^2)\right\}.$$

Переставляя с помощью (Б.1) второй и третий сомножители, преобразуем это выражение к виду

$$A_s = \exp\{(\gamma-\alpha)\,b_s\}\exp\{(\alpha^*-\gamma^*)\,b_s^+\}\exp\left\{\frac{1}{2}[|\alpha|^2+|\beta|^2-2\alpha^*\gamma]\right\}.$$

Далее, учитывая, что согласно равенству (Г.8)

$$\langle e^{(\gamma-\alpha)\,b_s} e^{(\alpha^*-\gamma^*)\,b_s^+}\rangle = \exp\{(\langle n_s\rangle+1)\,[\alpha\gamma^*+\gamma\alpha^*-|\alpha|^2-|\gamma|^2]\},$$

находим окончательное выражение

$$\langle\exp[\alpha^* b_s^+ - \alpha b_s]\exp[\gamma b_s - \gamma^* b_s^+]\rangle =$$
$$= \exp\left\{\alpha\gamma^*(\langle n_s\rangle+1)+\gamma\alpha^*\langle n_s\rangle-\left[\langle n_s\rangle+\frac{1}{2}\right](|\alpha|^2+|\gamma|^2)\right\}. \quad (Г.12)$$

Д. Уравнение для фурье-образа по временной переменной от гриновских функций

В системе, описываемой гамильтонианом H, запаздывающая гриновская функция двух операторов a и b определяется выражением

$$\langle\langle a;\ b\rangle\rangle_t \equiv -i\Theta(t)\,\mathrm{Sp}\,\langle\rho[a(t),\ b(0)]\rangle, \quad (Д.1)$$

где $\Theta(t)$ — ступенчатая функция; $\mathrm{Sp}\,\langle\rho F\rangle$ обозначает статистическое усреднение оператора F с помощью матрицы плотности (10.1). Операторы a и b заданы на том же пространстве функций, что и H,

$$a(t) = \exp(iHt/\hbar)\,a\exp(-iHt/\hbar).$$

Таким образом, изменение операторов с течением времени характеризуется уравнением

$$i\hbar\frac{da}{dt} = [a,\ H]. \quad (Д.2)$$

Фурье-образ $\langle\langle a;\ b\rangle\rangle_{\tilde\omega}$ по временной переменной от запаздывающей гриновской функции (Д.1) изображается интегралом

$$\langle\langle a;\ b\rangle\rangle_{\tilde\omega} = \frac{1}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\tilde\omega t}\,\langle\langle a;\ b\rangle\rangle_t\,dt, \qquad \tilde\omega = \omega + i\gamma. \quad (Д.3)$$

Подставив (Д.1) в (Д.3) и выполняя интегрирование по частям, при учете (Д.2) получаем уравнение

$$\hbar\tilde\omega\,\langle\langle a;\ b\rangle\rangle_{\tilde\omega} = \mathrm{Sp}\,\langle\rho[a,\ b]\rangle + \langle\langle[a,\ H];\ b\rangle\rangle_{\tilde\omega}. \quad (Д.4)$$

Применяя это уравнение к фурье-образу $\langle\langle[a,\ H];\ b\rangle\rangle_{\tilde\omega}$, находим новое уравнение

$$\hbar\tilde\omega\,\langle\langle[a,\ H];\ b\rangle\rangle_{\tilde\omega} = \mathrm{Sp}\,\langle\rho[[a,\ H],\ b]\rangle + \langle\langle[[a,\ H],\ H];\ b\rangle\rangle_{\tilde\omega}.$$

Продолжая этот процесс, получим систему последовательных уравнений для все более сложных гриновских функций. При приближенном решении такой системы уравнений (путем обрыва на некотором этапе) можно найти приближенное значение $\langle\langle a, b\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}$, не прибегая к вычислению самой запаздывающей гриновской функции.

Если в выражении (Д.1) усреднение производится по основному состоянию, т. е. если

$$\langle\langle a;\ b\rangle\rangle_t \equiv -i\Theta(t)\,\langle 0\,|\,[a(t),\ b(0)]\,|\,0\rangle, \tag{Д.5}$$

то уравнение (Д.4) принимает вид

$$\hbar\tilde{\omega}\,\langle\langle a;\ b\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = \langle 0\,|\,[a,\ b]\,|\,0\rangle + \langle\langle [a,\ H];\ b\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}. \tag{Д.6}$$

Е. Уравнение Дайсона

Отыскание собственных значений и собственных функций гамильтониана

$$H = H_0 + V, \tag{Е.1}$$

если известны функции и собственные значения H_0, удобно производить с помощью функций Грина, заданных в энергетическом представлении.

Гриновская функция $G(\tilde{E})$ оператора (Е.1) определяется как решение уравнения

$$(\tilde{E} - H)\,G(\tilde{E}) = 1, \qquad \tilde{E} = E + i\eta, \qquad \eta \to +0. \tag{Е.2}$$

Формальное решение (Е.2) можно записать в виде

$$G(\tilde{E}) = (\tilde{E} - H)^{-1}. \tag{Е.3}$$

Из (Е.3) следует, что собственные значения оператора H являются полюсами функции Грина.

Функция Грина (Е.3) удовлетворяет уравнению Дайсона

$$G(\tilde{E}) = G^{(0)}(\tilde{E}) + G^{(0)}(\tilde{E})\,VG(\tilde{E}), \tag{Е.4}$$

где

$$G^{(0)}(\tilde{E}) = (\tilde{E} - H_0)^{-1}. \tag{Е.5}$$

— функция Грина оператора H_0.

Уравнение Дайсона (Е.4) непосредственно следует из операторного тождества

$$(\tilde{E} - H)^{-1} \equiv (\tilde{E} - H_0)^{-1} + (\tilde{E} - H_0)^{-1}\,V\,(\tilde{E} - H)^{-1}. \tag{Е.6}$$

В справедливости этого тождества легко убедиться, умножая обе части (Е.6) справа на оператор $(\tilde{E} - H)$.

Операторное уравнение (Е.4) можно записать в матричном виде, если использовать систему ортонормированных функций, заданных в пространстве, в котором определены H_0 и V. Лучше всего использовать ортонормированную систему функций оператора H_0.

Если выполняются равенства

$$(H_0 - \epsilon_\lambda)\,|\,\lambda\rangle = 0, \qquad \langle\lambda\,|\,\lambda'\rangle = \delta_{\lambda\lambda'}, \tag{Е.7}$$

то функция Грина оператора H_0 согласно (Е.5) и (Е.7) имеет вид

$$G^{(0)}_{\lambda\lambda'}(\tilde{E}) = \delta_{\lambda\lambda'}[\tilde{E} - \epsilon_\lambda]^{-1}. \tag{Е.8}$$

Уравнение Дайсона (Е.4) преобразуется в систему уравнений

$$G_{\lambda\lambda'}(\tilde{E}) = \frac{\delta_{\lambda\lambda'}}{\tilde{E} - \epsilon_\lambda} + \sum_{\lambda''} \frac{V_{\lambda\lambda''} G_{\lambda''\lambda'}}{E - \epsilon_{\lambda''}}. \tag{Е.9}$$

В теории твердого тела собственные функции невозмущенного гамильтониана H_0 задаются в матричной форме

$$\sum_m \{\epsilon_\lambda \delta_{nm} - H^{(0)}_{nm}\}\,\varphi_\lambda(m) = 0,$$

где n, m — векторы решетки. Функции $\varphi_\lambda(m)$ удовлетворяют условиям

$$\sum_\lambda \varphi^*_\lambda(n)\,\varphi_\lambda(m) = \delta_{nm}, \qquad \sum_n \varphi^*_\lambda(n)\,\varphi_{\lambda'}(n) = \delta_{\lambda\lambda'}.$$

В этом случае уравнение Дайсона (Е.9) записывается в виде

$$G_{nm}(\tilde{E}) = G^{(0)}_{nm}(\tilde{E}) + \sum_{p,\,l} G^{(0)}_{np}(\tilde{E})\,V_{pl}G_{lm}(\tilde{E}), \tag{Е.10}$$

где

$$G^{(0)}_{nm}(\tilde{E}) = (\tilde{E} - H_0)^{-1}_{nm} = \sum_\lambda \frac{\varphi_\lambda(n)\,\varphi^*_\lambda(m)}{E - \epsilon_\lambda}. \tag{Е.11}$$

В однородном кристалле имеется трансляционная симметрия: $H_{nm} = H_{n-m}$. Тогда при исследовании одночастичных состояний, определяемых волновыми функциями

$$\varphi_\lambda(n) \equiv \varphi_k(n) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikn} \tag{Е.12}$$

и энергиями ϵ_k, функция Грина свободного движения есть

$$G^{(0)}_{nm}(\tilde{E}) = \frac{1}{N}\sum_k \frac{\exp[ik(n-m)]}{E - \epsilon_k}. \tag{Е.13}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. И. Китайгородский*, Рентгеноструктурный анализ, Гостехиздат, 1950.
2. *Г. Я. Любарский*, Теория групп и ее применения в физике, Гостехиздат, 1957.
3. *Е. Вигнер*, Теория групп и ее применения, ИЛ, 1961.
4. *C. Herring*, Effect of time-reversal symmetry on energy bands of crystals, Phys. Rev. **52**, 361 (1937).
5. *А. С. Давыдов*, Квантовая механика, «Наука», 1973.
6. *R. E. Peierls*, Zur kinetischen Theory der Warmeleitung in Kristallen, Ann. Phys. (5) **3**, 1055 (1929).
7. *R. Berman, F. Simon, J. Wilks*, Termal conductivity of dielectric crystals: The «Umklapp process», Nature **168**, 277 (1951).
8. *Kun Huang*, On the interaction between the radiatio field and ionic crystals, Proc. Roy. Soc. **A208**, 352 (1951).
9. *J. J. Hopfield*, Theory of the contribution of excitons to the complex dielectric constant of crystals, Phys. Rev. **112**, 1555 (1958).
10. *C. H. Henry, J. J. Hopfield*, Raman scattering by polaritons, Phys. Rev. Letts **15**, 964 (1965).
11. *S. P. Porto, B. Tell. T. Damen*, Near-forward Raman scattering by polaritons, Phys. Rev. Letts **16**, 450 (1966).
12. *J. F. Scott, L. E. Cheesman, S. P. Porto*, Polariton spectrum of α-Quartz, Phys. Rev. **162**, 834 (1967).
13. *Б. Н. Маврин, Т. Е. Абрамович, Х. Е. Стерин*, О поперечных поляритонах в кристалле $LiNbO_3$, ФТТ **14**, 1810 (1972).
14. *Б. Н. Маврин, Т. Е. Абрамович, Х. Е. Стерин*, О верхней ветви обыкновенных поляритонов в кристалле $LiNbO_3$, ФТТ **14**, 3054 (1972).
15. *Б. Н. Маврин, Х. Е. Стерин*, Поляритоны в двуосном кристалле $Ba_2NaNb_5O_{15}$, ФТТ **14**, 2774 (1972).
16. *H. J. Benson, D. L. Mills*, Theory of light scattering from polaritons in the presence of lattice damping, Phys. Rev. **B1**, 4835 (1970).
17. *R. Claus*, Polaritons in $LiJO_3$, Z. Naturforsch. **25a**, 306 (1970).
18. *H. F. Ruthoff, R. H. Pautell, B. C. Huth, M. A. Chacon*, Nearforward Raman scattering in $LiNbO_3$, J. Appl. Phys. **39**, 2144 (1968).
19. *E. Burstein, S. Ushioda, A. Pinzuk*, Raman scattering by polaritons, Solid State Comm. **6**, 407 (1968).
20. *В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург*, К теории комбинационного рассеяния света с образованием поляритонов, ЖЭТФ **61**, 1243 (1971).
21. *В. В. Обуховский, В. Л. Стрижевский*, Параметрическая люминесценция в кристаллах с возбуждением поляритонов, ЖЭТФ **57**, 520 (1969).
22. *В. В. Обуховский, В. Л. Стрижевский*, Комбинационное рассеяние света на поляритонах, УФЖ **14**, 1461 (1969).
23. *V. V. Obukhowskii, H. Ponath, V. L. Strizhevskii*, Spontaneous Raman scattering by polaritons, Phys. stat. sol. **41**, 837, 847 (1970).
24. *В. Л. Стрижевский, В. В. Обуховский, Г. Э. Понат*, Теория вынужденного комбинационного рассеяния света на поляритонах, ЖЭТФ **61**, 537 (1971).

25. *В. Л. Стрижевский*, Теория вынужденного комбинационного рассеяния света на поляритонах в кубических и одноосных кристаллах, ЖЭТФ **62**, 1446 (1972).
26. *H. Ponath, V. L. Strizhevskii, Ju. N. Jashkir*, The influence of polariton motion on the polariton Raman scattering spectra, Phys. stat. sol. (b) **69**, 673 (1975).
27. *В. Н. Емельянов, Ю. А Климонтович*, К теории параметрического рассеяния света на поляритонах, ЖЭТФ **62**, 778 (1972).
28. *V. L. Strizhevskii, V. V. Obukhovskii*, Fluctuation-dissipation theory of polariton Raman scattering in the vicinity of phonon resonance, Phys. stat. sol. (b) **53**, 603 (1972).
29. *L. S. Kothari, K. S. Singwi*, Interaction of thermal neutrons with solds, Solid State Phys. **8**, 109 (1959).
30. *I. Waller, P. O. Froman*, On neutron diffraction phenomena according to the kinematical theory, Arkiv. Physik **4**, 183 (1952).
31. *А. Ахиезер, И. Померанчук*, Некоторые вопросы теории ядра, Гостехиздат, 1950.
32. *А. С. Давыдов*, Теория молекулярных экситонов, «Наука», 1968.
33. *G. Placzek, L. van Hove*, Crystal dinamics and inelastic scattering of neutrons, Phys. Rev. **93**, 1207 (1954).
34. *A. T. Stewart, B. N. Brokhouse*, Vibration spectra of vanadian and Mn—Co alloy by neutron spectrometry, Revs. Mod. Phys. **30**, 236 (1958).
35. *B. N. Brockhouse, A. T. Stewart*, Normal modes of aluminum by neutron spectroscopy, Revs. Mod. Phys. **30**, 236 (1958).
36. *D. Bohm, D. Pines*, Collective description of electron interaction, Phys. Rev. **82**, 625 (1951); **85**, 338 (1952).
37. *D. Pines*, Electrons and Plasmons, Nuovo Cimento, Suppl. **7**, № 2, 329 (1952).
38. *Д Пайнес*, Элементарные возбуждения в твердых телах, «Мир», 1965.
39. *В. Л. Бонч-Бруевич, С. В. Тябликов*, Метод функций Грина в статистической физике и механике, Физматгиз, 1961.
40. *Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц*, Электродинамика сплошных сред, Гостехиздат, 1957.
41. *J. Hubbard*, The dielectric theory of electronic interactions in solids, Proc. Phys. Soc. **A68**, 976 (1955).
42. *А. И. Ахиезер, В. Г. Барьяхтар, С. В. Пелетминский*, Спиновые волны, «Наука», 1967.
43. *А. И. Ахиезер*, Спиновые волны в ферромагнетиках и антиферромагнетиках, УФН **71**, 533 (1960); **72**, 3 (1960).
44. *J. Van Kronendonk, J. H. Van Vleck*, Spin waves, Revs. Mod. Phys. **30**, 1 (1958).
45. *Н. Н Боголюбов, С. В. Тябликов*, Приближенный метод нахождения низших энергетических уровней электронов в металлах, ЖЭТФ **19**, 256 (1949).
46. *С. В. Тябликов*, Методы квантовой теории магнетизма, «Наука», 1965.
47. *В. П. Силин*, Колебания ферми-жидкости, находящейся в магнитном поле, ЖЭТФ **33**, 1227 (1957).
48. *В. П. Силин*, Колебания вырожденной электронной жидкости, ЖЭТФ **35**, 1243 (1958).
49. *P. M. Platzman, P. A. Wolf*, Spin-wave excitation in nonferromagnetic metals, Phys. Rev. Letts **18**, 280 (1967).
50. *S. Shultz, G. Danifer*, Observation of spin waves in sodium and potassium, Phys. Rev. Letts **18**, 283 (1967).
51. *С. И. Пекар*, Исследования по электронной теории кристаллов, Гостехиздат, 1951.
52. *Э. И. Рашба, В. И. Шека*, Симметрия энергетических зон в кристаллах типа вюрцита. Физика твердого тела. Сб. ст. II, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 162.

53. *J. J. Hopfield*, Exciton states and band structure in CdS and CdSe, J. Appl. Phys. (Suppl.) **32**, 2277 (1961).
54. *М. С. Бродин, А. В. Крицкий, М. И. Страшникова*, Тонкая структура экситонных полос и петля экстремумов зон кристаллов CdS и CdSe, Письма в ЖЭТФ **10**, 217 (1959).
55. *И. М. Лифшиц М. И. Каганов* и др., Электронная теория металлов, «Наука», 1971.
56. *У. Харрисон*, Псевдопотенциал в теории металлов, «Мир», 1968.
57. *Ч. А. Уэрт, Р. М. Томсон*, Физика твердого тела, «Мир», 1969.
58. *В. Шокли*, Теория электронных полупроводников, ИЛ, 1953.
59. *L. Landau*, Diamagnetismus der Metalle, Zs. Phys. **64**, 629 (1930).
60. *M. H. Johnson, B. A. Lippmann*, Motion in constant magnetic field, Phys. Rev. **76**, 828 (1949).
61. *Я. Г. Дорфман*, Парамагнитный и диамагнитный резонанс электронов проводимости, ДАН СССР **81**, 756 (1951)
62. *R. B. Dingle*, Some magnetic properties of metals. III, Diamagnetic resonance, Proc. Roy. Soc. **A212**, 38 (1952).
63. *Э. А. Канер* и др., Теория циклотронного резонанса в металлах, ЖЭТФ **30**, 811 (1956).
64. *Э. А. Канер*, Циклотронный резонанс в пленках, ДАН СССР **119**, 471 (1958).
65. *М. С. Хайкин*, Прямое измерение импульса электронов проводимости металла, ЖЭТФ **41**, 1773 (1961).
66. *И. М. Лифшиц*, Квантовый циклотронный резонанс в металлах, ЖЭТФ **40**, 1235 (1961).
67. *Г. Е. Зильберман*, Электрон в периодическом электрическом и однородном магнитных полях, ЖЭТФ **32**, 296 (1957); **33**, 387 (1957).
68. *J. H. Condon*, Nonlinear de Haas — van-Alphen effect and magnetic domains in Berylium, Phys. Rev. **145**, 526 (1965).
69. *И. А. Привороцкий*, Теория доменной стенки в металлах в условиях эффекта де Гааза — ван-Альвена, Письма в ЖЭТФ **5**, 280 (1967).
70. *И. М. Лифшиц, А. М. Косевич*, К теории магнитной восприимчивости металлов при низких температурах, ЖЭТФ **29**, 730 (1955).
71. *R. B. Dingle*, Some magnetic properties of metals, Proc. Roy. Soc. **A211**, 517 (1952).
72. *И. М. Лифшиц, А. В. Погорелов*, Об определении поверхности Ферми и скоростей электрона в металлах по осцилляциям магнитной восприимчивости, ДАН СССР **96**, 1143 (1954).
73. *И. М. Лифшиц, М. И. Каганов*, Некоторые вопросы электронной теории металлов, УФН **69**, 419 (1959).
74. *E. M. Gunnersen*, The de Haas — van-Alphen effect in Aluminium, Phil. Trans, Roy. Soc. **A249**, 299 (1957).
75. *И. М. Дмитриенко, Б. Е. Веркин, Б. Г. Лазарев*, Магнитные свойства металлов при низких температурах. ЖЭТФ **35**, 328 (1958).
76. *А. М. Косевич*, Эффект де Гааза — ван-Альвена в импульсных магнитных полях, ЖЭТФ **35**, 738 (1958).
77. *M. H. Cohen, L. M. Falicov*, Magnetic breakdown in crystals, Phys. Rev. Letts **7**, 231 (1961).
78. *E. I. Blount*, Bloch electrons in magnetic field, Phys. Rev. **126**, 1636 (1962).
79. *А. А. Слуцкий*, Динамика электронов проводимости в условиях магнитного пробоя, ЖЭТФ **53**, 767 (1967).
80. *J. R. Reitz*, Magnetic breakdown in metals, J. Phys. Chem. Solids **25**, 53 (1964).
81. *M. G. Priesley, L. M. Falicov, G. Weisz*, Experimental and theoretical study of magnetic breakdown in Magnesium, Phys. Rev. **131**, 617 (1963).
82. *Б. И. Давыдов, И. Я. Померанчук*, О влиянии магнитного поля на электропроводимость монокристаллов висмута при низких температурах, ЖЭТФ **9**, 1294 (1939).

83. *Н. Б. Брандт, Е. А. Свистова, Р. Г. Валеев,* Наблюдение перехода полупроводник — металл в магнитном поле, Письма в ЖЭТФ **6**, 724 (1967).
84. *Н. Б. Брандт, Е. А. Свистова, Ю. Г. Каширский, Л. В. Ленько,* Аномалии продольного сопротивления полупроводниковых сплавов Bi—Sb в магнитном поле до 500 *кэ* при гелиевых температурах, Письма в ЖЭТФ **7**, 441 (1968).
85. *Н. Б. Брандт* и др., Превращение металла в диэлектрик и особенности электронных характеристик металлов в сильных магнитных полях, ЖЭТФ **48**, 1206 (1965).
86. *Н. Б. Брандт, Е. А. Свистова, Т. В. Горская,* Электрическое сопротивление сурьмы в магнитном поле до 420 *кэ* при температуре жидкого гелия, ЖЭТФ **53**, 1274 (1967).
87. *О. В. Константинов, В. И. Перель,* О возможности прохождения эклектромагнитных волн через металл в сильном магнитном поле, ЖЭТФ **38**, 161 (1960).
88. *R. Bowers, C. Legendy, F. Rose,* Oscilatory galvanomagnetic effect in metallic Sodium, Phys. Rev. Letts **7**, 339 (1961).
89. *В. Г. Скобов, Э. А. Канер,* Теория связанных электромагнитных и звуковых волн в металлах в магнитном поле, ЖЭТФ **46**, 273 (1964).
90. *Э. А. Канер, В. Г. Скобов,* Теория резонансного возбуждения слабозатухающих электромагнитных волн в металлах, ЖЭТФ **45**, 610 (1963).
91. *G. A. Williams,* Alphen wave propagation in solid state plasmas, Phys. Rev. **A139**, 771 (1965),
92. *W. M. Walsh, P. M. Platzman,* Excitation of plasma waves near cyclotron resonance in Potassium, Phys. Rev. Letts **15**, 784 (1965).
93. *Э. А. Канер, В. Г. Скобов,* Электромагнитные возбуждения металла вблизи циклотронного резонанса, ФТТ **6**, 1104 (1964).
94. *М. Фишер, В. В. Лаврова, В. А. Юдин, О. В. Константинов, В. Г. Скобов,* Допплероны в кадмии, ЖЭТФ **60**, 769 (1971).
95. *A. B. Pippard,* The dynamic of conduction electrons, N. Y., 1965.
96. *А. Г. Самойлович, И. Я. Корнблит, И. В. Даховский, В. Д. Искра,* Решение кинетического уравнения при анизотропном рассеянии электронов, ФТТ **3**, 2939 (1961).
97. *А. Г. Самойлович, И. Я. Корнблит, И. В. Даховский,* Анизотропное рассеяние электронов на ионизированных примесях, ДАН СССР **139**, 355 (1961).
98. *П. И. Баранский, В. М. Бабич, И. В. Даховский,* Магнитосопротивление *n*-Ge в области промежуточных магнитных полей, УФЖ **14**, 343 (1969).
99. *P. I. Baranskii, I. S. Burda, I. V. Dakhovskii, V. V. Kolomoetz,* Piezoresistance and magnetopiezoresistance of *n*-Ge in the [110] direction, Phys. stat. sol. (b) **46**, 791 (1971).
100. *П. И. Баранский, И. С. Бурда, И. В. Даховский, В. В. Коломоец,* Магнетопьезосопротивление *n*-Ge в направлении [111], ФТП **5**, 1614 (1971).
101. *V. M. Babich, P. I. Baranskii, S. L. Korolyk, A. G. Samoilovich, T. N. Chelova,* Transverce magnetoresistance of *n*-type Ge in quantizing magnestic fields, Phys. stat. sol. (b) **55**, 457 (1973).
102. *P. I. Baranskii, S. L. Korolyk, A. G. Samoylovich, V. D. Yagolnik,* Longitudional magnetoresistance of *n*-type Germanium in the quantum limit, Phys. stat. sol. (b) **60**, 203 (1973).
103. *И. М. Лифшиц, В. Г. Песчанский,* Гальваномагнитные характеристики металлов с открытыми поверхностями Ферми, ЖЭТФ **35**, 1251 (1958).
104. *H. Bommel,* Ultrasonic attennation in superconducting and normalconducting tin at low temperatures, Phys. Rev. **100**, 578 (1955).
105. *R. Morse, H. Bohm, J. Gavenda,* Electron resonances with ultrasonic waves in copper, Phys. Rev. **109**, 1394 (1958).
106. *A. B. Pippard,* A proposal determining the Fermi surface by magnetoacoustic resonance, Phil. Mag. **2**, 1147 (1957).

107. *В. Л. Гуревич*, Поглощение ультразвука в металле в магнитном поле, ЖЭТФ **37**, 71, 1680 (1959).
108. *Э. А. Канер*, Теория акустического циклотронного резонанса в металлах, ЖЭТФ **43**, 216 (1962).
109. *B. Roberts*, Ultrasonic cyclotron resonance in gallium, Phys. Rev. Letts **6**, 453 (1961).
110. *Э. А. Канер, В. Г. Песчанский, И. А. Приворецкий*, К теории магнитоакустического резонанса в металлах, ЖЭТФ **40**, 214 (1961).
111. *А. А. Галкин, Э. А. Канер, А. П Королюк*, О новом типе осцилляций коэффициента поглощения ультразвука в металлах в магнитном поле, ДАН СССР **134**, 74 (1960).
112. *В. Л. Гуревич, В. Г. Скобов, Ю. А. Фирсов*, Гигантские квантовые осцияляции поглощения звука металлами в магнитном поле, ЖЭТФ **40**, 786 (1961).
113. *Y. Shapira, B. Lax*, Line shape and amplitude of giant quantum oscillations in ultrasonic absorption, Phys. Rev. **138**, A1191 (1965).
114. *В. Л. Гуревич, Ю. М. Галперин, С. В. Ганцевич*, Гиганские осцилляции поглощения звука металлами в случае открытых траекторий, ЖЭТФ **56**, 1728 (1969).
115. *J. Bardeen, W. Shockly*, Deformation potential and mobilities in non-polar crystals, Phys. Rev. **80**, 72 (1950).
116. *Л. Ландау, Е. Лифшиц*, Механика сплошных сред, Гостехиздат, 1954.
117. *С. В. Тябликов*, Энергетический спектр электронов в ионных кристаллах, ДАН УССР № 4, 239 (1951).
118. *A. Radkowsky*, Temperature dependance of electron energy levels in solids, Phys. Rev. **73**, 749 (1948).
119. *М. Ф. Дейген, С. И. Пекар*, О состояниях электрона проводимости в идеальном гомеополярном кристалле, ЖЭТФ **21**, 803 (1951).
120. *Y. Toyozawa*, Self-trapping of an electron by the acoustical mode of lattice vibration, Progr. Theor. Phys. **26**, 29 (1961).
121. *М. Ф. Дейген*, Теория локальных состояний в изотропном гомеополярном кристалле, ЖЭТФ **31**, 504 (1956).
122. *L. Landau*, Über die Bewegung der Electroneh in Kristallgitter, Phys. Z. Sowjetunion **3**, 664 (1933).
123. *С. И. Пекар*, Исследования по электронной теории кристаллов, Гостехиздат, 1951.
124. *С. В. Тябликов*, К теории поляронов, ЖЭТФ **22**, 513 (1952).
125. *С. В. Тябликов*, Об энергетическом спектре электрона в полярном кристалле, ЖЭТФ **23**, 381 (1954).
126. *H. Frohlich, H. Pelzer, S. Zienau*, Properties of slow electrons in polar materials, Phil. Mag. **41**, 221 (1950).
127. *H. Frohlich*, Electrons in lattice fields. Advance in Phys. **3**, 325 (1954).
128. *J. Markham, F. Seitz*, The bindung energy for self-trapped electron in NaCl, Phys. Rev. **74**, 1014 (1948).
129. *Л. Д. Ландау, С. И. Пакар*, Эффективная масса полярона, ЖЭТФ **18**, 419 (1948).
130. *Н. Н. Боголюбов*, Об одной новой форме адиабатической теории возмущений в задаче о взаимодействии частицы с квантовым полем, УМЖ **2**, 3 (1950).
131. *Y. Toyozawa*, Exciton lattice interaction. Fluctuaction, relaxation and defects formation. Technical Report ISSP, Japan. Ser. a, № 648 (1974).
132. *A. Sumi Y. Toyozawa*, Discontinuity in the polaron ground state, J. Phys. Soc. Japan **35**, 137 (1973).
133. *T. D. Lee, F. E. Low, D. Pines*, The motion of slow electrons in polar crystals, Phys. Rev. **90**, 297 (1953).
134. *M. Born, J. Oppenheimer*, Zur Quantentheory der Molekeln, Ann. Phys. **84**, 457 (1927).

135. *С. В. Тябликов*, Адиабатическая теория возмущений в задаче о взаимодействии частиц с квантованным полем, ЖЭТФ **21**, 377 (1951).
136. *T. D. Lee, D. Pines*, The motion of slow electron in polar crystals, Phys. Rev. **88**, 960 (1952).
137. *А. С. Давыдов, Г. М. Пестряков*, Экситон-фононное взаимодействие в молекулярных кристаллах. Сб. «Проблемы теоретической физики», «Наука», 1972, стр. 417.
138. *A. S Davydov, G. M. Pestrjakov*, On the canonical transformation in the theory of exciton-phonon interaction, Phys. stat. sol. (b) **49**, 505 (1972).
139. *H. Frolich*, Interaction of electrons with lattice vibration, Proc. Roy. Soc. **A215**, 291 (1952).
140. *A. Suna*, Green' s function approach to exciton-phonon interaction, Phys. Rev. **135**, A111 (1964).
141. *А. С. Давыдов, Б. М. Ницович*, Экситон-фононное взаимодействие в одномерных молекулярных кристаллах, ФТТ **9**, 2230 (1967).
142. *S. Fischer, S. A. Rice*, Frenkel excitous in a vibrating molecular crystal, J. Chem. Phys. **52**, 2089 (1970).
143. *M. K. Grover, R. Silbey*, Exciton-phonon interaction in molecular crystals, J. Chem. Phys. **52**, 2099 (1970).
144. *H. Frolich*, Theory of the superconducting state I. The Groud state at the absolute zero of temperature, Phys. Rev. **79**, 845 (1950).
145. *L. N. Cooper*, Bound electon pairs in in degenerate Fermy gas, Phys. Rev. **104**, 1189 (1956).
146. *J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer*, Microscopic theory of superconductivity, Phys. Rev. **106**, 162 (1957).
147. *J. Bardeen, L. N, Cooper, J. R. Schrieffer*, Theory of superconductivity, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
148. *Н. Н. Боголюбов*, О новом методе теории сверхпроводимости, ЖЭТФ **34**, 58 (1958).
149. *N. N. Bogoljubov*, On the method in the theory of superconductivity, Nuovo Cimento **7**, 794 (1958).
150. *F. London*, Macroscopic theory of superconductivity. Superfluids, Vol. 1, N. Y., 1950.
151. *J. File, R. G. Mills*, Observaton of persistent current in superconduction solenoid, Phys. Rev. Letts **10**, 93 (1963).
152. *W. Meissner, R. Ochsenfeld*, Ein neuer effect bei Eintritt der Supraleitfähikeit, Naturwiss. **21**, 787 (1933).
153. *C. J. Gorter, H. G. Casimir*, Zur Thermodynamik des supraleitenden Zustandes, Z. Tech. Phys. **15**, 539 (1934).
154. *В. Л. Гинзбург, Л. Д. Ландау*, К теории сверхпроводимости, ЖЭТФ **20**, 1064 (1950).
155. *M. A. Woolf, F. Reif*, Superconductor containing paramagnetic impurities, Phys. Rev. Letts **9**, 315 (1962).
156. *F. Reif, M. A. Woolf*, Effect of magnetic impurities on the density of states of superconductors, Phys. Rev. **A137**, 557 (1965).
157. *J. C. Phillips*, Exciton induced images of phonon spectra in reflectance edges, Phys. Rev. Letts **10**, 96 (1963).
158. *А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков*, К теории сверхпроводящих сплавов с парамагнитными примесями, ЖЭТФ **39**, 1781 (1960).
159. *E. Maxwell*, Isotopic effect in the superconductivity of Mercury, Phys. Rev. **78**, 477 (1950).
160. *C. A. Reynolds, B. Serin, W. H. Wright, L. B. Nesbitt*, Superconductivita of isotopes of Mercury, Phys. Rev. **78**, 487 (1950).
161. *П. Де Жэн*, Сверхпроводимость металлов и сплавов, «Мир», 1970.
162. *Дж. Шриффер*, Теория сверхпроводимости, «Наука», 1970.
163. *Дж. Бардин, Дж. Шриффер*, Новое в изучении сверхпроводимости, «Наука», 1962.

164. *Л. Минтон,* Сверхпроводимость, «Мир», 1964.
165. *Н. Н. Боголюбов, В. В. Толмачев, Д. В. Ширков,* Новый метод в теории сверхпроводимости, Изд-во АН СССР, 1958.
166. *Н. Н. Боголюбов, Д. Н. Зубарев, Ю. А. Церковников,* Асимтотически точное решение для модельного гамильтониана теории сверхпроводимости, ЖЭТФ **39**, 120 (1960).
167. *J. J. Hopfield, D. G. Thomas,* On some observable properties of longitudinal excitons, Phys. Chem. Sol. **12**, 270 (1960).
168. *J. J. Hopfield, D. G. Thomas,* Fine structure and magneticoptic effect in exciton spectrum of Cadmium Sulfide, Phys. Rev. **122**, 35 (1960).
169. *H. Fhrenreich,* Bund structure and electron transport of GaAs, Phys. Rev. **120**, 1951 (1960).
170. *R. Kubo,* Statistical-mechanical theory irreversible processes, J. Phys. Soc. Japan **12**, 570 (1957).
171. *J. C. Phillips,* J. Optical absorption in Germanium, J. Phys. Chem. Solids **12**, 208 (1960).
172. *L. Van Hove,* Occurence of singularities in the elastic frecuency distibution of a crystal, Phys. Rev. **89**, 1189 (1953).
173. *W. P. Dumke,* Indirect transitions at the center of the Brillouin zone with application to InSb and a possible new effect, Phys. Rev. **108**, 1419 (1957).
174. *H. Hall, J. Bardeen, F. J. Blatt,* Infrared absorption spectrum of Germanium, Phys. Rev. **95**, 559 (1954).
175. *G. G. Macferlane, V. Roberts,* Infrared absorption of Germanium near the lattice edge, Phys. Rev. **97**, 1714 (1955).
176. *V. Toyozawa,* Theory of line-shapes of the exciton absorption bands, Progr. Theor. Phys. **20**, 53 (1958).
177. *Y. Toyozawa,* Further contribution to the theory of the lineshape of the exciton absorption band, Progr. Theor. Phys. **27**, 89 (1962).
178. *А. С. Давыдов, Э. И. Рашба,* Поглощение света в молекулярных кристаллах при слабом взаимодействии экситонов с фононами, УФЖ **2**, 226 (1957).
179. *W. Biem,* Über die Temperaturabhangigkeit der Lichtabsorption durch excitonen, Zs. Phys. **164**, 199 (1961).
180. *J. F. Pankove, P. Aigrain,* Optical absorption of Arsenicdoped degenerate, Germanium, Phys. Rev. **126**, 956 (1962).
181. *С. М. Рывкин,* Эффект модуляции поглощения фотонов с дефицитом энергии за счет разогревания носителей тока, ФТТ **7**, 1278 (1965).
182. *С. М. Рывкин, А. А. Гринберг, Н. И. Крамер,* Непрямые оптические переходы в полупроводниках при взаимодействии с носителями тока ФТТ **7**, 2195 (1965).
183. *Г. К. Власов,* Влияние неупругого взаимодействия носителей на поглощение света в полупроводниках, ФТТ **14**, 2083 (1972).
184. *Г. К. Власов, В. С. Машкевич,* Теория неупругих магнетооптических переходов с участием свободных носителей, ФТП **3**, 1478 (1969).
185. S. Zwerdling, B. Lax, Oscillatory magnetoabsorption of the direct transition in Germanium, Phys. Rev. **106**, 51 (1957).
186. *E. Burstein, G. S. Picus,* Interband magneto-optic effects in semiconductors, Phys. Rev. **105**, 1123 (1957).
187. *Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя, П. П. Павинский,* Диамагнитные уровни экситона и циклотронный резонанс, ЖТФ **27**, 2177 (1957).
188. *Д. С. Буляница, П. П. Павинский,* О сплошном спектре поглощения света в кристалле в магнитном поле, Вестн. ЛГУ, сер. физ. и хим. № 22, вып. 4, 75 (1958).
189. *Д. С. Буляница,* Влияние кулоновского взаимодействия электрона и дырки на форму края полосы собственного поглощения, Вестн. ЛГУ, сер. физ. и хим. № 4, вып. 1, 5 (1960).
190. *R. T. Elliott, R. Loudon,* Theory of the absorption edge in semiconductors in high magnetic field, J. Phys. Chem. Solids **15**, 196 (1950).

191. *А. Г. Жилич, Б. С. Монозон,* Поведение водородоподобной системы в сильном магнитном поле, Вестн. ЛГУ, сер. физ. и хим. № 16. вып. 3, 26 (1965).
192. *G. H. Wannier,* The structure of electronic excitation levels in insulating crystals, Phys. Rev. **52**, 191 (1937).
193. *N. F. Mott,* Conduction in polar crystals. II, Trans. Farad. Soc. **34**, 500 (1938).
194. *G. Dresselhaus,* Effective mass approximation for excitons, J. Phys. Chem. Solids **1**, 14 (1956).
195. *R. J. Elliott,* Intensity of optical absorption by excitons, Phys. Rev. **108**, 1384 (1957).
196. *J. Barriol, S. Nikitine, M. Sieskind,* Calcul des niveaux de energie de liaison d un exciton, Compt. Rend. **242**, 790 (1956).
197. *H. Haken, W. Schottky,* Die Behandlung des Exzitons nach der Vielelekronen Theory, Zs. Phys. Chem. **16**, 218 (1958).
198. *С. А. Москаленко, К. Б. Толпыго,* Об энергетическом спектре экситона Мотта в ионных кристаллах, ЖЭТФ **36**, 149 (1959).
199. *Р. С. Нокс,* Теория экситонов, «Мир», 1966.
200. *R. J. Elliott,* Symmetry of excitons in Cu_2O, Phys. Rev. **124**, 340 (1961).
201. *Е. Ф. Гросс, Н. А. Каррыев,* Оптический спектр экситона, ДАН СССР **84**, 471 (1952).
202. *Е. Ф. Гросс, М. А. Якобсон,* Сложная структура края основного поглощения кристалла сернистого кадмия, ДАН СССР **102**, 485 (1955).
203. *Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя,* Экситоны в кристалле закиси меди, ДАН СССР **90**, 745 (1953).
204. *Е. Ф. Гросс,* Экситон и его движение в кристаллической решетке, УФН **76**, 433 (1962).
205. *M. Hayashi,* Absorption spectrum of Cuprous oxide, J. Phys. Soc. Japan **5**, 380 (1950).
206. *M. Hayashi, K. Katsuki,* Hydrogen like absorption spectrum of Cuprous oxide, J. Phys. Soc. Japan **7**, 599 (1952).
207. *P. W. Baumeister,* Optical absorption of cuprous oxide, Phys. Rev. **121**, 359 (1961).
208. *S. Nikitine,* Experimental investigations of exciton spectra in ionic crystals, Phil. Mag. **4**, 1 (1959).
209. *J. J. Hopfield, D. G. Thomas,* Exciton spectrum of Cadmium sulfide, Phys. Rev. **116**, 573 (1959).
210. *J. J. Hopfield, D. G. Thomas,* A magneto-Stark effect and exciton motion in CdS, Phys. Rev. **124**, 657 (1961).
211. *С. А. Москаленко, М. И. Шмиглюк,* Об энергетическом спектре экситонов в кристаллах типа CdS, ФТТ **6**, 3535 (1964).
212. *М. С. Бродин, М. И. Страшникова,* Энергетическая структура кристалла CdS и форма его экситонных полос, УФЖ **15**, 705 (1970).
213. *D. G. Thomas, J. J. Hopfield,* Direct observation of exciton motion in CdS, Phys. Rev. Letts **5**, 505 (1960).
214. *B. Velicky, I. Sak,* Electronic effects in interband absorption of semiconductors, Phys. stat. sol. **16**, 147 (1966).
215. *S. Fluge, H. Marshall,* Rechen methoden der quanten Theory, Heidelberg, 1952.
216. *M. Cardona, G. Harbeke,* Absorption spectrum of Germanium and zinc-blende-tyre materials at energies hegher than the fundamental absorption edge, J. Appl. Phys. **34**, 813 (1970).
217. *В. К. Субашиев, Ле Хак Бин,* Прямое наблюдение гиперболическик экситонов, Письма в ЖЭТФ **12**, 139 (1970).
218. *M. Grendolfo, F. Somma, P. Vecchia,* Experimental evidence for exciton effect of M_1 sadle-point singularities in a layer structure, Phys. Rev. **83**, 3485 (1971).
219. *J. Hermanson,* Pseudopotential theory of exciton and impurity states, Phys. Rev. **150**, 652 (1966).

220. *J. Hermanson,* Kinematic resonances in crystaline Xenon, Phys. Rev. **166**, 893 (1968).
221. *G. F. Coster, J. C. Slater,* Simplified impurity calculation, Phys. Rev. **96**, 1208 (1954).
222. *М. Кардона,* Модуляционная спектроскопия, «Мир», 1972.
223. *H. Hall, J. Bardeen, E. J. Blatt,* Infrared absorption spectrum of Germanium, Phys. Rev. **95**, 559 (1954).
224. *E. J. Elliott,* Intensity of optical absorption by exciton, Phys. Rev. **108**, 1384 (1957).
225. *M. Gershenzon, D. G. Thomas, R. E. Diez,* Radiative transitions near the band edge of Gallium phosphide, Proc. Intern. Conf. Phys. Semiconductors, London, 1962, p. 752.
226. *D. G. Thomas, J. J. Hopfield,* Exciton spectrum of Cadmium sulfide, Phys. Rev. **116**, 573 (1959).
227. *Е. Ф. Гросс, Б. С. Разбирин,* Тонкая структура линий экситонного поглощения монокристаллов сернистого кадмия, ФТТ **4**, 207 (1962).
228. *Е. Ф. Гросс, С. А. Пермогоров, Б. С. Разбирин,* Движение свободных экситонов и их взаимодействие с фононами, ФТТ **8**, 1483 (1966).
229. *А. И. Ансельм, Ю. А. Фирсов,* Длина свободного пробега нелокализованного экситона в полярном кристалле, ЖЭТФ **30**, 719 (1956).
230. *H. Hasegawa, R. E. Howard,* Optical absorption spectrum of hydrogenic atoms in a strong magnetic field, J. Phys. Chem. Solids **21**, 179 (1961).
231. *А. Г. Жилич, Б С. Монозон,* Квазиклассическое рассмотрение спектра водородоподобной системы в сильном магнитном поле, ФТТ **8**, 3559 (1962).
232. *А. Г. Жилич,* Диамагнитные экситоны в кристаллах типа InSb, ФТТ **13**, 2883 (1971).
233. *Г. К. Власов,* Влияние неупругого взаимодействия на поглощение света в полупроводниках, ФТТ **14**, 2083 (1972).
234. *Б. П. Захарченя, Р. П. Сейсян,* Диамагнитные экситоны в полупроводниках, УФН **97**, 193 (1969).
235. *Э. И. Рашба, В. М. Эдельман,* Теория гиперболических диамагнитных экситонов, ЖЭТФ **58**, 1428 (1970).
236. *E. Johnson,* Observation of exciton fine structure in the interband magnetoabsorption of InSb and Getmanium, Phys. Rev. Letts **19**, 352 (1967).
237. *M. Lampert,* Mobile and inmobile effective-mass-particle complexes in nonmetalic solids, Phys. Rev. Letts **1**, 450 (1958).
238. *A. Ore,* Note of the stability of systems containing a light positive particles, Phys. Rev. **73**, 1313 (1948).
239. *M. Inokuti, K. Katsnura, H. Mimnra,* Ground state of a system consisting of two oppositely charged particles in coulomb field, Progr. Theor. Phys. **23**, 186 (1960).
240. *О. С. Зинец, В. И. Сугаков,* Экситон Ванье—Мотта, локализованный вблизи заряженной примеси, УФЖ **12**, 340 (1967).
241. *R. R. Sharma, S. Rodrigues,* Theory of exciton bound to ionized impurities in semiconductors, Phys. Rev. **153**, 823 (1967).
242. *О. С. Зинец, В. И. Сугаков,* О химическом смещении энергетических уровней электронно-дырочных комплексонов, локализованных вблизи заряженных примесей, УФЖ **13**, 1742 (1968).
243. *В. А. Андреев, В. И. Сугаков,* Поглощение света связанными экситонами в полупроводниках, ФТТ **14**, 1553 (1972).
244. *T. S. Park, C. W. Litton, T. C. Collins, D. C. Reynolds,* Exciton spectrum of ZnO, Phys. Rev. **143**, 512 (1966).
245. *D. G. Thomas, J. J. Hopfield,* Optical properties of bound exciton complexes in Cadmium sulfide Phys. Rev. **143**, 512 (1966).
246. *В. Б. Тимофеев, Т. Н. Яловец,* Аномальная интенсивность экситон-примесного поглощения в кристаллах CdS, ФТТ **14**, 481 (1972).

247. *Э. И. Рашба, Г. Э. Гургенишвилли,* К теории краевого поглощения в полупроводниках, ФТТ **4**, 1029 (1962).
248. *О. С. Зинец, В. И. Сугаков,* Поглощение света с образованием электронно-дырочных пар комплексонов, локализованных у заряженных примесей в полупроводниках, ФТП **1**, 880 (1967).
249. *T. Skettrup, M. Suffczynski, W. Gorszowski,* Properties of excitons bound to ionized donors, Phys. Rev. **34**, 512 (1971).
250. *D. R. Hamilton, W. J. Choyke,* Lyle Patrik, Photoluminescence of Nitrogen-exciton complexes in 6HSiC, Phys. Rev. **131**, 127 (1963).
251. *И. С. Горбань, Г. Н. Мишакова, Ю. М. Склейманов,* О линейчатых полосатых спектрах в кристаллах α-SiC (6H), ФТТ **7**, 3694 (1967).
252. *И. С. Горбань, А. П. Крохмаль, С. Н. Рудько,* Спектры поглощения экситонно-примесных комплексонов в карбиде кремния, ФТТ **10**, 396 (1967).
253. *С. А. Москаленко,* Обратные оптико-гидродинамические явления в неидеальном экситонном газе, ФТТ **4**, 276 (1962).
254. *M. Trlifaj,* Die Ausbreitung der Anregunsenergie in Kristallen in der form von Excitonen—Komplexen—Doppelexcitonen, Chech. Phys. J. **13**, 631 (1963).
255. *R. R. Sharma,* Bindung energy of the excitonic molecule, Phys. Rev. **170**, 770 (1968); **171**, 457 (1969).
256. *R. K. Wehner,* On the excitonic molecule, Solid State Comm. **7**, 457 (1969).
257. *З. А. Касатанян,* О возможности образования экситонных молекул в полупроводниках, ФТП **1**, 415 (1967).
258. *J. R. Haynes,* Experimental observation of the excitonic molecule, Phys. Rev. Letts **17**, 866 (1966).
259. *S. Nikitine, A. Mysyrowicz, J. B. Grum, R. Levy, A. Bivas,* Excitonic molecule in CuCl, Phys. Letts **A26**, 615 (1968).
260. *J. R. Packard, D. A. Campbell, W. C. Tait,* Evidence for indirect annihilation of free excitons in II—VI semiconductors lasers, J. Appl. Phys. **38**, 5255 (1967).
261. *C. B. La Cuillaume, J. Debever, F. Salvan,* Radiative recombination in highly excited CdS, Phys. Rev. **177**, 567 (1969).
262. *E. Xylleras, A. Ore,* Bindung energy oi the positronium molecule, Phys. Rev. **71**, 493 (1947).
263. *С. А. Москаленко,* Бозе-эйнштейновская конденсация экситонов и биэкситонов, Кишинев, 1970.
264. *J. M. Blatt, K. Boer, W. Brandt,* Bose—Einstein condensation of excitons, Phys. Rev. **126**, 1691 (1962).
265. *R. C. Casella,* A criterion for exciton bindung in dense-electron-hole system, J. Appl. Phys. **34**, 1703 (1963).
266. *Л. В. Келдыш, А. Н. Козлов,* Коллективные свойства экситонов в полупроводниках, ЖЭТФ **54**, 978 (1968).
267. *В. С. Багаев, Т. Я. Белоусова, Ю. Н. Березашвили, Л. В. Келдыш,* Анизотропия поглощения поляризованного света в полупроводниках, возникающая под действием сильного электрического поля, Тр. IX Межд. конф. по физике полупроводников, «Наука», 1969.
268. *В. М. Аснин, А. А. Рогачев,* Переход Мотта в системе экситонов в германии, Письма в ЖЭТФ **7**, 464 (1968).
269. *В. М. Аснин, А. А. Рогачев,* Конденсация экситонного газа в германии, Письма в ЖЭТФ **9**, 415 (1969).
270. *Л. В. Келдыш,* Когерентные состояния экситонов, сб. «Проблемы теоретической физики», «Наука», 1972, стр. 433; Электронно-дырочные капли в полупроводниках, УФН **100**, 514 (1970).
271. *С. А. Москаленко, М. Ф. Миглей, М. И. Шмиглюк, П. И. Ходжи, А. В. Лелянков,* Бозе-эйнштейновская конденсация дипольно-активных экситонов и фотонов, ЖЭТФ **64**, 1786 (1973).
272. *А. И. Китайгородский,* Молекулярные кристаллы, «Наука», 1971.

273. *В. М. Аграновић*, Дисперсия электромагнитных волн в кристаллах, ЖЭТФ **37**, 430 (1959).
274. *J. J. Hopfield*, Theory of the contribution to the complex dielectric constant of crystals, Phys. Rev. **112**, 1555 (1958).
275. *U. Fano*, Atomic theory of electromagnetic interactions in dense materials, Phys. Rev. **103**, 1202 (1956).
276. *А. С. Давыдов*, Теория молекулярных экситонов, «Наука», 1968.
277. *А. С. Давыдов*, Теория спектров поглощения молекулярных кристаллов, ЖЭТФ **18**, 210 (1958).
278. *А. С. Давыдов*, Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Изд-во АН УССР, 1951.
279. *А. С. Давыдов*, К теории поглощения света кристаллическим бензолом, ЖЭТФ **21**, 673 (1951).
280. *А. С. Давыдов*, К вопросу о миграции энергии в молекулярных кристаллах, сб. «Памяти С. И. Вавилова», Изд-во АН СССР, 1952.
281. *А. С. Давыдов*, Теория молекулярных кристаллов, УФН **82**, 394 (1964).
282. *H. Winston*, The electronic energy levels of molecular crystals, J. Chem. Phys. **19**, 156 (1951).
283. *D. S. McClure*, Polarisation of π-electron transitions in aromatic molecules, J. Chem. Phys. **22**, 1256 (1954).
284. *D. S. McClure*, Electronic spectra of molecules and ions in crystals, Solid State Phys. **8**, 1 (1959).
285. *L. E. Lyons*, Polarized spectra of Antracene crystals and Davydov splitting, J. Chem. Phys. **23**, 1973 (1955).
286. *D. S. McClure*, Energy exchange processes, Radiation Research **20**, 83 (1963).
287. *J. Tanaka*, Electronic absorption spectra of molecular crystals, Progr. Theor. Phys., Suppl. **12**, 183 (1959).
288. *M. Kasha*, Introductory remarks to the exciton symposium, Energy transfer mechanisms and the molecular exciton, Radiation Research **20**, 53 (1963).
289. *В. Л. Броуде, М. Н. Оноприенко*, Спектр поглощения кристаллов обычного и дейтерированного бензолов при 20,4 °К, ЖОС **10**, 634 (1961).
290. *H. Bethe*, Termaufspaltung in kristallen, Ann. Phys. **3**, 133 (1929).
291. *А. С. Давыдов, Э. Н. Мясников*, О вычислении энергии молекулярных экситонов, ДАН СССР **173**, 1040 (1967).
292. *D. S. McClure, O. Schnepp*, Electronic states of the naphthalene crystal, J. Chem. Phys. **23**, 1575 (1955).
293. *D. Fox, O. Schnepp*, Theory of the lower excited electronic states of the benzene crystal, J. Chem. Phys. **23**, 765 (1955).
294. *D. P. Craig, I. R. Walsh*, Intermolecular effects in naphthalene ctystal spectra, J. Chem. Phys. **24**, 471 (1956)
295. *J. Tanaka*, Effects of substituents on the electronic spectra of organic compaunds, J. Chem. Soc. Japan **79**, 1373 (1958).
296. *M. H. Cohen, F. Keffer*, Dipolar sums in the primitive cubic lattices, Phys. Rev. **99**, 1128 (1955).
297. *A. S. Davydov, E. F. Sheka*, Structure of exciton bands in crystalline anthracene, Phys. stat. sol. **11**, 877 (1965).
298. *O. Schnepp, K. Dressler*, Absorption spectra of solid Xenon, Krypton and Argon in the vacuum ultraviolet, J. Chem. Phys. **33**, 49 (1960).
299. *G. Baldini*, Ultraviolit absorption of solid Argon, Crypton and Xenon, Phys. Rev. **128**, 1562 (1962).
300. *J. Steinberger, C. Alturi, O. Schepp*, Optical constants of solid Xenon in the vacuum—UV region, J. Chem. Phys. **52**, 2723 (1970).
301. *J. Jortner, L. Meyer, S. A. Rice, E. C. Wilson*, Localized excitation in condensed Ne, Ar, Kr, Xe, J. Chem. Phys. **42**, 4250 (1965).
302. *Н. Г. Басов, О. В. Богданкевич, В. А. Данилов, Г. И. Кашников* и др., Катодолюминесценция твердого ксенона в ультрафиолетовой области спектра, Письма в ЖЭТФ **7**, 404 (1968).

303. *Н. Я. Фуголь, Е. В. Савченко, А. Г. Белов,* О люминесценции твердого неона, Письма в ЖЭТФ **16**, 245 (1972).
304. *A. G. Belov, I. Ya. Fugol, E. V. Savchenko,* Cathodoluminescence of Rare-gas solid solution, Solid State Comm. **12**, 1 (1973).
305. *Ja. Frenkel,* On the transformation of light into heat in solids, Phys. Rev. **37**, 17 (1931).
306. *Ja. Frenkel,* On the transformation of ligt into heat in solids, Phys. Rev. **37**, 1276 (1931).
307. *A. Gold,* Calculation of excitation energies in Tightly-bonds solids, Phys. Rev. **124**, 1740 (1961).
308. *S. Webber, S. A. Rice, J. Jortner,* Ion-pair exciton states and optical spectrum of crystaline neon, J. Chem. Phys. **41**, 2911 (1964).
309. *U. Rossler,* Energy bands of CsI (green function method), Phys. stat. sol. **24**, 207 (1969).
310. *С. И. Пекар,* Теория электромагнитных волн в кристалле, в котором возникают экситоны, ЖЭТФ **33**, 1022 (1957).
311. *С. И. Пекар,* К теории поглощения света и дисперсии в кристаллах, ЖЭТФ **36**, 451 (1959).
312. *В. М. Аграновичи, В. Л. Гинзбург,* Кристаллоптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, «Наука», 1965.
313. *Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябликов,* Запаздывающие и опережающие функции Грина в статистической физике, ДАН СССР **126**, 53 (1959).
314. *Д. Н. Зубарев,* Двухвременные функции Грина в статистической физике, УФН **71**, 71 (1960).
315. *А. С. Давыдов,* Структура полосы поглощения света в молекулярных кристаллах, Тр. ИФ АН УССР **3**, 36 (1952).
316. *A. S. Davydov,* On the operator of exciton-phonon interaction, Phys. stat. sol. **20**, 143 (1967).
317. *A. Suna,* Green's function approach to exciton-phonon interaction, Phys. Rev. **135**, A111 (1964).
318. *A. S. Davydov, E. N. Mjasnikov,* Absorption and dispertion of light by molecular excitons, Phys. stat. sol. **20**, 153 (1967).
319. *А. А. Демиденко,* Расчет вероятности рассеяния светоэкситонов на фононах, ФТТ **5**, 2835 (1963).
320. *А. С. Давыдов, Э. Н. Мясников,* Деполяризация полос поглощения молекулярных кристаллов, УФЖ **14**, 1484 (1969).
321. *А. С. Давыдов,* Теория дисперсии молекулярных кристаллов, ЖЭТФ **20**, 760 (1950).
322. *А. С. Давыдов,* Теория поглощения и дисперсии света растворами, ЖЭТФ **24**, 197 (1953); Изв. АН СССР, сер. физ **17**, № 5, 523 (1953).
323. *А. С. Давыдов,* Теория поглощения и дисперсии света растворами, ч. II, Научные записки КГУ **14**, № 8, 5 (1955).
324. *Б. М. Ницович, А. А. Еремко,* Экситон-фононное поглощение света молекулярными кристаллами, УФЖ **16**, 799 (1971).
325. *А. С. Давыдов,* Теория правила Урбаха, УФЖ **13**, 1327 (1968); Phys. stat. sol. **27**, 51 (1968).
326. *А. С. Давыдов, А. Ф. Лубченко,* Правило Урбаха для локализованных возбуждений в кристаллах, ДАН СССР **179**, 1301 (1968).
327. *F. Urbach,* The long-wavelengthe edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids, Phys. Rev. **92**, 1324 (1953).
328. *W. A. Bingel,* Extension of Davydov's theory of molecular crystals to vibronic transitions, Canad. J. Phys. **37**, 680 (1959).
329. *E. G. Ray,* Molecular vibrations in the exciton theory for molecular aggregates, Austr. J. Chem. **14**, 354 (1960); **16**, 295, 315 (1963).
330. *Э. И. Рашба,* Теория электронно-колебательных спектров молекулярных кристаллов, ЖЭТФ **50**, 1064 (1966).

331. *Э. И. Рашба*, Динамическая теория вибронных спектров молекулярных кристаллов, ЖЭТФ **54**, 542 (1968).
332. *A. S. Davydov, A. A. Serikov*, Vibronic spectra of molecular crystals with totally-symmetric vibrations, Phys. stat. sol. **44**, 127 (1971).
333. *A. S. Davydov, A. A. Serikov*, Vibronic spectra of crystals at arbitrary shifts of the atomic equilibrium positions in molecules, Phys. stat. sol. **42**, 603 (1970).
334. *H. Sponer, E. Teller*, Electronic spectra of polyatomic molecules, Revs Mod. Phys. **13**, 76 (1941).
335. *М. А. Ельяшевич*, Атомная и молекулярная спектроскопия, Физматгиз, 1962.
336. *H. A. Jahn, E. Teller*, Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states, Proc. Roy. Soc. **A161**, 220 (1937).
337. *A. A. Serikov*, Vibronic spectra of molecular crystals with participation of non-totaly simmetric vibration, Phys. stat. sol. **44**, 733 (1971).
338. *Э. И. Рашба*, Теория сильного взаимодействия электронных возбуждений с колебаниями решетки в молекулярных кристаллах, ЖОС **2**, 75, 88 (1957).
339. *Э. И. Рашба*, Поглощение света и люминесценция в молекулярных кристаллах при сильной связи внутримолекулярных возбуждений с фононами, ЖОС **3**, 568 (1957).
340. *A. S. Davydov*, Deformation of molecular crystals at electronic excitation, Phys. stat. sol. **36**, 211 (1969).
341. *A. S. Davydov, N. I. Kislucha*, Solitary excitons in one-dimentional molecular chains, Phys. stat. sol. (b) **59**, 465 (1973).
342. *A. S. Davydov*, The theory of contraction of proteins under their excitation, J. Theor. Biol **38**, 559 (1973); Биофизика **19**, 670 (1974).
343. *A. S. Davydov*, Molecular mechanism of contraction of striated muscles, Studia Biophysica **47**, 221 (1974); УФЖ **20**, 179 (1975).
344. *А. Ансельм, Ю. А. Фирсов*, Длина свободного пробега недокализованного экситона в атомном кристалле, ЖЭТФ **28**, 151 (1955).
345. *V. G. Fedoseev, V. Hizhnykov*, On the theory of low-temperature exciton absorption spectra, Phys. stat. sol. **27**, 751 (1968).
346. *H. Haken*, Zur Quanten theory des Mehrelectronen system in schwingenden Gitter. 1, Zs. Phys. **146**, 527 (1956).
347. *H. Haken*, Kopplung nichtrelativistischer Teilchen with einem quantisierten Feld, Nuovo Cimento **3**, 1230 (1956).
348. *В. Г. Федосеев*, Тонкая структура уровней экситона большого радиуса в изотропном тонком кристалле, ФТТ **13**, 312 (1971).
349. *С. А. Москаленко, М. И. Шмиглюк, Б. И. Чиник*, О влиянии оптических фононов на форму полос поглощения экситона Ванье — Мотта, ФТТ **10**, 351 (1968).
350. *R. Kubo*, Thermal ionization of trapped electrons, Phys. Rev. **86**, 929 (1952).
351. *M. Lax*, The Franck—Condon principle and its application, J. Chem Phys. **20**, 1752 (1952).
352. *К. Ребане*, Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров, «Наука», 1968.
353. *И. П. Дзюб*, Правила сумм в теории экситонного поглощения света, ФТТ **5**, 1677 (1963).
354. *R. E. Merrifield*, Moment theorems for vibranic exciton spectra of molecular crystals, J. Chem. Phys. **48**, 3993 (1968).
355. *G. C. Morris, M. G. Sieats*, Exciton dynamics in molecular crystals from line shape analysis. The use of spectral moments and correlation functions, Chem. Phys. **1**, 120 (1973).
356. *G. C. Morris, M. G. Sieats*, Exciton dynamics in molecular crystals from line shape analysis, Chem. Phys. **3**, 342 (1974).

357. *Б. М. Ницович*, Интегральные характеристики экситонных полос поглощения света, УФЖ **19**, 1992 (1974).
358. *Б. М. Ницович*, Метод моментов в теории экситонных оптических спектров, ИФ АН УССР, Киев, 1974.
359. *А. С. Давыдов, А. А. Еремко*, Поглощение света при наличии пространственной дисперсии, УФЖ **28**, 1868 (1973).
360. *В. Л. Гинзбург*, Об электромагнитных волнах в изотропных и кристаллических средах при учете пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости, ЖЭТФ **34**, 1593 (1958).
361. *В. С. Машкевич*, Электромагнитные волны в среде, обладающей непрерывным энергетическим спектром, ЖЭТФ **40**, 1803 (1961).
362. *G. S. Agarwal, D. N. Pattanyak, E. Wolf*, Structure of the electromagnetic field in a spatially dispersive medium, Phys. Rev. Letts **27**, 1022 (1971).
363. *G. S. Agarwal, D. N. Pattanyak, E. Wolf*, Structure of the electromagnetic field in a spatially dispersive medium, Phys. Rev. Letts **40A**, 279 (1972).
364. *J. L. Birman, J. J. Sein*, Optics of polaritons in bounded media, Phys. Rev. **B6**, 2482 (1972).
365. *A. A. Maradudin, D. L. Mills*, Effect of spatial dispertion on the properties of semi-infinite dielectric, Phys. Rev. **B7**, 2787 (1973).
366. *В. М. Агранович, В. И. Юдсон*, К вопросу о граничных условиях в средах с пространственной дисперсией, сб. «Современные проблемы оптики и ядерной физики», «Наукова думка», Киев, 1974.
367. *R. Zeyher, J. L. Birman, W. Breing*, Spatial dispertion effects in resonant polariton scattering. Additional boundary conditions for polarization fields, Phys. Rev. **B6**, 4613 (1972).
368. *М. С. Бродин, С. И. Пекар*, К экспериментальному доказательству существования дополнительных световых волн в кристалле в области экситонного поглощения, ЖЭТФ **38**, 74, 1910 (1960).
369. *А. А. Делюков, Г. В. Климушева*, Аномальное поглощение света в некоторых молекулярных кристаллах, УФЖ **19**, 341 (1974).
370. *А. А. Делюков, Г. В. Климушева*, Аномальная зависимость поглощения света кристаллами *n*-дихлор- и *n*-дибромбензолов от толщины и температуры, ФТТ **16**, 3255 (1974).
371. *А. А. Делюков, Г. В. Климушева*, Зависимость интенсивности поглощения света кристаллами *n*-дихлор- и *n*-дибромбензолов от изменения толщины и температуры, ДАН УССР, сер. А, № 74, 1013 (1974).
372. *А. А. Еремко*, Пространственная дисперсия, обусловленная экситонными состояниями с отрицательной эффективной массой, ДАН УССР, сер. А, № 3, 272 (1974).
373. *A. S. Davydov, E. N. Myasnikov*, Normal electromagnetic waves and the propagation of light through crystals, Phys. stat. sol. (b) **63**, 325 (1974).
374. *М. С. Бродин, Н. А. Давыдова, М. И. Страшникова*, Температурная зависимость эффектов пространственной дисперсии в кристаллах Cd*S*, Докл. АН УССР, сер. А, № 4, 364 (1975); The spatial disperssion effects in Cd*S* crystals and its temperature dependence, Phys. stat. sol (b) **70**, 374 (1975).
375. *С. И. Пекар, М. И. Страшникова*, Пространственная дисперсия и добавочная световая волна в области экситонного поглощения в Cd*S*, ЖЭТФ **68**, 2047 (1975).
376. *A. S. Davydov, A. A. Eremko*, Role of spatial dispertion in a quadrupole light absorption, Phys. stat. sol. (b) **59**, 251 (1973).
377. *Е. Ф. Гросс, А. А. Каплянский*, Коэффициент квадрупольного поглощения и оптическое время жизни основного состояния экситонов в кристалле Cu_2O, ДАН СССР **139**, 75 (1961).
378. *И. С. Горбань, В. Б. Тимофеев*, Сложное лучепреломление в монокристаллах закиси меди, ДАН СССР **140**, 791 (1961).

379. *A. S. Davydov, A. A. Serikov*, Quantum-statistical theory of light propagation in crystals, Phys. stat. sol. (b) **56**, 351 (1973).
380. *J. Voigt*, Influence of spatial dispersion on the transmission spectra of CdS single crystals, Phys. stat. sol. (b) **64**, 549 (1974).
381. *Ф. И. Крейнгольд, В. Л. Макаров*, Исследование роли затухания в процессах поглощения света экситонами, Письма в ЖЭТФ **20**, 441 (1974).
382. *R. E. Merrifield*, Exciton multiplcities, J. Chem. Phys. **23**, 402 (1956).
383. *H. Sternlicht, H. M. McConnell*, Paramagnetic excitons in molecular crystals, J. Chem. Phys. **35**, 1793 (1961).
384. *H. M. McConnell, R. M. Lynden-Bell*, Theory of paramagnetic excitons in solid free radicals, J. Chem. Phys. **36**, 2993 (1962); **37**, 794 (1962).
385. *J. Jortner, S. Choi, J. Katz, S. A. Rice*, Triplet energy transfer and triplet-triplet interaction in aromatic crystals, Phys. Rev. Letts **11**, 323 (1963).
386. *J. Jortner, S. A. Rice, J. L. Katz, S. Choi*, Triplet excitons in crystals of aromatic molecules, J. Chem. Phys, **42**, 309 (1965).
387. *H. Hochstrasser*, Transfer of triplet exciton energy in benzophenonne crystals, J. Chem. Phys. **39**, 3153 (1963).
388. *G. C. Nieman, G. W. Robinson*, Rapid triplet excitation migration in organic crystals, J. Chem. Phys. **37**, 2150 (1962).
389. *H. Sternlicht, G. C. Nieman, G. W. Robinson*, Triplet-triplet annihilation and delayed fluorescence in molecular aggregates, J. Chem. Phyc. **38**, 1326 (1963).
390. *D. Hanson, G. Robinson*, Exciton structure in two triplet states of crystalline Naphtalene, J. Chem. Phys. **43**, 4174 (1965).
391. *В. М. Корсунский, А. Н. Файдыш*, Миграция энергии триплетного уровня в кристаллах бензофенона, ДАН СССР **150**, 771 (1963).
392. *А. С. Гаевский, В. Г. Расколодко, А. Н. Файдыш*, Влияние фазового состояния на фосфоресценцию бензофенона и передача энергии электронного возбуждения в твердых растворах, ЖОС **22**, 323 (1967).
393. *В. Г. Расколодко, А. Н. Файдыш*, Спектры фосфоресценции и миграция энергии триплетного уровня в кристаллах бензофенона, Изв. АН СССР, сер. физ. **29**, 1309 (1965).
394. *А. С. Гаевский, А. Н. Файдыш*, Взаимодействие триплетных экситонов с возбужденными молекулами примеси, ДАН СССР **172**, 809 (1967).
395. *R. Kepler, J. Caris, P. Avakian, E. Abramson*, Triplet excitons and delayed fluorescence in Anthracene crystals, Phys. Rev. Letts **10**, 400 (1963).
396. *P. Avakian, E. Abramson*, Singlet-triplet exciton absorption spectra in Naphtalene, J. Chem. Phys. **43**, 821 (1965).
397. *S. Choi, J. Jortner, S. A. Rice, R. Silbey*, Charge-transfer exciton states in aromatic molecular crystals, J. Chem. Phys. **41**, 3294 (1964).
398. *P. Avakian, V. Ern, R. E. Merrifield, A. Suna*, Spectroscopic approach to triplet exciton dinamic in Antracene, Phys. Rev. **165**, 974 (1968).
399. *S. Z. Weisz, A. B. Zahlan, M. Silver, R. C. Jarngin*, Radiationless transition rate constant determination from delayed fluorescence, Phys. Rev. Letts **12**, 71 (1964).
400. *Ju. B. Gaididay, E. G. Petrov*, On the double triplet excitatios in molecular crystals, Phys. stat. sol. **42**, K71 (1970).
401. *D. Evans*, Perturbation of singlet-triplet transitions of aromatic molecules by oxygen under pressure, J. Chem. Soc. 1351 (1957).
402. *D. Evans*, Magnetic perturbation of singlet-triplet transition, J. Chem. Soc. 3885 (1957).; 2753 (1959).
403. *Ю. Б. Гайдидей*, Влияние парамагнитных примесей на образование триплетных экситонов в молекулярных кристаллах, УФЖ **16**, 1275 (1971).
404. *M. Trlifaj*, Теория диффузии «локализованных» экситонов в твердых телах, Czechosl. J. Phys. **6**, 533 (1956).
405. *S. Takeno*, Vibrational properties of excitons in molecular crystals, J. Chem. Phys. **46**, 2481 (1967).

406. *H. Haken, P. Reineker,* The coupled coherent and incoherent motion of excitons and its influence on line shape of optical absorption, Z. Phys. **249**, 253 (1972).
407. *Д. Н. Зубарев,* Двухвременные функции Грина в статистической физике, УФН **71**, 71 (1960).
408. *В. Л. Бонч-Бруевич, С. В. Тябликов,* Метод функций Грина в статистической физике и механике, Физматгиз, 1961.
409. *S. Takeno,* Exciton impurity states in molecular crystals, J. Chem. Phys. **44**, 853 (1966).
410. *А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев,* Сенсибилизованная фосфоресценция органических молекул при низкой температуре, ДАН СССР **85**, 547 (1952).
411. *P. Avakian, R. E. Merrifield,* Triplet excitons in antracene crystals, Mol. Cryst. **5**, 37 (1968).
412. *R. G. Kepler, J. C. Cariss, P. Avakian, E. Abramson,* Indirect observation of singlet-triplet absorption in Antracene crystals, J. Chem. Phys. **39**, 1127 (1963).
413. *R. M. Hochstrasser,* The Luminescence of organic molecular crystals, Revs Mod. Phys. **34**, 531 (1962).
414. *R. E. Merrifield,* Propagation of electonic excitation in insulation crystals, J. Chem. Phys. **28**, 647 (1958).
415. *V. Ern, A. Suna, Y. Tonkiewicz, P. Avakian, R. P. Croff,* Temperature dependence of triplet-exciton dinamics in Antracene crystals, Phys. Rev. **B5**, 3222 (1972).
416. *R. Loudon,* Theory of infra-red and optical spectra of antiferromagnetics, Adv. Phys. **17**, 243 (1968).
417. *E. G. Petrov, V. M. Loktev, Ju. B. Gaididay,* Exciton excitation of the antiferromagnetic dielectric and electric moment of the diuble optical transitions, Phys. Letts **30A**, 432 (1969).
418. *Э. Г. Петров,* Магнитное давыдовское расщепление в антиферродиэлектриках, ЖЭТФ **60**, 1057 (1971); Phys. Letts **32A**, 339 (1970).
419. *E. G. Petrov, Yu. B. Gaididei,* Exciton-magnon optical absorption in antiferrodielectrics at strong magnetic fields, Phys. stat. sol. (b) **46**, 103 (1971).
420. *E. G. Petrov, V. N. Kharkyanen,* Anisotropic light absorption in crystalline $RbMnF_3$, Phys. stat. sol. (b) **56**, 339 (1973).
421. *Э. Г. Петров, В. Н. Харкянен,* Вычисление электродипольных переходов в парамагнитных ионах группы железа, ФТТ **16**, 1519 (1974).
422. *Э. Г. Петров, В. Н. Харкянен,* Одночастичное электродипольное поглощение света в антиферродиэлектрике, ФТТ **16**, 1649 (1974).
423. *К. Бальхаузен,* Введение в теорию металлов, «Мир», 1964.
424. *J. S. Griffith,* The theory of transitional metal ions, Cambr. Univ. Press, L., 1961.
425. *J. H. van Vleck,* Theory of electric and magnetic succeptibilities, Oxford Univ. Press, L., 1932.
426. *E. G. Petrov, V. N. Kharkyanen,* Equilibrium spin configuration of $RbMnF_3$, Phys. stat. sol. (b) **50**, K27 (1972).
427. *E. G. Petrov,* The exciton model of spin and optical excitation of antiferrodielectric, Phys. stat. sol. (b) **48**, 367 (1971).
428. *W. J. Ince, A. Platzker,* Equilibrium spin configuration and resonance behavior of $RbMnF_3$, Phys. Rev. **150**, 377 (1966).
429. *J. P. Van der Ziel,* Davydov splitting of the ^2F lines in antiferromagnetic Cr_2O_3, Phys. Rev. Letts **18**, 237 (1967).
430. *J. P. Van der Ziel,* Optical spectrum of antiferromagnetic Cr_2O_3, Phys. Rev. **161**, 483 (1967).
431. *K. Aoyagi, K. Tsushima, S. Sugano,* Direct observation of Davydov splitting in antiferromagnetic $YCrO_3$. Solid. State Comm. **7**, 229 (1969).

432. *В. В. Еременко, В. П. Новиков, Ю. А. Попков*, Анизотропия эффекта Зеемана в кубическом антиферромагнетике $RbMnF_3$, ЖЭТФ **54**, 1037 (1968).
433. *В. В. Еременко, В. П. Новиков*, Давыдовское расщепление экситонной линии в антиферромагнитном $RbMnF_3$, Письма в ЖЭТФ **11**, 478 (1970).
434. *А. И. Беляева, В. В. Еременко, В. И. Силаев, С. В. Петров*, Экситонное и экситон-магнонное поглощение в антиферомагнитном $CsMnF_3$, ЖЭТФ **58**, 475 (1970).
435. *А. И. Беляева, В. С. Кулешев, В. И. Силаев, Н. В. Гапон*, Особенности спектра спиновых волн $CsMnF_3$ и их проявление при поглощении света, ЖЭТФ **61**, 1492 (1971).
436. *А. И. Беляева, В. И. Силаев, Н. В. Гапон*, Особенности оптического спектра поглощения антиферромагнитного $CsMnF_3$ в области $^6A_{1g}(^6S) \rightarrow \rightarrow {}^4T_{1g}(4G)$ перехода, ФТТ **13**, 1800 (1971).
437. *Г. С. Кринчик*, Магнитооптика редкоземельных ионов в ферромагнитных кристаллах, ФТТ **5**, 373 (1963).
438. *Г. С. Кринчик, Г. К. Тютнева*, Магнитооптика ионов Eu^{3+} в ферромагнитном кристалле, ЖЭТФ **46**, 435 (1964).
439. *R. L. Green, D. D. Sell, W. H. Yen, A. L. Schawlow, K. M. White*, Observation of a spin-wave sidebad in the optical spectrum of MnF_2, Phys. Rev. Letts **15**, 656 (1965).
440. *G. F. Imbusch, H. J. Guggenheim*, Fine structure in the $^6A_1 \rightarrow {}^4T_{1g}(^4G)$ absorption transition in $RbMnF_3$, Phys. Letts **26A**, 625 (1968).
441. *Y. Tanabe, K. Gondaira*, Spin wave sidebands in MnF_2, J. Phys. Soc. Japan **22**, 573 (1967).
442. *D. D. Sell, R. L. Green, R. M. White*, Optical exciton-magnon absorption in MnF_2, Phys. Rev. **158**, 489 (1967).
443. *J. B. Parkinson, R. Loudon*, Green function theory of magnon sideband shapes in antiferromagnetic crystals, J. Phys. **C** (Proc. Phys Soc.), ser. 2, **1**, 1568 (1968).
444. *R. J. Elliott, M. F. Thorpe, G. F. Imbusch, R. Loudon, J. B. Parkinson*, Magnon-magnon and exciton-magnon interaction effect on antiferromagnetic spectra, Phys. Rev. Letts **21**, 147 (1968).
445. *В. В. Еременко, Ю. Г. Литвиненко, В. М. Мятлин*, Ослабление магнитным полем поглощения света в антиферромагнитном $FeCO_3$, ЖЭТФ **12**, 66 (1970).
446. *E. G. Petrov, V. M. Loktev, Yu. Gaididei*, On the theory of light absorption by antiferrodielectrics in the friequency region of double electronic excitation of molecules (ions), Phys. stat. sol. **41**, 117 (1970).
447. *D. L. Dexter*, Cooperative Optical absorption in solids, Phys. Rev. **126**, 1962 (1962).
448. *J. W. Halley, I. Silvera*, Odd-exciton-magnon interaction and explanation of anomalous far infrared absorption in antiferromagnetic FeF_2, Phys. Rev. Letts **15**, 654 (1965).
449. *Yu. Tanabe, T. Mariya, S. Sugano*, Magnon-induced electric dipole transition moment, Phys. Rev. Letts **15**, 1023 (1965).
450. *E. G. Petrov, V. M. Loktev, Yu. B. Gaididai*, Exciton-excitation of the antiferromagnetic dielectric and the electric moment of the double optical transitions, Phys. Letts **30A**, 432 (1969).
451. *Yu. B. Gaididei, V. M. Loktev*, A theory of two-exciton light absorption in antiferromagnetic dielectrics, Phys. stat. sol. (b) **62**, 709 (1974).
452. *Э. Г. Петров, В. М. Локтев*, Роль неколлинеарности спинов подрешеток антиферродиэлектрика в экситон-экситонном поглощении света, ЖЭТФ **61**, 1570 (1971).
453. *А. Ф. Прихотько*, Спектр поглощения твердого кислорода в далекой красной области, ЖЭТФ **7**, 929 (1937).

454. *А. Ф. Прихотько, О. С. Пахомова,* Поглощение кристаллического кислорода при 4 °К в области 15 000—33 000 $см^{-1}$, УФЖ **13**, 19 (1968).
455. *А. Ф. Прихотько, Л. И. Шанский,* Структура полос поглощения α-кислорода при $T=1{,}3$ °К, ЖОС **32**, 1028 (1972).
456. *Ю. Б. Гайдидей, В. М. Локтев, А. Ф. Прихотько, Л. И. Шанский,* Бимолекулярные экситонные состояния в α-кислороде, Письма в ЖЭТФ **18**, 164 (1973).
457. *Yu. B. Gaididai, V. M. Loktev,* Bond states of two Frenkel exciton in layer antiferrodielctrics, Phys. Letts **46A**, 67 (1973).
458. *Ю. Б. Гайдидей, В. М. Локтев,* К теории двухэкситонных состояний в двухмерных антиферродиэлектриках, ФТТ **15**, 3469 (1973).
459. *К. К. Ребане,* Вторичное свечение примесного центра кристалла, Тарту, 1970.
460. *Е. Ф. Гросс, С. А. Пермогоров, В. В. Травников, А. В. Селькин,* сб. «Физика примесных центров в кристаллах», Таллин, 1972, стр. 627.
461. *С. И. Вавилов,* Люминесценция и ее длительность. Юбилейный сборник АН СССР, посвященный 30-летию Великой Октябрьской революции, ч. 1, 1947, стр. 337.
462. *Б. И. Степанов. П. А. Апанасевич,* Классификация вторичного свечения, ЖОС **7**, 437 (1959).
463. *B. Bendow, J. Birman,* Polariton theory of resonance Raman scattering in isulating crystals, Phys. Rev. **B1**, 1678 (1970).
464. *В. Обуховский, Г. Э. Понат, В. Л. Стрижевский,* Спонтанное комбинационное рассеяние света на поляритонах, Phys. stat. sol. **41**, 837, 847 (1970).
465. *В. Гайтлер,* Квантовая теория излучения, ИЛ, 1956.
466. *Э. Н. Мясников,* Комбинационное рассеяние света и низкотемпературная экситонная люминесценция, ИТФ АН УССР, 70—111*Р* Киев, 1970.
467. *Э. Н. Мясников, Г. Ф. Фомин,* Комбинационное рассеяние и экситонная люминесценция при низкой температуре, Изв. вузов, Физика, № 1, 100 (1973).
468. *Э. Н. Мясников, Г. Ф. Фомин,* Размерный эффект в низкотемпературной люминесценции кристаллов, Доповіді АН УРСР, сер. А, № 12,1100 (1973).
469. *H. Sumi,* Importance of the polariton viewpoint concerning the exciton luminescence at low temperatures, Solid State Comm. **17**, 701 (1975).
470. *H. Sumi,* Luminescence from exciton polaritons at low temperatures. Proc. of 1975 Intern. Conf. on Luminescence, J. Lumin, March 1976.
471. *R. R. Alfano, S. L. Shapiro,* Optical phonon lifetime measured directly with picosecund pulses, Phys. Rev. Letts **26**, 1247 (1971).
472. *М. Т. Шпак, Е. Ф. Шека,* О собственной люминесценции кристаллического нафталина, ЖОС **8**, 66 (1960).
473. *М. Т. Шпак, Е. Ф. Шека,* Влияние примесей на люминесценцию кристаллического нафталина, ЖОС **9**, 57 (1960).
474. *М. Т. Шпак, Н. И. Шеремет,* О природе люминесценции кристаллического антрацена при низких температурах, ЖОС **14**, 816 (1963), **17**, 694. (1964).
475. *Б. М. Ницович,* Температурная зависимость кривой экситонного излучения света, УФЖ **19**, 1974 (1974).
476. *T. Matsubara,* A new approach to quantum-statistical mechanics, Progr. Theor. Phys. **14**, 351 (1955).
477. *W. C. Tait, R. L. Weiher,* Contribution of scattering of polaritons by phonons to emission of radiation by solids, Phys. Rev. **178**, 1404, (1969).
478. *М. С. Бродин, М. А. Дудинский, С. В. Марисова, Э. Н. Мясников,* Роль поляритонов в люминесценции кристалла антрацена, УФЖ **20**, 1217 (1975).
479. *А. Ф. Прихотько, М. Т. Шпак,* Поглощение и люминесценция стильбена как примеси в кристаллах дибензола при 20,4 °К, ЖОС **4**, 17, 30 (1958).

480. *А. Ф. Прихотько, И. Ю. Фуголь,* Люминесценция кристаллического антрацена при температуре 20,4 °К, ЖОС **4**, 335 (1958).
481. *В. М. Агранович, А. Н. Файдыш,* Влияние реабсорбции на квантовый выход люминесценции твердых растворов органических соединений, ЖОС **1**, 885 (1956).
482. *В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев,* О длине свободного пробега экситона в молекулярном кристалле, ЖОС **6**, 242 (1959).
483. *М. Д. Галанин, З. А. Чижикова,* Перенос энергии возбуждения в кристаллах антрацена с примесью нафтацена, ЖОС **1**, 175 (1956).
484. *В. М. Агранович, И. Я. Кучеров, А. Н. Файдыш,* Длина диффузионного смещения экситонов в кристалле антрацена, УФЖ **2**, 61 (1957).
485. *G. Callus, H. C. Wolf,* Measurement of diffussion length of singlet excitons in solid Phenontrene, Phys. stat. sol. **16**, 277 (1966).
486. *R. M. Martin, C. M. Varma,* Cascade theory of inelastic scattering of light, Phys. Rev. Letts **26**, 1241 (1971).
487. *Э. Н. Мясников, Н. М. Иванов,* Стимулированное комбинационное рассеяние света и экситоннаял люминесценция, Изв, СКНЦ ВШ № 2, 44 (1975).
488. *M. Catalano, A. Cinogolani, A. Minafra,* Spontaneous and stimulated luminescence in CdS and ZnS excited by multiphonon Optical pumping, Phys. Rev. **B8**, 1488 (1973).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адиабатическое приближение 9
Акустическая ветвь магнонов 109
Акустические фононы 38
— — поперечные 47
— — *продольные* 47
Акцепторные примеси 147
Альвеновские волны 190
Ангармонические поправки 50

Базис решетки Браве 12
Бетевское расщепление 341, 539
Биэкситоны 326
Блоха функции 123
Борна—Кармана условия 19
Брегга условия 87
Бриллюэна зона 18

Валентная зона 146
Ван-Хова особенности 304
Векторы основных трансляций 11
— решетки 11
Вертикальные переходы 302, 318
Взаимодействие спин-орбитальное 104
— спин-спиновое 104
Вибронные состояния 391
— экситоны 403, 408, 411
Вигнера—Зейца элементарная ячейка 14
Виртуальные фононы 230
Временна́я дисперсия 449
Время релаксации 193
— свободного пробега 193
Вторичное свечение 575
Вырожденная звезда 28
Вырожденные состояния 154

Гайзенберговский гамильтониан 105, 108
Гайтлер-лондоновское приближение 333
Геликоны 186, 218
Геометрический резонанс 208
Гигантский геометрический резонанс 212
Горячая люминесценция 575, 588, 608
Гриновская функция фотонов 452, 473
Группа волнового вектора 29
— трансляций 12

Давыдовское расщепление 341
— — *магнитное* 548
Двухчастичное поглощение 399, 408
Двухчастичные переходы 558
Дебаевский радиус экранирования 97
Деформационный потенциал 223, 225
Деформация сдвига 225
Дипольно-запрещенные переходы 318
Дисперсия временна́я 449
— *пространственная* 449
Донорные примеси 147
Доплероны 190
Дырки 143
Дырочная проводимость 146
Дырочное представление 143

Закон дисперсии 149
— трех вторых Блоха 113
Запаздывающая флуоресценция 582
Звезда k-представления 27
Зона проводимости 146
Зонная структура кристалла 24

Изотопный эффект 281
Изоэнергетическая поверхность 126, 149
Инверсия времени 31

Квазиимпульс 23
Комбинационное рассеяние 575
Кондоновское приближение 392
Косые переходы 306
Коэффициент поглощения 300
k-пространство 17

Кристаллические классы 25
Кристаллографическая элементарная ячейка 15
Кубо—Гринвуда формула 299

Ларморовская частота 161
Ларморовский радиус 161
Лиувилля уравнение 296
— — линеаризованное 268
Локализованные состояния 132
Люминесценция 576

Магнитное давыдовское расщепление 548
— затухание Ландау 189
Магнитоакустический резонанс 212
Магнитосопротивление 192
Магноны 108, 116, 539
Малая точечная группа 29
Малые представления 30
Матрица взаимодействия 338
— массового оператора 525
— плотности 292
— собственной энергии 525
Метод псевдопотенциала 136
— эффективной массы 127
Модель «желе» 90
— плотной упаковки 329
Молекулярные экситоны 334
Моменты кривой поглощения 436
Монстры 150

Направление легкого намагничивания 104
Непрямые переходы 306
— экситоны 318
Нормальные волны 453, 474

Обменное взаимодействие 104
Одноэлектронные состояния 122
Операторы Паули 107
— трансляции 102
Оптическая ветвь колебаний 43
— — магнонов 109
Осцилляции магнитосопротивления 311
Открытая система 297

Парамагнитная спиновая волна 119
Параметрическая люминесценция 78
Параметр неадиабатичности 241
Пиппардовский резонанс 208
Плазменная волна 90
— частота 92, 100
Плазмоны 90, 186
Плоскость скольжения 25
Поверхность Ферми 145
— рассеяния 88
Показатель преломления 300
Поле анизотропии 104
— Холла 192, 198
Полуметаллы 147
Полупроводники *n*-типа 147
— *p*-типа 147
Поляритонный эффект 222
Поляритоны 67, 72, 351, 452
Полярон 248, 252
Представление чисел заполнения 140
Преобразования Хольштейна—Примакова 107
Приближение беспорядочных фаз 95
— Дебая 57
— Эйнштейна 57
Приведенные волновые векторы 21
Примеси акцепторные 147
— донорные 147
Проводимость дырочная 146
— несобственная 292
— примесная 292
— собственная 292
— электронная 146
Продольная релаксация 273, 276
Пространственная группа 25
— дисперсия 362, 449
— решетка 11
Процессы переброса 50, 226
Прыжковый механизм 532

Радиационное время жизни 273, 576
Разрешенные переходы 318
Расширенное *k*-пространство 123
Резонансное свечение 575
Релаксация поперечная 273
— продольная 273
Решетка Браве 11

Светоэкситоны 351
Синглетные возбуждения 503
— экситоны 503
Силовая матрица 42
Силы осцилляторов 353
Симметричная ячейка 14
Сингонии 12
Система координат волнового вектора 356
Слияние полос 30
Солитоны 422
Спиновые волны 104
Спин-орбитальное взаимодействие 104
Спин-спиновое взаимодействие 104
Существенные винтовые оси 25

Температура вырождения 154
— Кюри 102, 538
— Нееля 103, 538
Температурное излучение 576
Тензор проводимости 191
— обратной эффективной массы 125
— удельного сопротивления 191
Термализованная люминесценция 578
Тождество Вейля 612
Томас-фермиевский радиус экранирования 97
Точечная группа симметрии 12
Трансляционная симметрия 11
Триплетные экситоны 314, 505
Тушение люминесценции 577

Узельное представление 333
Установившийся режим 583

Фактор-группа 26
Фактор Дебая—Валлера 87
Ферми поверхность 145
— распределение 153
— энергия 141, 145
Флуоресценция 505, 577
Фотоны акустические 38
— оптические 43
Фосфоресценция 505, 577
Фотоны в кристалле 75
Френкелевские экситоны 334
Функция формы полосы поглощения 377

Химический потенциал 153
Холла коэффициент 197
Хольштейна—Примакова преобразование 107

Центрированные моменты 440, 592
Циклические граничные условия 19
Циклотронная волна 190
Циклотронная частота 161, 187
Циклотронное затухание геликонов 189
Циклотронный резонанс 172

Частота ларморовская 161
— циклотронная 161, 187

Широкополосное поглощение 414

Экранированный кулоновский потенциал 97
Экситон-магнитные возбуждения 551
Экситонная молекула 326
Экситоны Ванье—Мотта 312, 429
— вибронные 403
— диамагнитные 321
— квадрупольные 362
— магнитные 362
— непрямые 318
— одномерные 321
— продольные 451, 454
— френкелевские 334
— частицеподобные 422
— электрические 358
Электронная проводимость 146
Электронные полупроводники 147
Элементарная ячейка Вигнера—Зейца 14
— — кристаллографическая 15
— — примитивная 11
Энергия спаривания 280
— Ферми 141, 145
Эффект Купера 280
— Мейснера 279
Эффективная масса магнона 109
— — циклотронная 166
— — экситона 335, 346
— — электрона 271
Эффективное волновое уравнение 527