

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ТЕОРИЯ ЭКСИТОНОВ В КРИСТАЛЛАХ *)

Г. Хакен

СОДЕРЖАНИЕ

§ 1. Введение	565
А. Локализованные экситоны	568
§ 2. Полуклассическое рассмотрение	568
§ 3. Квантовомеханическое рассмотрение	572
Б. Нелокализованные экситоны в недеформируемой решетке	578
§ 4. Уравнение Шредингера и трансляционная инвариантность	578
§ 5. Исходные приближения в многоэлектронной волновой функции	579
§ 6. Эффективное уравнение Шредингера для двух частиц	583
§ 7. Движение экситонов по Геллеру и Маркусу	586
§ 8. Асимптотически точное решение для больших расстояний	589
§ 9. Правила отбора для оптических переходов	592
§ 10. Взаимодействие между электронами и экситонами, в особенности вблизи дефектов решетки	596
§ 11. Магнитные свойства экситонов	600
В. Нелокализованные экситоны в деформируемой решетке	602
§ 12. Общее уравнение Шредингера и трансляционная инвариантность	602
§ 13. Приближенные решения	603
§ 14. Вариационный принцип для суммы состояний	610
§ 15. Длина свободного пробега экситона	612
§ 16. Диффузия экситонов	614
§ 17. Заключительные замечания	616

§ 1. Введение

Спектр поглощения твердого тела состоит в общем случае из широких полос, что может быть теоретически истолковано с помощью известной зонной модели. Она исходит из того, что ядра расположены строго периодически в пространстве и не меняют своего положения со временем. Каждый электрон движется в заданном поле атомных остовов и среднего распределения заряда всех остальных электронов. Проблема многих тел в твердом теле этим самым сводится к задаче исследования движения одного электрона в строго периодическом потенциальном поле. Квантовомеханическое рассмотрение приводит к выводу, что движение электрона (радиус-вектор \mathbf{r}) в решетке описывается модулированной плоской волной $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ и $\langle \mathbf{r} \rangle$, где модулирующий множитель обладает периодичностью решетки. Уровни энергии, соответствующие этим состояниям движения электрона, распола-

*) H. Haken, Die Theorie des Exzitons im festen Körper, Fortschritte der Physik 6, 271—334 (1958). Перевод Э. И. Рашба и Ю. В. Цехмистренко.

гаются внутри разрешенных зон, разделенных запрещенными зонами. Отдельные энергетические уровни внутри зон заполняются, согласно принципу Паули, имеющимися электронами. Для оптических переходов существует правило отбора, согласно которому переходы происходят лишь между различными зонами при соблюдении закона сохранения $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{l}$ для квазиимпульсов электронов (\mathbf{k}' , \mathbf{k}) и световой волны (\mathbf{l})*).

Облучая, скажем, светом изолятор, у которого зоны до какой-то верхней полностью заняты, мы найдем, что поглощение начнется при энергиях световых квантов, превосходящих расстояние между полосами, причем спектр поглощения будет практически бесструктурным. Этот вывод экспериментально подтверждается на многих веществах. Но имеются, однако, важные исключения. Прежде всего, каждый реальный кристалл имеет дефекты решетки, например атомы примесей, которые обуславливают появление целого набора дискретных электронных уровней; между последними происходят переходы, в результате чего появляется линейчатый спектр, причем линии часто уширяются в относительно узкие полосы. С другой стороны, Хильш и Поль^{1,2}, исследуя край полосы поглощения щелочно-галогидных веществ, нашли, что на нем обнаруживается ряд пиков, т. е. он ни в коем случае не бесструктурен, как это следовало из зонной теории. Кроме того, уже из высоты пиков следовало, что этот эффект обусловлен поглощением света самой решеткой. Зонная теория в этом случае полностью отказывается. Объяснить этот факт в значительной степени удалось с помощью модели Гайтлера — Лондона, внешне совершенно противоположной зонной модели. В модели Гайтлера — Лондона в отличие от зонной модели, где электрон «поделен» между всеми зонами и молекулами, каждый электрон, напротив, остается у того атома или молекулы, которым он принадлежит при построении кристалла. В соответствии с этим оптический переход электрона в кристалле понимается как его переход внутри атома или группы молекул. В полуклассическом рассмотрении щелочно-галогидных кристаллов, например NaCl, учитывается переход электрона от Cl^- к Na^+ , причем даже получается качественное согласие (Хильш и Поль¹, фон Хиппель³). Приблизительно в то же время Френкель⁴ квантовомеханически исследовал поглощение света в модели Гайтлера — Лондона. Он обнаружил, что возбужденное состояние электрона может перемещаться от атома к атому (соответственно от молекулы к молекуле) и распространяться по решетке в виде волны. При этом переносится энергия, но не ток. Эта волна возбуждения была названа Френкелем экситоном. Поэтому в дальнейшем мы будем считать характерными для экситона следующие признаки:

1. Возбужденный электрон остается вблизи образовавшейся дырки, чем обуславливаются новые оптические переходы, не укладывающиеся в рамки зонной модели.

2. По решетке распространяется энергия возбуждения, но заряд при этом не переносится.

Связь указанных свойств продемонстрировали Анкер и Тафт⁵, исследуя внешний фотоэффект из щелочно-галогидных кристаллов. Эти экспериментаторы нашли, что вполне определенная группа электронов появляется только в том случае, когда частота света соответствует первому максимуму собственного поглощения, т. е. когда образуются экситоны. Согласно их взглядам, эти экситоны, перемещаясь по решетке, рекомбинируют с центрами окраски, причем освобождаются и выходят из кристалла электроны с энергиями, лежащими в определенном интервале.

*) Так как $|\mathbf{l}|$ значительно меньше, чем $|\mathbf{k}|$, мы всюду в дальнейшем пренебрегаем $|\mathbf{l}|$.

Жузе и Рывкин⁶ при исследовании внутреннего фотоэффекта в Cu_2O также пришли к выводу, что их результаты могут быть истолкованы только с привлечением экситонов^{*)}.

В то время как Френкель, а также Пайерлс⁷ рассматривали движение экситона в деформируемой решетке, ряд авторов с целью получения подробных качественных и количественных сведений ограничивались исследованием экситона в недеформируемой решетке. Слэтер и Шокли⁸ рассмотрели такие состояния, в которых возбужденный электрон не остается на той же группе молекул, что и дырка, а удален на большое расстояние от нее, причем это экситонное состояние, как многоэлектронное, должно описываться атомными функциями или блоховскими волнами. Представление о том, что электрон находится на больших расстояниях от дырки, и также факт, что состояние дырки может быть описано с помощью координаты только одной частицы (дырки), ведет к тому (как подробно показал Ваннье⁹), что экситон в рамках обычной зонной модели может рассматриваться просто как система двух тел. Если при этом использовать развитый Ваннье метод эффективной массы, то экситон представляется системой, состоящей из электрона с эффективной массой m_1 и дырки с эффективной массой m_2 ,двигающихся друг относительно друга по водородоподобным орбитам.

Поскольку обе частицы движутся в поляризуемом кристалле, в кулоновский потенциал должна войти диэлектрическая постоянная (Мотт¹⁰), однако в любом случае следует ожидать водородоподобный спектр.

В последние годы Хаяши¹³, Гроссу с сотрудниками^{11,12}, Никитину с сотрудниками^{14,15}, а также Апфелу и Хэдли¹⁶ в самом деле удалось обнаружить у Cu_2O такие водородоподобные спектры, которые могут быть приписаны экситонам. Этим линиям, очень резким по сравнению с максимумами у щелочно-галогидных кристаллов, могут быть приписаны водородные главные квантовые числа вплоть до $n=9$, чему соответствуют экситонные радиусы порядка нескольких сотен \AA . Оптические переходы из основного состояния кристалла в экситонные состояния с главным квантовым числом $n \geq 2$ неожиданно хорошо описываются формулой водородных термов $1/n^2$, в то время как терм с $n=1$ либо выпадает (Гросс¹²), либо вообще не проявляется, а соответствующая линия должна быть приписана дальней (красной) серии (Никитин¹⁵). Кроме уже упомянутых щелочно-галогидных веществ и закиси меди, были обнаружены (особенно в последние годы) и другие группы веществ, например галоиды серебра (Окамото¹⁷, Перни¹⁸) и галоиды тяжелых металлов (Хильш¹⁹, Никитин с сотрудниками²⁰) с линиями поглощения и испускания, объясняемыми, по крайней мере частично, экситонными переходами. Примечательно, что здесь речь идет исключительно о полярных кристаллах. Вообще же большое число кристаллов, которые подобно, например, Cu_2O имеют резкие линии, отнюдь не обнаруживают свойственной Cu_2O водородоподобной структуры, так что уже из эксперимента можно заключить, что появления водородоподобных экситонов следует ожидать лишь в чрезвычайно благоприятных случаях. Для истолкования экспериментального материала является в высшей степени важным теоретически рассмотреть экситон без вышеупомянутых упрощений. Так, Никитин²¹ предложил считать диэлектрическую постоянную в кулоновском потенциале $-\frac{e^2}{\epsilon r}$ переменной. Значительная доля изменения диэлект-

*) К такому же выводу пришли В. Е. Лашкарев и сотр. при исследовании фотопроводимости CdS (см. В. Е. Лашкарев и Г. А. Федорус, Изв. АН СССР, сер. физ. 16, 81 (1952); В. Е. Лашкарев, Е. А. Сальков, Г. А. Федорус, М. К. Шейнман, ДАН СССР 114, 1201 (1957)). (Прим. перев.)

рической постоянной с экситонным радиусом может быть объяснена взаимодействием экситона с колебаниями решетки *) (Хакен ²²).

Другая часть этого изменения получается при точном учете поляризационного действия электрона и дырки на остальные валентные электроны (Шоттки ²³, Тоедзава ²⁴, Хакен ²⁵). Далее, следует учесть, что диэлектрическая постоянная, а также эффективные массы электрона и дырки являются тензорами (Никитин ²⁶, Дрессельхауз ²⁷). Кроме того, есть указания на то, что существенно сказывается уточнение зонной структуры, в частности вырождение зон (Гросс ¹¹, Дрессельхауз ²⁷), и на то, что для оптических переходов важна геометрия решетки (фон Хиппель ³, Хильш и Поль ¹, Оверхаузер ²⁸). Дальнейшие важные проблемы в теоретическом изучении экситонов возникли из исследований экситонных спектров в электрических и магнитных полях (Гросс с сотрудниками ²⁹), для объяснения чего уже имеются расчеты Самойловича и Корнблита ³⁰, а также из наблюдений диффузии экситонов (Лашкарев и Карханин ³¹, Балканский и Брозер ³²).

Вычисления длины свободного пробега были проведены Лерганом и Бардиным ³³, Аксельмом и Фирсовым ³⁴, Хакеном ³⁵ и Трлифай ³⁶. Теории, которая исследовала бы все эти различные эффекты с единой точки зрения, пока не существует **).

Во всяком случае в трактовке большей части отдельных вопросов за последние годы был достигнут значительный прогресс, и целью настоящей статьи является освещение новейших результатов.

А. ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ ЭКСИТОНЫ

Максимумы поглощения у щелочно-галогидных веществ связывались, а частично и сейчас связываются, с электронными переходами, локализованными в одной группе атомов, т. е. возникающая пара электрон—дырка считается пространственно неподвижной. Хотя такой подход и является весьма нестрогим, так как на основе трансляционной симметрии идеальной решетки можно в общем виде показать (см. стр. 602), что таких локализованных экситонных состояний не существует, все же рассмотрение локализованных экситонов позволяет установить баланс энергии при электронных переходах.

При обсуждении локализованных экситонов ***)) мы начнем с полуклассического рассмотрения, при котором частота ν максимума поглощения получается из соотношения $h\nu = \Delta E$. Энергия электронного перехода ΔE рассчитывается в большей или меньшей степени классически.

§ 2. Полуклассическое рассмотрение

а) Определение положения первого максимума при $T=0$ («недеформируемая решетка»). Баланс энергии, связанный с переходом электрона от CI к Na^+ , может быть проще всего представлен с помощью циклического процесса. Для этого будем считать (вслед за Вольфом и Герцфельдом ³⁸) все остальные ионы решетки по-

*) Согласно этим расчетам можно понять выпадение терма с $n=1$ у Si_2O . Этому, однако, противоречит то, что соответствующая линия (Никитин ¹⁴) должна принадлежать упомянутой красной серии.

**) Ряд упомянутых проблем обсуждается в интересном сообщении Пекара ³⁷.

***)) Во избежание недоразумений отметим, что автор вкладывает в термин «локализованный экситон» несколько иной смысл, чем это принято в настоящее время в литературе, где это понятие тесно связывается с проблемой взаимодействия экситона с колебаниями решетки (см., например, Я. И. Френкель ⁴; А. С. Давыдов, Теория поглощения света в молекулярных кристаллах. Изд. АН УССР, Киев, 1951; Э. И. Рашба, Изв. АН СССР. сер. физ. 21, 37 (1957)). (Прим. перев.)

ложительными или отрицательными точечными зарядами. При удалении из этой решетки Cl^- должен быть преодолен кулоновский потенциал всех остальных ионов, который дается потенциалом Маделунга, т. е. потребуется энергия $U_M = e^2\alpha/r$ (α — постоянная Маделунга, равная 1,748 для решетки типа NaCl ; r — расстояние между ионами). Если затем убрать и Na^+ , то для получения изменения энергии следует вычесть из преодолеваемого потенциала Маделунга решетки $e^2\alpha/r$ кулоновский потенциал уже убранного Cl^- , т. е. в этом случае работа равна $U_M - \frac{e^2}{r} = (\alpha - 1) \frac{e^2}{r}$. Вне кристалла электрон удаляется из Cl^- с затратой энергии электронного сродства и переходит на Na^+ с выигрышем энергии ионизации I . После этого нейтральные атомы без изменения энергии снова вставляются в решетку. Общее изменение энергии дается формулой

$$h\nu = E - I + (2\alpha - 1) \frac{e^2}{r} \quad (\text{Вольф и Герцфельд}). \quad (2.1)$$

Эта формула дает положение первого максимума собственного поглощения щелочно-галогидных веществ с точностью до 30%. Предложенная Хильшем и Полем¹ формула

$$h\nu = E - I + \alpha \frac{e^2}{r} \quad (\text{Хильш и Поль}) \quad (2.2)$$

дает положение максимума совсем хорошо, хотя формула (2.1) гораздо лучше теоретически обоснована.

В то время как Борн³⁹ пытался устранить это несоответствие, полагая, что нейтрализация пары Cl^-Na^+ должна происходить где-то внутри, Клемм⁴⁰ указал, что только что использованная модель недостаточна, так как остальные ионы рассматриваются лишь как точечные заряды. Следует учесть, что вследствие деформируемости электронных оболочек в ионах могут индуцироваться диполи *).

В идеальной решетке эти индукционные действия компенсируются. Однако если рассмотреть вышеописанный циклический процесс, то как только будет удален Cl^- (см. рис. 1), действие иона A на ион B уже не будет скомпенсировано, так что на B индуцируется диполь. Вследствие этой поляризации окружающей среды при удалении ионов выигрывается поляризационная энергия U_p . Если же теперь вставлять нейтрализованные вне кристалла атомы обратно в решетку, то индукционное воздействие иона D на Cl не компенсируется больше Na^+ , так что на Cl , и соответственно на Na , индуцируются диполи, которые ответственны за адсорбцию нейтральных атомов. Дополнительно выигрывается именно эта адсорбционная энергия U_A . Получаем улучшенную формулу баланса энергии **):

$$h\nu = E - I + (2\alpha - 1) \frac{e^2}{r} - U_p - U_A \quad (\text{Клемм}). \quad (2.3)$$

Оценку порядка величины поляризационной энергии U_p , точнее подсчитанной Нейгебауэром⁴¹ квантовомеханически, получим (следуя

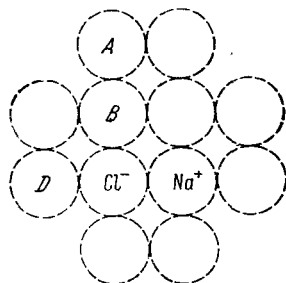


Рис. 1.

*) Вследствие принципа Франка—Кондона можно принять, что при оптических переходах ядра остаются в покое.

**) Уточнение этой формулы может быть получено при учете очень короткодействующего потенциала отталкивания ионов.

фон Хиппелю³), если учтем, что главная часть этой энергии обусловлена изменением поляризации анионов вследствие исчезновения катионов: на изолированную группу катион-анион, находящихся на расстоянии r_0 , приходится поляризационная энергия

$$\bar{U}_p = \beta \frac{e^2}{r_0^4} \quad (2.4)$$

(β — поляризуемость). Это не что иное, как энергия взаимодействия между катионом и диполем, который создает в анионе поле катиона. Появляющаяся при исчезновении катиона поляризационная энергия имеет форму, соответствующую (2.4), так что \bar{U}_p по порядку величины совпадает с U_p . Относительно U_A более точные рассуждения отсутствуют; фон Хиппель оценивал ее порядок величины в 1 эв. Описанный циклический процесс с легкостью может быть применен и к случаю отличных от нуля температур.

б) Определение положения первого максимума при $T > 0$ (деформируемая решетка) по фон Хиппелю³. Поскольку при температуре $T > 0$ ионы сами обладают энергией, которая в среднем дается выражением

$$\int_0^T c dT \quad (2.5)$$

(c — теплоемкость, отнесенная к одному атому), то при удалении первого иона затрачивается вместо энергии U_M (стр. 569) только энергия

$U_M - \int_0^T c dT$. При удалении следующего иона следует учесть, что рас-

стояние до уже удаленного иона испытывает тепловые колебания, так что вместо кулоновской энергии e^2/r надо взять усредненную по тепловым колебаниям кулоновскую энергию e^2/r_T и заменить $U_M - e^2/r$ выражением

$$U_M - \int_0^T c dT - \frac{e^2}{r_T}.$$

Особенно внимательно должна быть обсуждена энергия внедрения атомов. На первый взгляд может показаться, что и здесь средняя тепловая энергия может быть записана как $-2 \int_0^T c dT$, так что этот член,

зависящий от температуры, полностью выпадает из уравнения сохранения энергии. Следует, однако, учесть, что благодаря электронному переходу, обуславливающему нейтрализацию Cl^- и Na^+ , связь становится совершенно иной. С очень крутой потенциальной кривой, соответствующей ионной связи, происходит переход в очень пологую потенциальную яму, соответствующую атомному состоянию, причем в силу принципа Франка—Кондона расстояние между ядрами практически не меняется. Переход происходит с очень большой вероятностью, так что атомы удерживают лишь кинетическую часть средней тепловой энергии $2(3/2)kT$ и не удерживают примерно равную ей по величине потенциальную энергию.

Если мы захотим выразить это изменение энергии в терминах нашего циклического процесса, то в качестве выигрыша энергии при внедрении атома надо подставить величину $Q(T) = Q(0) - 3kT$. Получим,

следовательно, для энергии электронного перехода

$$h\nu = 3,14 \frac{e^2}{r} - 2 \int_0^T c dT - \frac{e^2}{r_T} - U_p + E - I - U_{M_0} + 3kT^* \quad (\text{фон Хиппель}). \quad (2.6)$$

Температурная зависимость максимума, с одной стороны, дается членом $-2 \int_0^T c dT + 3kT$, обуславливающим красное смещение, с другой — членом $-\frac{e^2}{r_T}$, который вызывает противоположное смещение вследствие увеличения расстояния r_T с ростом температуры. Вообще, в особенности у щелочно-галогидных веществ, преобладает красное смещение, иногда же наблюдается и фиолетовое смещение, например у TlCl (Хильш¹⁹).

Фон Хиппель сравнил температурное смещение максимума из формулы (2,6) с измерениями Фезефельдта⁴² на KCl и нашел для смещения следующее значение: от -253°C до 20°C 0,16 эв вместо измеренного 0,28 эв. Далее, фон Хиппель провел сравнение формулы (2,6) с результатами Хильша и Поля^{1,2} вплоть до температуры $T=293^\circ \text{K}$, причем для оценки U_p применялась формула (2,4), а величина $U_A(0)$ схематически бралась равной 1 эв. Согласно получалось вполне хорошее, однако выбор U_p и особенно U_A все еще не может считаться обоснованным.

в) Определение положения следующих максимумов. Наряду с первым максимумом поглощения, положение которого выше было определено теоретически, существуют и другие максимумы. Хильш и Поля нашли, что оба первых максимума являются дублетом с энергетическим расстоянием, определяемым только галогеном. Эта разность энергии, равная

$$\text{для Cl } 0,11 \text{ эв, для Br } 0,44 \text{ эв, для I } 0,94 \text{ эв} \quad (2.7)$$

и наблюдавшаяся ранее в газах и водных растворах, объясняется спин-орбитальным взаимодействием дырочного состояния в галоидах. Следующий, еще более коротковолновый максимум был объяснен фон Хиппелем как переход электрона от галогена к следующему металлическому иону. Энергия этого перехода, которая может быть рассчитана с помощью вышеописанного циклического процесса, лежит на $0,39 \frac{e^2}{r_0}$ выше, чем энергия, соответствующая первому максимуму. Сравнение с экспериментом для щелочно-галогидных веществ обнаруживает и здесь хорошее согласие. Несмотря на хорошее согласие с экспериментом, следует признать, что подобное квазиклассическое рассмотрение «оптического» электрона отнюдь не является достаточно строгим хотя бы потому, что де-бройлевская длина волны электрона в кристалле (начиная с энергии $\sim \text{эв}$) по порядку величины совпадает с расстояниями в решетке. Кроме того, этот расчет, например, не дает никаких сведений о силах осцилляторов и т. д. Все же из полуклассического рассмотрения можно видеть, какие из разнообразных взаимодействий играют роль и, следовательно, должны быть учтены и при квантовомеханическом рассмотрении.

1. Расчет энергии электронного сродства E и потенциала ионизации I требует знания точного потенциала Cl^- и Na^+ .

2. Вместо потенциала Маделунга следует рассматривать постоянно меняющееся поле всех остальных ионов.

Учет 1 и 2 означал бы переход от формулы (2,1) к квантовой механике.

*) Множителем 3,14 учтено влияние потенциала отталкивания.

3. Учет поляризации окружения означает, что следует рассмотреть взаимодействие «оптического» электрона с оболочечными электронами других ионов.

4. Понимание природы энергии адсорбции, т. е. поляризационной энергии обоих «оптически активных» ионов в поле всех остальных ионов, возможно при учете взаимодействия оболочечных электронов этих обоих ионов с остальными ионами и между собой.

5. При рассмотрении температурной зависимости к этим взаимодействиям, относящимся к недеформируемой решетке, следует добавить взаимодействие с колебаниями решетки, причем следовало бы учесть, что при электронном переходе меняется и тип связи.

Наряду с этими требованиями к квантовомеханической теории, которые вытекают уже из вышеприведенных классических представлений, имеются еще два, специфические для квантовой механики.

6. Все электроны, включая и оптические, должны рассматриваться как неразличимые, что, как известно, ведет к появлению «обменных членов».

7. Должно быть учтено энергетическое вырождение электронных состояний у шести соседних с хлором ионов натрия, а также трансляционное вырождение различных локализованных экситонов.

§ 3. Квантовомеханическое рассмотрение локализованного экситона

а) Недеформируемая решетка. В работах Декстера⁴³, а также Мута и Окуно⁴⁴, обсуждаемых в этом разделе, рассматривается движение оптически возбужденного электрона в поле неподвижной дырки, причем точный учет взаимодействия этого электрона с остальными оболочечными электронами не проводится. Если бы на Cl^- не оставалось дырки, то на электрон действовал бы лишь строго периодический потенциал идеальной решетки U_0 . Поскольку, однако, у Cl^- отсутствует $3p$ -электрон, из U_0 должен быть вычтен электрический потенциал, обусловленный распределением заряда $\rho_{3p} = |\psi_{3p}|^2$:

$$U_2 = -e \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau'. \quad (3.1)$$

Для больших расстояний ($r \gg 5a_0$, где a_0 — водородный радиус \hbar^2/me^2) потенциал (3.1) ведет себя, как кулоновский потенциал $-e^2/r$, для малых расстояний он является приближенно постоянным. Вследствие удаления $3p$ -электрона изменяется и распределение заряда электронов в Cl , однако настолько незначительно, что это изменение не учитывается*).

Важно, что возникающая дырка поляризует окружающие ионы, а именно их электронные оболочки (возможность деформации решетки пренебрегается). Эта поляризация электронных оболочек обуславливает экранировку потенциала, создаваемого дыркой на больших расстояниях, т. е. здесь $-\frac{e}{r}$ должно быть заменено на $-\frac{e}{\epsilon_\infty r}$ (ϵ_∞ — диэлектрическая постоянная при высоких частотах), тогда как на малых расстояниях U_2 по-прежнему может считаться постоянным. В то время как в рассуждениях Декстера не входит точный вид потенциала, обусловленного ψ_{3p} , Мута и Окуно применяют точное выражение. При этом они исходят из

*) Если же удалить при образовании рентгеновского экситона $1s$ -электрон, эффективный заряд ядра, а с ним вместе и распределение заряда электронов изменяются существенно, так что надо вводить соответствующий дополнительный потенциал U_1 .

полученной Декстером по данным Хартри функции ψ_{3p} :

$$\psi_{3p}(r) = \left[\left(\frac{r}{24} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{A}{2} \right)^{\frac{5}{2}} \right] \left(e^{-\frac{r}{A}} - 23,2e^{-\frac{r}{B}} \right) Y_1(\theta), \quad (3.2)$$

где $A = a_0/1,1$, $B = a_0/8$, усредняя затем по пространственным направлениям. Поляризационное действие дырки на окружение снова учитывается заменой U_2 на U_2/χ . Поскольку, однако, вследствие быстрого движения оптического электрона неясно, насколько полно успевают поляризоваться соседние электронные оболочки, Мутто и Окуно принимают для χ значение между 1 и ∞ и подбирают χ только на заключительном этапе. Отвлекаясь от незначительных различий в выборе потенциала, видим, что в обоих случаях возникает задача решения уравнения Шредингера, описывающего движение электрона в поле с периодичностью решетки, на которое накладывается поле с локальным потенциалом:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_0 + U_{\text{лок}} \right) \psi = E\psi. \quad (3.3)$$

Стандартный метод решения этой задачи заключается в том, чтобы представить искомую волновую функцию ψ в виде суперпозиции блоховских волн в идеальной решетке:

$$\psi = \sum C_k e^{ikr} u_k(\mathbf{r}). \quad (3.4)$$

При этом, как обычно, приближенно ограничиваемся суммированием по одной энергетической зоне. Коэффициенты C_k и энергия E подлежат определению, причем как Декстер, так и Мутто и Окуно прибегают к дальнейшим упрощениям. У Декстера оно заключается в том, что, полагая $u_k \cong u_0$, он выносит $u_0(\mathbf{r})$ из-под знака суммы в (3.4). Если к тому же положить

$$\sum C_k e^{ikr} = f(\mathbf{r}), \quad (3.5)$$

то получим декстеровское выражение $\psi = f(\mathbf{r}) u_0(\mathbf{r})$.

Подставляя это в (3.3), учитывая, что u_0 удовлетворяет шредингеровскому уравнению для электронов в идеальной решетке и пренебрегая возникающим членом $\frac{\text{grad } f \cdot \text{grad } u_0}{u_0}$, получим уравнение для определения f :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{\text{лок}} \right) f(\mathbf{r}) = E' f(\mathbf{r}). \quad (3.6)$$

Мутто и Окуно при определении коэффициентов опираются на более строгие рассуждения Ванье⁹, Слэтера⁴⁵ и Костера⁴⁶. Если собрать коэффициенты C_k в согласии с формулой (3.5) в $f(\mathbf{r})$, то эти рассуждения приведут к уравнению, вполне аналогичному (3.6), только вместо массы свободного электрона m появляется эффективная масса m^* . Поскольку, однако, у щелочно-галогидных кристаллов $m^* \cong m$, различие обоих уравнений не очень существенно, m^* впоследствии используется Мутто и Окуно как свободный параметр. Для $f(\mathbf{r})$ Декстер выбирает выражение $e^{-r/3a_0}$ в соответствии с расчетами Тиббза⁴⁷. Мутто и Окуно берут ту же функцию $e^{-r/z/a_0}$, где z , однако, является новым вариационным параметром. Для значений $m^* = 0,85$ и $\chi = 2,13$, выбор которых обосновывается ниже, получается $z = 0,3$, в хорошем согласии с выражением Декстера. Для искомой волновой функции (3.4) получаем затем *)

$$\psi_{\text{экс}} = 2(3a_0)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{3a_0}} u_0(\mathbf{r}) \quad (\text{Декстер}) \quad (3.7)$$

*) u_0 подсчитано Тиббзом⁴⁷ для направления (1,0,0) в NaCl. Вблизи Cl^- она ведет себя, как 4s-функция Cl^- , вблизи Na^+ — как 3s-функция Na^+ .

и соответственно

$$\psi_{\text{экс}} = 2 \left(\frac{a_0}{z} \right)^{-\frac{3}{2}} \sum_j e^{-\frac{zr_j}{a_0}} a(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (\text{Муто и Окуно}), \quad (3.8)$$

где a — функции Ванье, обсуждаемые на стр. 581. С помощью (3.2) и (3.7) Декстер определяет сечения образования экситонов с поглощением света, т. е. сечения перехода $3p$ -электрона Cl^- в состояние $\psi_{\text{экс}}$ (что соответствует первому максимуму поглощения NaCl), а также перехода $3p$ -электрона в непрерывный спектр. Этому второму переходу, согласно Мотту¹⁰, соответствует второй, коротковолновый максимум NaCl . Применяя формулу для сечения поглощения, отнесенную к одному электрону и к единичному интервалу частоты,

$$\sigma = \frac{4\pi^2 e^2}{9\hbar c} \frac{2\nu}{\pi \Delta\nu} |R|^2 \quad (3.9)$$

(ν — частота максимума, $\Delta\nu$ — полуширина, R — матричный элемент оптического перехода), Декстер получает для перехода $3p \rightarrow$ экситон (с $\nu/\Delta\nu = 7$)

$$\sigma_{\text{экс}} = 4,3 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2 \quad (3.10)$$

и силу осциллятора 0,07, а для перехода $3p \rightarrow$ непрерывный спектр (с $\lambda_{\text{max}} = 1280 \text{ \AA}$)

$$\sigma_{\text{непр}} = 2,7 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2. \quad (3.11)$$

Хотя из этих формул следует, что $\sigma_{\text{экс}}/\sigma_{\text{непр}} = 1,6$, а экспериментально оба пика одинаковы, все же согласие может считаться вполне хорошим.

Для коэффициента поглощения, определяемого формулой $\tau = \sigma x$, число $3p$ -электронов в 1 см^3 получается $\tau = 5,9 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, тоже в хорошем согласии с вероятным экспериментальным значением $10^5 - 10^6 \text{ см}^{-1}$.

Качественно эти результаты могут быть перенесены и на галоиды серебра. Поскольку их диэлектрическая постоянная примерно равна 4–5, в отличие от 2,25 у NaCl , электронная плотность в экситоне простирается на большие расстояния, в то время как $3p$ -функция Cl^- , естественно, остается неизменной. В соответствии с этим матричный элемент R меньше, что и подтвердили измерения Фезефельдта⁴² на AgCl .

Муто и Окуно показали, что эта модель в состоянии дать энергию экситона (у KCl). Для этого они интерпретируют длинноволновый максимум как поглощение экситона и второй, коротковолновый — как границу серии. Разность энергий обоих максимумов в соответствии с этим представляет собой расстояние от основного состояния экситона до нижнего края зоны.

Авторы находят это экспериментальное значение энергии, выбирая эффективную массу $m^* = 0,85$ и $\kappa = 2,13$, т. е. полное значение, совпадающее с ε_∞ у KCl .

Поскольку оба значения кажутся разумными также и из других соображений, этот расчет энергии говорит в пользу описанной модели *).

*) И. М. Дыкман и А. А. Церцвадзе (ЖЭТФ 34, 1319 (1958)) вычислили энергию образования экситона в NaCl на основе модели, согласно которой возникновение экситона связано с переходом одного из электронов p -оболочки Cl^- на s -оболочку шести ближайших ионов Na^+ . В результате расчета, не содержащего свободных параметров, получено удовлетворительное согласие с экспериментом. (Прим. перев.)

б) Деформируемая решетка. Состояния локализованного экситона в деформируемой решетке исследовал Дыкман⁴⁸, рассматривая дырку как неподвижный точечный заряд и сводя проблему к задаче одного тела. Взаимодействие экситонного электрона с колебаниями решетки он рассматривает в адиабатическом приближении. Это означает, что электрон движется гораздо быстрее, чем колеблются ионы, т. е. электрон успевает совершить много оборотов за время, в течение которого ион остается практически неподвижным; в соответствии с этим волновая функция электрона содержит координаты ионов ξ_λ только в качестве параметров: $\psi(\mathbf{r}, \xi_\lambda)$. Напротив, ионы «чувствуют» только среднее распределение заряда электронов. В зависимости от положений ионов меняется энергия электронов, т. е. она является функцией координат ионов. Поскольку энергия системы электрон + колебания ионов стационарна, изменение энергии электронов меняет потенциальную энергию ионов $\Delta U = E(\xi)$. Рассмотрение взаимодействия электрона с колебаниями ионов распадается, следовательно, на две задачи:

1. Расчет электронного движения и электронной энергии при зажатых ионах (с координатами ξ_λ).

2. Расчет колебаний ионов с учетом добавочной потенциальной энергии $\Delta U = E$.

При решении первой задачи Дыкман принимает, что зависящее от дырки потенциальное поле имеет простой вид $-\frac{e^2}{r}$, а потенциал ионов зависит от их мгновенных положений ξ_λ , как $U_\lambda(\mathbf{r} - \xi_\lambda)$:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{r} + \sum_{\lambda} V_{\lambda}(\mathbf{r} - \xi_{\lambda}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}). \quad (3.12)$$

В согласии с полуклассическим расчетом (обсужденным в § 2) можно предположить, что на электрон действует главным образом поле шести соседних ионов металла, поэтому Дыкман в (3.12) оставляет лишь потенциал U_λ этих шести соседних ионов. Однако в отличие от полуклассического рассмотрения, когда достаточно было рассмотреть переход электрона на какой-нибудь один из шести соседних ионов, в квантовомеханическом расчете вследствие приближенной независимости энергии от того, на каком из шести ионов металла останется электрон, следует просуммировать по этим различным электронным состояниям $a_\lambda(\mathbf{r} - \xi_\lambda)$:

$$\psi = \sum_{\lambda=1}^6 C_\lambda a_\lambda(\mathbf{r} - \xi_\lambda). \quad (3.13)$$

Функции a должны при этом описывать $4s$ -электрон свободного атома калия^{*)}.

Энергия $E(\xi_\lambda)$ и коэффициенты C_λ определяются с помощью обычного вариационного принципа. Для нижайшего состояния, как и следовало ожидать, все коэффициенты имеют одинаковые знаки, т. е. функция ψ , грубо говоря, ведет себя, как функция s -состояния, в то время как более высокие состояния имеют узлы. Мы можем теперь обратиться к исследованию движения ионов. Наряду с силами, дей-

*) Аналитическое выражение a , выбранное с целью наилучшего совпадения с табличными величинами, рассчитанными Д. Р. Хартри и В. Хартри⁴⁹ с учетом электронного обмена для K , имеет вид $a(\rho) = A(b - \rho) e^{-\beta \rho}$, где $b = 1,62$, $\beta = 0,57$ в атомных единицах длины; $V_\lambda(\rho)$, найденное таким же образом на основании работы Д. Р. Хартри и В. Хартри⁵⁰, равно $(-e^2/\rho)(1 + 18e^{-\gamma \rho})$.

ствующими на ион (ξ_λ) в идеальной решетке, здесь имеется сила, обусловленная дыркой $e_i e/r^2$, и сила \mathbf{K}_λ , возникающая благодаря дополнительной потенциальной энергии ионов ΔU : $\mathbf{K}_\lambda = -\partial \Delta U / \partial \xi_\lambda$. В результате учета этих дополнительных сил получаем естественный из наглядных соображений вывод, что экситон в хорошем приближении действует на свое окружение, как мультиполь с центральным единичным положительным зарядом и с одинаковыми отрицательными зарядами величины $1/6$, расположенными на шести ионах калия.

Дыкман допускает, что этот мультиполь действует на ионы, как на жесткие заряды и диполи, возникающие в ионах вследствие подвижности электронных оболочек. Поскольку Дыкман показал, что эта поляризуемость при перемещениях ионов играет второстепенную роль (если не полностью пренебрежима), будем с самого начала излагать теорию в упрощенной форме с учетом только взаимодействия между зарядами. Рассмотрим смещения ионов сорта i ($i=1$ — щелочной металл, $i=2$ — галоген) из положения равновесия ξ , обозначив их как $\mathbf{u}_i(\xi)$. Изменение импульса одного иона прежде всего обусловлено взаимодействием с остальными ионами, которое, как известно, может быть приближенно выражено в виде линейной комбинации смещений других ионов: $\mathbf{W}_{i\lambda}(\mathbf{u}) = \sum d_{i,\xi_\lambda} \mathbf{u}_i(\xi_\lambda)$, а также дополнительной силой, возникающей благодаря наличию мультиполя:

$$\mathbf{K}_i(\xi) = e_i e \left(\frac{\xi}{|\xi|^3} - \frac{1}{6} \sum_{\lambda=1}^6 \frac{\xi - \xi_\lambda}{|\xi - \xi_\lambda|^3} \right). \quad (3.14)$$

Уравнение движения выделенного иона гласит:

$$m_i \ddot{\mathbf{u}}_i(\xi) + \mathbf{W}_{i,\lambda}(\mathbf{u}) = \mathbf{K}_i(\xi). \quad (3.15)$$

В нем различные ионные смещения связаны друг с другом благодаря члену $\mathbf{W}(\mathbf{u})$. Можно, однако, по аналогии со случаем идеальной решетки ввести новые координаты q , описывающие несвязанные колебания. Для этого смещения \mathbf{u} представляют в виде суперпозиции распространяющихся по кристаллу плоских волн $e^{i\mathbf{w} \cdot \mathbf{z}}$ с направлением поляризации \mathbf{e}_i^k *):

$$\mathbf{u}_i(\xi) = \sum_w \sum_{k=1}^6 q_k(\mathbf{w}, t) \mathbf{e}_i^k e^{i\mathbf{w} \cdot \mathbf{z}}. \quad (3.16)$$

В новых координатах уравнение движения (3.15) принимает вид

$$\mu a^2 (\ddot{q}_k(\mathbf{w}, t) + \omega_k^2 q_k(\mathbf{w}, t)) = \tilde{K}_k(\mathbf{w}). \quad (3.17)$$

При этом обозначено: μ — приведенная масса ионов, ω — частота колебаний решетки, a — постоянная решетки. \tilde{K}_k дается выражением

$$\tilde{K}_k(\mathbf{w}) = \frac{1}{N} \sum_{i, \xi_\lambda} \mathbf{e}_i^k \mathbf{K}_i(\xi_\lambda) e^{-i\mathbf{w} \cdot \xi_\lambda}. \quad (3.18)$$

Поскольку \tilde{K} не зависит от времени, действие силы проявляется только в сдвиге положения равновесия q на

$$\frac{\tilde{K}}{\mu a^2 \omega_k^2}. \quad (3.19)$$

*) Индекс k означает суммирование по различным ветвям и направлениям поляризации колебаний решетки.

Такое же смещение получится и при квантовомеханическом рассмотрении колебаний ионов.

Этим самым определено движение ионов под влиянием экситона. Результат становится особенно наглядным, если подставить q , определяемые уравнением (3.17), в разложения смещений ионов (3.16): наличие постоянных дополнительных членов (3.19) приведет к смещению равновесных положений, около которых колеблются ионы. Различие положений равновесия ионов до и после оптического экситонного перехода непосредственно отражается на форме экситонных полос поглощения и излучения. Вследствие принципа Франка—Кондона электронный переход происходит настолько быстро, что ионы не меняют своего мгновенного положения (и, следовательно, не меняется их мгновенная кинетическая энергия). Однако, поскольку до и после электронного перехода положение равновесия ионов различно, их потенциальная энергия, а значит и полная энергия колебаний, меняется. В зависимости от того, при каком мгновенном значении положения ионов произошел оптический переход, энергия поглощаемого или изучаемого светового кванта может принимать различные значения, что проявляется в отличной от нуля ширине линии (лучше сказать, полосы) поглощения. Теория Пекара⁵¹, а также теория Хуанга и Рис⁵² позволяют оценить полуширину полосы по смещению положений равновесия:

$$\Delta\omega = 2\sqrt{2\ln 2}\sqrt{g}, \quad (3.20)$$

где

$$g = \frac{N\mu a^2}{\hbar} \sum_{\mathbf{wk}} |q_k(\mathbf{w})|^2 \omega_k^3(\mathbf{w}) \left(n_k(\mathbf{w}) + \frac{1}{2} \right), \quad (3.21)$$

n — средние планковские числа заполнения осцилляторов, а q_k — введенные выше смещения положений равновесия. Используя (3.20), Дыкман получает

$$\text{для } T = 0^\circ \text{ К} \quad g = 0,267 \frac{e^3}{2a^2\hbar} (a_{\text{и}})^{-\frac{1}{2}},$$

$$\text{для } T = 300^\circ \text{ К} \quad g = 0,845 \frac{e^3}{2a^2\hbar} (a_{\text{и}})^{-\frac{1}{2}}.$$

При этом для полуширины экситонного перехода в KCl при комнатной температуре имеем $\Delta\omega = 5 \cdot 10^{14} \text{ сек}^{-1}$ ($\sim 0,33 \text{ эв}$) (и для $T = 0^\circ \text{ К}$ величину, меньшую в $1/\sqrt{3}$ раз). Это значение, кажется, находится в удовлетворительном согласии с результатами измерений Хильша и Поля^{1,2} и Шнейдера и О'Брайана⁵³.

Обсуждение

а) Д в и ж е н и е э л е к т р о н а. Предпосылкой приближенного метода рассмотрения локализованного экситона является допущение о том, что дырка не имеет собственных степеней свободы. При рассмотрении же электрона (отвлекаясь от различия между классическим и квантовомеханическим случаями) используют два различных предположения: согласно Декстеру и Мутто и Окупо, возбужденный электрон в дальнейшем локализуется преимущественно у Cl^- , Дыкман (а недавно и Оверхаузер²⁸; см. также стр. 593) в дополнение к полуклассическому приближению допускает, что электрон «поделен» между шестью ближайшими ионами металла. Чтобы решить вопрос о том, какое из двух предположений следует предпочесть, можно использовать работу Тиббза⁴⁷, рассчитавшего

волновую функцию лишнего электрона в идеальной строго периодической решетке KCl. Согласно его результатам, вероятность нахождения лишнего электрона в окрестности иона Cl^- по меньшей мере того же порядка величины, что и в окрестности иона K^+ . Локализация электрона у иона Cl^- только усиливается в случае экситона, когда на Cl^- находится дырка, т. е. дополнительно создается потенциал притяжения *).

б) Учет теплового движения. Как полуширина, так и положение экситонных полос существенно зависят от температуры. Определение температурной зависимости является важной задачей теории. Полуклассическая теория, хотя и грубо, передает смещение положения полос, но ничего не говорит об их ширине. Напротив, теория Пекара—Дыкмана дает возможность подсчитать изменение полуширины, но принципиально не в состоянии дать смещение полос.

Тот факт, что это обусловлено неучетом изменения силы связи ионов (и соответственно частот колебаний) при электронном переходе (учитывается только смещение ионов из положения равновесия), в частных случаях следует из самой теории; кроме того, это ясно наглядно: полуклассический вывод температурного смещения, по фон Хиппелю, существенно опирается на изменение силы связи при электронном переходе. В работах Майера⁵⁴ изложены плодотворные идеи об учете изменения частоты, а следовательно, и температурного смещения полос в аналогично поставленной задаче F -центра.

Б. НЕЛОКАЛИЗОВАННЫЕ ЭКСИТОНЫ В НЕДЕФОРМИРУЕМОЙ РЕШЕТКЕ (МНОГОЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ)

В то время как в работах, которые рассматривались в предыдущем разделе, экситон рассматривался в одноэлектронном приближении, теперь следует рассмотреть методы, трактующие экситон с самого начала как многоэлектронную проблему. По существу твердое тело представляет собой систему очень многих электронов и атомных ядер, между которыми действуют сравнительно интенсивные кулоновские силы. Поэтому вовсе не очевидно, а скорее, как подчеркивают многие авторы, например Слэтер⁵⁵ и Вонсовский⁵⁶, в высшей степени сомнительно, что взаимодействием между электронами можно пренебречь или учесть его путем введения некоторого среднего потенциала. Чтобы избежать этих возражений, следует положить в основу исследования уравнение Шредингера, учитывающее взаимодействие электронов с ядрами и между собой. Ограничение, используемое в этой главе, заключается в пренебрежении движением ядер, точнее сказать, последние считаются неподвижными и расположенными строго периодически с периодом решетки.

§ 4. Уравнение Шредингера и трансляционная инвариантность

Рассматриваемое в этом параграфе уравнение Шредингера имеет вид

$$\left\{ \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right\} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (4.1)$$

В нем первая сумма — это оператор кинетической энергии электронов, а вторая — оператор потенциальной энергии электронов в поле атомных

*) Критическое сравнение различных приближений можно найти в недавно появившейся работе Д. Л. Декстера (Phys. Rev. 108, 707 (1957)).

ядер. Последняя сумма описывает взаимодействие электронов между собой.

Выводам, которые следуют из этого уравнения и могут быть получены строго, посвящены работы Фольца и Хакена⁵⁷ и Вонсовского⁵⁶. Поскольку мы здесь рассматриваем идеальную решетку, оператор Гамильтона не меняется, если одновременно сдвинуть все электронные координаты на вектор решетки:

$$T: \mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_i + \mathbf{a}. \quad (4.2)$$

Поскольку определенный (4.2) оператор трансляции коммутирует с гамильтонианом, решения ψ всегда могут быть выбраны так, чтобы они были не только собственными функциями H , но и собственными функциями T :

$$T\psi = \lambda\psi. \quad (4.3)$$

Применяя оператор T n раз к ψ , получим вследствие (4.3)

$$T^n\psi = \psi(\mathbf{r}_1 + n\mathbf{a}, \dots, \mathbf{r}_N + n\mathbf{a}) = \lambda^n\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (4.4)$$

Так как функция ψ должна оставаться ограниченной, λ^n по модулю не может возрастать безгранично, что возможно, только если $\lambda = e^{i\alpha}$, где α вещественно. Выберем α в форме $\mathbf{K}\mathbf{a}$. Тогда для ψ получаем уравнение

$$\psi(\mathbf{r}_1 + \mathbf{a}, \dots, \mathbf{r}_N + \mathbf{a}) = e^{i\mathbf{K}\mathbf{a}}\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (4.5)$$

которое, согласно Фольцу⁵⁷, удовлетворяется при

$$\psi_{\mathbf{K}} = e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}} U_{\mathbf{R}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j). \quad (4.6)$$

При этом U периодически с периодом решетки по координате \mathbf{R} центра тяжести электронов, но может произвольным образом зависеть от относительных координат. Эта форма решения, которая для одного электрона сводится к бегущей блоховской волне $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, означает, что вся система электронов движется в форме волны по решетке, причем, разумеется, все точки решетки равноправны. Этот вывод подтверждается расчетом вероятности нахождения электрона в произвольной точке \mathbf{r} :

$$\omega(\mathbf{r}) = \dots \int \sum_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \psi_{\mathbf{R}}^* \psi_{\mathbf{R}} d\tau_1 \dots d\tau_N. \quad (4.7)$$

На основании (4.6) немедленно получается, что $\omega(\mathbf{r})$ периодически с периодом решетки, или, иначе говоря, в идеальной решетке не существует локализованных электронных состояний, следовательно, не существует и локализованных экситонных состояний.

Ниже на примере френкелевской теории экситонов будет показано, как из локализованных экситонных функций можно получить нелокализованные функции.

§ 5. Исходные приближения в многоэлектронной волновой функции

а) Разложение по атомным функциям. Первым исследованием экситонных функций с учетом трансляционной инвариантности (4.5) мы обязаны Френкелю⁴. При этом Френкель исходил из представлений модели Гайтлера — Лондона. Для простоты рассмотрим линейную цепочку из одинаковых атомных ядер, с каждым из которых связан один электрон.

В модели Гайтлера — Лондона основное состояние кристалла характеризуется тем, что электрон 1 находится в основном атомном состоянии

$$\vec{R} = \frac{\sum \vec{r}_i}{N}$$

у ядра 1, электрон 2 — в основном атомном состоянии у ядра 2 и т. д.; полная волновая функция при этом равна

$$\psi = a_1(\mathbf{r}_1) \dots a_N(\mathbf{r}_N). \quad (5.1)$$

Поскольку электроны неразличимы и, кроме того, подчиняются статистике Ферми, следует антисимметризовать эту волновую функцию, что, как известно, удается сделать, построив детерминант

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} a_1(\mathbf{r}_1) & a_2(\mathbf{r}_1) & \dots & a_N(\mathbf{r}_1) \\ & (\mathbf{r}_2) & & (\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ & & & (\mathbf{r}_N) \\ & (\mathbf{r}_N) & & (\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (5.2)$$

Для дальнейшего обсуждения достаточно рассмотреть в качестве «представителя» детерминанта произведение всех членов, расположенных по главной диагонали, т. е. как раз произведение (5.1). Допустим теперь, что кристалл возбужден световой волной. По аналогии с поглощением света атомами (или молекулами) газа, когда возбужденный электрон остается в том же атоме, но в возбужденном состоянии или при достаточно высоких энергиях световых квантов покидает атом, можно и для кристалла рассмотреть эти два случая.

Поскольку в зонной модели рассматривается только второй случай, Френкель исследовал первый случай, при котором возбужденный электрон остается возле своего ядра в возбужденном атомном состоянии.

Волновую функцию нового состояния кристалла мы получим из функции основного состояния заменой атомной функции a , относящейся к ядру n , функцией \tilde{a} :

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} a_1(\mathbf{r}_1) \dots \tilde{a}_n(\mathbf{r}_1) \dots a_N(\mathbf{r}_1) \\ & (\mathbf{r}_2) \dots & (\mathbf{r}_2) \dots & (\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ & & & (\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (5.3)$$

Атомные волновые функции a и \tilde{a} , конечно, простираются и в область, занятую соседними ядрами. Согласно квантовой механике, это означает, что электрон с ядра $n-1$, например, может переходить на ядро n и, наоборот, возбужденный электрон с ядра n может переходить на ядро $n-1$. Если оба эти электрона совершают свой переход одновременно, то электронная система в целом обладает после перехода той же структурой, что и до перехода. Если же при этом возбужденный электрон атома n переходит в соответствующее возбужденное состояние на этом $n-1$, а электрон из основного состояния атома $n-1$ переходит в основное же состояние на атом n , то и полная энергия системы при этом не меняется. Мы нашли, следовательно, что состояние (5.3) нестационарно и может двигаться по решетке без притока энергии. К стационарному решению мы придем, строя линейные комбинации функций (5.3), причем коэффициенты будем определять из условия, чтобы новая функция «правильно» вела себя при трансляции, определяемой (4.5):

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{K}n\mathbf{a}} \psi_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (5.4)$$

Возбужденное состояние электрона движется по решетке в виде волны. Как легко показать, с волновой функцией (5.4) не связан ток.

Слэтер и Шокли⁸ рассмотрели для полноты картины и такие экситонные состояния, в которых возбужденный электрон находится у ядра $m+n$ и удален от ядра m с соответствующей дыркой на расстояние $|n|$. Эта конфигурация, описываемая детерминантом

$$A(m, m+n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \dots a_{m-a}(r_1) \tilde{a}_{m+n}(r_1) a_{m+a}(r_1) \dots \\ (r_2) & (r_2) & (r_2) \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{vmatrix}, \quad (5.5)$$

является энергетически вырожденной как с конфигурациями, получаемыми из нее трансляцией, так и с конфигурациями с таким же (или приближенно таким же) расстоянием электрон — дырка. Первое вырождение отражено линейной комбинацией типа (5.4), а учет второго вырождения приводит к линейным комбинациям с пока что неизвестными коэффициентами

$$\sum_m e^{i\mathbf{k}m} \sum_n c_n A(m, m+n). \quad (5.6)$$

В § 6 мы обсудим попытку нахождения c_n , которые определяют относительное движение электрон — дырка. Движение центра тяжести описывается фактором $e^{i\mathbf{k}m}$.

Мы используем запоминающуюся терминологию Шоттки, называвшего (5.4) «волной перебрасывания» («Klappwelle»), а (5.6) — «волной вращения» («Drehwelle»).

б) Разложение по блоховским волнам и связь с атомными функциями. В отличие от большинства теоретических исследований, в особенности в области металлов, в которых используется зонная модель, Френкель построил свое понятие экситона на модели Гайтлера — Лондона.

Как раз для изоляторов последняя модель, несомненно, обладает преимуществом большей наглядности.

Однако все практические расчеты, начиная с расчета энергии, очень усложняются тем, что атомные функции, принадлежащие различным атомам, строго говоря, не ортогональны*) друг другу, в то время как блоховские волны строго ортогональны.

Естественно попытаться, с одной стороны, сформулировать френкелевскую модель с помощью блоховских волн (Слэтер и Шокли⁸) и, с другой стороны, заменить атомные функции другим набором функций, по-прежнему локализованных, но ортогональных.

Начнем с изложения решения второй задачи, решенной Ванье⁹. Будем исходить из набора блоховских волн, которые можно найти методом самосогласованного поля Хартри — Фока, и построим путем суммирования по всем векторам \mathbf{k} зоны волновой пакет формы

$$a(\mathbf{r}-\mathbf{n}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}n} b_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (5.7)$$

Эта функция a локализована возле узла n , что легко можно понять из предложенного Ванье примера: положив в блоховской волне $b_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}r} \tilde{b}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ обладающую периодичностью решетки функцию $\tilde{b}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ не

*) Поэтому часто вовсе пренебрегают «интегралами перекрытия», что, однако, как показал, например, Слэтер⁵⁵, ведет к весьма значительным ошибкам.

зависящей от \mathbf{k} , получим для случая одного измерения

$$\frac{\sin \left[\frac{\pi}{a} (x-n) \right]}{\frac{\pi}{a} (x-n)} \tilde{b}(x) \quad (a - \text{постоянная решетки}), \quad (5.8)$$

т. е. локализацию возле точки $x = n$. Тот же результат получается и для случая трех измерений. Без труда доказывается и ортогональность функций (5.7). Согласно формуле (5.7) локализованные функции a получаются из b суммированием по \mathbf{k} . Наоборот, блоховские волны можно получить из функций Ваннье, умножая (5.7) на $\frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}}$ и суммируя по \mathbf{n} :

$$b_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} a(\mathbf{r} - \mathbf{n}). \quad (5.9)$$

Функции Ваннье входят в блоховские функции таким же образом, как раньше входили атомные функции (в блоховском приближении). Рассмотрев соотношения между локализованными и нелокализованными одноэлектронными функциями, обратимся к полной функции всех электронов кристалла. Основное состояние кристалла описывается с помощью детерминанта типа (5.2), составленного из локализованных функций, а в блоховской теории — с помощью детерминанта

$$\begin{vmatrix} b_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1) & \dots & b_{\mathbf{k}_n}(\mathbf{r}_1) \\ & & (\mathbf{r}_2) & & (\mathbf{r}_2) \\ & & \vdots & & \vdots \\ & & \vdots & & \vdots \\ & & \vdots & & \vdots \end{vmatrix}, \quad (5.10)$$

причем все значения \mathbf{k} одной зоны входят по одному разу. Подставляя вместо этих b разложения (5.9), заметим (Слэтер и Шокли⁸), что оба детерминанта идентичны*).

Следовательно, по существу описание основного состояния в обеих моделях полностью идентично.

Рассмотрим теперь «локализованное» экситонное состояние $A(\mathbf{m}, \mathbf{n})$, в котором электрон изъят из атома \mathbf{m} и перешел в возбужденное состояние \tilde{a} на атом \mathbf{n} .

С помощью (5.9) можно вместо локализованных функций (5.7) ввести блоховские волны. Получающийся таким образом детерминант из линейных комбинаций блоховских волн может быть снова разложен по детерминантам из простых блоховских волн (Слэтер и Шокли⁸):

$$A(\mathbf{m}, \mathbf{n}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\mathbf{k}_2} e^{i\mathbf{k}_1\mathbf{m} - i\mathbf{k}_2\mathbf{n}} B(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2). \quad (5.11)$$

Здесь B — детерминант из блоховских волн, описывающий состояние, в котором из заполненной зоны удален электрон с волновым вектором \mathbf{k}_1 и соответственно в следующей зоне занято состояние с волновым вектором \mathbf{k}_2 . Обращая (5.11), получим

$$B(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{m}} \sum_{\mathbf{n}} e^{-i\mathbf{k}_1\mathbf{m} + i\mathbf{k}_2\mathbf{n}} A(\mathbf{m}, \mathbf{n}). \quad (5.12)$$

*) Изыщное доказательство этого дает Фольц⁵⁹.

Каждому разложению по локализованным функциям однозначно соответствует обратное разложение по блоховским волнам.

Благодаря этому можно записать френкелевскую экситонную функцию на языке зонной модели и получить вместо (5.4)

$$\sum_{\mathbf{k}_2} f(\mathbf{k}_2) B(\mathbf{k}_2 - \mathbf{K}, \mathbf{k}_2); \quad f(\mathbf{k}_2) = \sum_n e^{-i\mathbf{k}_2 \mathbf{n}} \frac{1}{V\sqrt{N}}. \quad (5.13)$$

Так как $\mathbf{k}_2 - \mathbf{K}$ обозначает волновой вектор дырки, а полный волновой вектор невозбужденных электронов из почти заполненной зоны дается выражением

$$\sum_{\text{заполн. зона}} \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_{\text{дырки}} = 0 - (\mathbf{k}_2 - \mathbf{K}) = \mathbf{K} - \mathbf{k}_2,$$

каждой из электронных конфигураций $B(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ соответствует одинаковый волновой вектор. Следовательно, разложение (5.13) включает только функции, соответствующие одному и тому же квазимпульсу.

§ 6. Эффективное уравнение Шредингера для двух частиц

В рассмотренном в § 5 решении (5.6) оставался открытым вопрос об определении коэффициентов c_n , определяющих относительное движение электрон—дырка.

Уравнение для определения c_n можно получить обычным образом, подставляя (5.6) в уравнение Шредингера (4.1), умножая слева на $A(\mathbf{m}, \mathbf{n})$ или на $B(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ и интегрируя по всем электронным координатам. Таким образом получается секулярное уравнение для определения c_n . В отличие от Ванье⁹, находившего это уравнение для c_n , мы выберем другой путь, с блоховскими волнами (см. § 8), и при этом отвлечемся от того, что движение центра тяжести может быть отделено. Мы будем исходить из разложения

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} f(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) B(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2). \quad (6.1)$$

В первую очередь обсудим коэффициенты секулярного уравнения, находящиеся на главной диагонали. Если бы зона была заполнена, т. е. ни один электрон не был бы возбужден, диагональный член был бы равен сумме энергии отдельных частиц

$$\sum_j \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_j + V(\mathbf{r}_j) \right) = \sum_j E_j \quad (6.2)$$

и классической кулоновской энергии взаимодействия всех электронных пар*)

$$\frac{1}{2} \sum_{j_1 \neq j_2} \int \rho_{j_1}(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{r_{12}} \rho_{j_2}(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 = \bar{E}_{\text{вз}}, \quad (6.3)$$

причем ρ_j является плотностью заряда состояния b_j :

$$\rho_j = b_j^* b_j.$$

Если создана пара электрон—дырка, то из (6.2) надо вычесть энергию $E_0(\mathbf{k}_1)$ удаленного электрона и добавить энергию $E_1(\mathbf{k}_2)$

*) Поскольку в $B(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ входят детерминанты, всюду появляются обменные члены, которые мы не будем вводить явно, но учтем в окончательном результате.

возбужденного электрона. Кроме того, в (6.3) выпадает энергия взаимодействия удаленного электрона с остальными электронами

$$- \sum_{j_1 \neq k_1} \int \rho_{j_1} \frac{e^2}{r_{12}} \rho_{k_1} d\tau_1 d\tau_2 \quad (6.4)$$

и добавляется энергия взаимодействия возбужденного электрона с остальными электронами кристалла

$$\sum_{j_1} \int \rho_{j_1} \frac{e^2}{r_{12}} \rho_{k_2} d\tau_1 d\tau_2. \quad (6.5)$$

Поскольку в последней сумме суммирование идет по всем электронам заполненной зоны, в то время как вследствие наличия дырки должно отсутствовать одно состояние, мы должны это компенсировать вычитанием отсутствующей энергии взаимодействия

$$- \int \rho_{k_1} \frac{e^2}{r_{12}} \rho_{k_2} d\tau_1 d\tau_2. \quad (6.6)$$

Отрицательный знак в (6.4) и (6.6) удобнее всего учесть, внося его в заряд e , т. е. приписав дырке положительный заряд.

Полный диагональный член окончательно состоит из

(6.2) + (6.3) = \bar{E} . — Полная энергия электронов заполненной зоны

$-E_0(\mathbf{k}_1) + (6.4) = E_{\text{дыр}}(\mathbf{k}_1)$. — Дополнительная энергия дырок

$E_1(\mathbf{k}_2) + (6.5) = E_{\text{эл}}(\mathbf{k}_2)$. — Дополнительная энергия лишнего электрона

(6.6) = $W(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2; \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$. — Энергия взаимодействия дырка — лишний электрон.

Поскольку недиагональные члены $(\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2 | H | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ с $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}'_1$, $\mathbf{k}_2 \neq \mathbf{k}'_2$ или $\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}'_1$, $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}'_2$ исчезают, следует оставить лишь член с $\mathbf{k}'_1 \neq \mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}'_2 \neq \mathbf{k}_2$:

$$W(\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2; \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = - \int b_{\mathbf{k}'_1}^{(1)} \text{вал} b_{\mathbf{k}'_2}^{*(2)} \text{пров} \frac{e^2}{r_{12}} b_{\mathbf{k}_1}^{*(1)} \text{вал} b_{\mathbf{k}_2}^{(2)} \text{пров} d\tau_1 d\tau_2. \quad (6.7)$$

Этот член описывает только взаимодействие лишний электрон — дырка. Полная система уравнений для $f(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$, следовательно, имеет вид

$$\{\bar{E} - E_{\text{дыр}}(\mathbf{k}'_1) + E_{\text{эл}}(\mathbf{k}'_2) + \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} W(\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2; \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) - W_{\text{обм}}\} f(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = E f(\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2). \quad (6.8)$$

Эта система, как впервые показал Ваннье^{9*)}, для больших расстояний может быть значительно упрощена. Так как большие расстояния означают, что квазиимпульсы \mathbf{k}_i малы, то $E(\mathbf{k})$ можно разложить в ряд, начало которого для кубических кристаллов имеет вид $E(\mathbf{k}) = E^0 + \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m^*$, где m^* — эффективная масса лишнего электрона и соответственно дырки. Кроме того, для больших расстояний не играют никакой роли обменные интегралы, которыми, следовательно, можно пренебречь. Наконец, рассмотрим еще (6.7). Так как вследствие малости \mathbf{k}_i экспоненциальные функции в $b_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ меняются очень медленно с \mathbf{r} , что можно сказать и о кулоновском потенциале для больших расстояний, то быстро меняющиеся с периодом решетки функции $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ можно усреднить по ячейке и считать вслед за Пекаром не

*) В преобразованиях, применяемых ниже, мы использовали обобщение пекаровского обоснования⁵¹ метода эффективной массы электрона, связанного у искажения решетки.

зависящими от \mathbf{k} . Благодаря этому система уравнений (6.8) сводится к

$$\left(\text{const} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_1'^2}{2|m_{\text{дыр}}^*|} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_2'^2}{2m_{\text{эл}}^*} \right) f(\mathbf{k}_1', \mathbf{k}_2') - \\ - \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \int e^{i\mathbf{k}_1' \mathbf{r}_1 - i\mathbf{k}_2' \mathbf{r}_2} \frac{e}{r_{12}} e^{-i\mathbf{k}_1 \mathbf{r}_1 + i\mathbf{k}_2 \mathbf{r}_2} f(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) d\tau_1 d\tau_2 = E f(\mathbf{k}_1', \mathbf{k}_2'). \quad (6.9)$$

Это уравнение представляет собой не что иное, как уравнение Шредингера в импульсном представлении для двух частиц с эффективными массами $|m_{\text{дыр}}^*|$ и $m_{\text{эл}}^*$, связанных кулоновским потенциалом $-e^2/r_{12}$. Если вместо f ввести новую функцию

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int e^{-i\mathbf{k}_1 \mathbf{r}_1 + i\mathbf{k}_2 \mathbf{r}_2} f(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2, \quad (6.10)$$

то она будет удовлетворять уравнению

$$\left\{ \text{const} - \frac{\hbar^2}{2|m_{\text{дыр}}^*|} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_{\text{эл}}^*} \Delta_2 - \frac{e^2}{r_{12}} \right\} \psi = E\psi. \quad (6.11)$$

Таким образом мы получили известное двухчастичное уравнение Шредингера для экситона, которое сводит задачу многих тел к задаче двух тел. Однако у этого уравнения есть существенный порок: если представить себе электрон в виде отрицательного заряда, а дырку — в виде положительного, то разумно ожидать, что потенциал взаимодействия между ними будет иметь вид $-\frac{e^2}{\epsilon r}$, а не $-\frac{e^2}{r}$. Следовательно, рассмотренная здесь модель совершенно не учитывала поляризацию кристалла.

Эта поляризация складывается, как известно, из поляризации электронных оболочек и смещений ионов. В отличие от обычного до недавнего времени рассмотрения, когда оба эффекта в (6.11) учитывались тем, что в (6.11) дополнительно вводилась диэлектрическая постоянная, недавно удалось последовательно получить видоизмененное уравнение путем более точного рассмотрения многоэлектронной задачи и явного учета колебаний решетки. На этом мы остановимся в §§ 8 и 13. Там станет также ясно, что на малых расстояниях описание взаимодействия электрон — дырка с помощью диэлектрической постоянной не годится.

Дальнейшее, вообще говоря, слишком сильное упрощение, сделанное в уравнении (6.11), заключается в допущении, что эффективные массы и диэлектрическая постоянная являются скалярными. Поэтому мы коротко рассмотрим два обобщения (6.11):

а) Дрессельхаузом²⁷ было предложено и рассмотрено уравнение Ванье, в котором эффективные массы могут быть тензорами, а экстремумы энергетических кривых имеются при $\mathbf{k} \neq 0$, т. е. при нескольких значениях \mathbf{k}_λ . В этих расчетах поступательное движение отделяется с помощью (4.6), причем применяется формальная координата центра тяжести $\mathbf{R} = \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}$. Для относительного движения Дрессельхауз получает уравнение

$$\left[\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{1}{m_{\text{эл}}^*} \right)_{\alpha\beta} \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha, 1} \partial x_{\beta, 1}} + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{1}{m_{\text{дыр}}^*} \right)_{\alpha\beta} \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha, 2} \partial x_{\beta, 2}} + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) - \right. \\ \left. - \frac{i\hbar^2}{2} \sum_{\alpha, \beta} x_\alpha \frac{\partial}{\partial r_\beta} \left(\frac{1}{m_{\text{эл}}^*} - \frac{1}{m_{\text{дыр}}^*} \right)_{\alpha\beta} + \frac{1}{8} \hbar^2 \sum_{\alpha, \beta} x_\alpha x_\beta \left(\frac{1}{m_{\text{эл}}^*} + \frac{1}{m_{\text{дыр}}^*} \right)_{\alpha\beta} \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}); \quad (6.12)$$

$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, $\mathbf{x} = \mathbf{K} - \mathbf{k}_{\text{эл}}^0 - \mathbf{k}_{\text{дыр}}^0$, \mathbf{k}_i^0 — положение экстремумов. Если массы

являются тензорами, получить точное решение (6.12) в замкнутом виде нельзя, так что приходится прибегать к приближениям, например использовать вариационный принцип. Зависимость энергии от волнового вектора \mathbf{K} Дрессельхауз определяет с помощью теории возмущений, считая возмущением

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha, \beta} \kappa_{\alpha} \frac{\partial}{\partial r_{\beta}} \left(\frac{1}{m_{\alpha\beta}^*} - \frac{1}{m_{\text{дыр}}^*} \right) \alpha_{\beta}.$$

б) Вторым свойством анизотропии кристаллов, которое можно было учесть в (6.11), является тензорный характер диэлектрической постоянной ε , очевидный уже в макроскопическом рассмотрении. Никитин²⁶ исследовал влияние тензорного характера ε на экситонный спектр в одноосных кристаллах. Если $\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_0$ и $\varepsilon_z = \varepsilon_a$ являются главными значениями диэлектрической постоянной среды, то потенциальная энергия электрона в поле положительного заряда равна

$$U = -\frac{e^2}{\varepsilon r} \sqrt{\frac{1+\lambda}{1+\lambda \cos^2 \vartheta}} \approx -\frac{e^2}{\varepsilon r} \left(1 + \frac{\lambda}{2} \sin^2 \vartheta \right), \quad (6.13)$$

где

$$\lambda = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_a}{2} \quad \text{и} \quad \varepsilon = \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_a}{2},$$

ϑ — угол радиус-вектора с осью z кристалла.

Никитин с сотрудниками рассчитали температурное расщепление водородных линий, считая

$$-\frac{e^2}{\varepsilon r} \frac{\lambda}{2} \sin^2 \vartheta \quad (6.14)$$

малым возмущением.

Если $R' = RM^*/n^4 m$, R — постоянная Ридберга, M^* — эффективная масса экситона, m — масса электрона, n — показатель преломления, $\delta n = n_a - n_0$, n_a — показатель преломления для необыкновенного луча, n_0 — показатель преломления для обыкновенного луча, c — скорость света, то

$$E_{klm} = -\frac{R' c \hbar}{k^2} \left(1 - a_{lm} \frac{\delta n}{n} \right), \quad (6.15)$$

причем a_{lm} равно

для s — термов (главное квантовое число $k = 1, 2, \dots$) $a_{00} = 1,33$;

» p — термов ($k = 2, 3, \dots$) $a_{10} = 0,8$; $a_{11} = a_{1-1} = 1,6$;

» d — термов ($k = 3, 4, \dots$) $a_{20} = 0,95$; $a_{21} = a_{2-1} = 1,1$; $a_{22} = a_{2-2} = 1,7$.

§ 7. Движение экситонов по Геллеру и Маркусу^{60*)}

В предыдущем разделе был количественно рассмотрен предельный случай больших экситонных радиусов. Как видно из уравнения (6.11),

*) Недавно В. Шоттки (обсуждение реферата Хакена «Halbleiterprobleme» IV, Verl. Vieweg u. Sohn Braunschweig, 1958, в печати), а также У. Такеути (Prog. Theor. Phys. 18, 421 (1957)) исследовали связь механизма экситонного движения Ванье (конечная эффективная масса) и Геллера и Маркуса (квантовомеханический резонанс).

Механизм движения экситонов, рассмотренный в настоящем параграфе, совпадает с механизмом, рассмотренным Я. И. Френкелем⁴ и А. С. Давыдовым (Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Изв. АН УССР, Киев, 1951). В работе Э. И. Рашба (ЖЭТФ 36, № 6 (1959)) дана теория экситона большого радиуса с учетом «резонансного» механизма передачи возбуждения. (Прим. перев.)

в этом предельном случае движение экситона возможно только при конечной массе лишнего электрона и дырки, т. е. при конечной ширине валентной зоны и зоны проводимости. Рассмотрим теперь случай, когда атомы решетки находятся сравнительно далеко друг от друга, так что атомные волновые функции почти не перекрываются и атомные уровни еще не расщепляются в зоны, следовательно $E(\mathbf{k}) = \text{const}$. Так как в этом случае при больших экситонных радиусах движение экситонов невозможно, исследуем другой («френкелевский») предельный случай, когда возбужденный электрон остается возле дырки.

Для количественного рассмотрения этой задачи удобнее разлагать полную волновую функцию экситона не по плоским волнам (6.1), а по детерминантам из функции Ванье:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \sum \mathbf{g}(\mathbf{m}, \mathbf{n}) A(\mathbf{m}, \mathbf{n}). \quad (7.1)$$

Система уравнений (6.8) для f без труда может быть переписана и для g , причем (пока без пренебрежений) она имеет вид

$$(\bar{E} - E) g(\mathbf{m}', \mathbf{n}') + \\ + \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{n}} \{ \delta_{\mathbf{m}', \mathbf{m}} \tilde{E}_{\text{эл}}(\mathbf{n}' - \mathbf{n}) - \delta_{\mathbf{n}', \mathbf{n}} \tilde{E}_{\text{дыр}}(\mathbf{m}' - \mathbf{m}) \} g(\mathbf{m}, \mathbf{n}) + \\ + \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{n}} \{ W(\mathbf{m}', \mathbf{n}'; \mathbf{m}, \mathbf{n}) + W_{\text{обм}}(\mathbf{m}', \mathbf{n}'; \mathbf{m}, \mathbf{n}) \} g(\mathbf{m}, \mathbf{n}) = 0. \quad (7.2)$$

Здесь матричные элементы $\tilde{E}_{\text{эл}}$ и $\tilde{E}_{\text{дыр}}$ являются коэффициентами Фурье энергий $E_{\text{дыр}}(\mathbf{k}_1)$ и $E_{\text{эл}}(\mathbf{k}_2)$:

$$\left. \begin{aligned} \tilde{E}_{\text{эл}}(\mathbf{n}' - \mathbf{n}) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{n}' - \mathbf{n})} E_{\text{эл}}(\mathbf{k}), \\ \tilde{E}_{\text{дыр}}(\mathbf{m}' - \mathbf{m}) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{m}' - \mathbf{m})} E_{\text{дыр}}(\mathbf{k}), \end{aligned} \right\} \quad (7.3)$$

а W является матричным элементом кулоновского потенциала между функциями Ванье.

Рассмотрим подробно такой случай:

- 1) $E(\mathbf{k}) = \text{const}$.
- 2) Нет «перекрывания» функций Ванье различных атомов.
- 3) Электрон возбужден на том же атоме, на котором находится дырка.

Из 1) с помощью (7.3) следует:

$$\tilde{E}_{\text{эл}}(\mathbf{n}' - \mathbf{n}) = \delta_{\mathbf{n}', \mathbf{n}} \tilde{E}_{\text{эл}}(0), \quad E_{\text{дыр}}(\mathbf{m}' - \mathbf{m}) = \delta_{\mathbf{m}', \mathbf{m}} E_{\text{дыр}}(0).$$

Из 3) следует, что в сумме (7.2) из кулоновских членов существен только член с $\mathbf{m} = \mathbf{n}$. Из 2), далее, следует, что обменные члены с $\mathbf{m} \neq \mathbf{m}'$ могут быть отброшены. Система уравнений (7.2) принимает вид

$$(\bar{E} - E - \tilde{E}_{\text{дыр}} + \tilde{E}_{\text{эл}}) g(\mathbf{m}') + \left[\sum_{\mathbf{m}} W(\mathbf{m}', \mathbf{m}'; \mathbf{m}, \mathbf{m}) + \right. \\ \left. + W_{\text{обм}}(\mathbf{m}', \mathbf{m}'; \mathbf{m}, \mathbf{m}) \delta_{\mathbf{m}', \mathbf{m}} \right] g(\mathbf{m}) = 0. \quad (7.4)$$

Пока что можно было бы думать, что в рассматриваемом случае бесконечно большой эффективной массы электрона и дырки не происходит движения энергии возбуждения. Это означало бы, что уравнение (7.4) удовлетворяется функцией $g(\mathbf{m})$, отличной от нуля при одном значении \mathbf{m}_0 и исчезающей во всех остальных точках. Однако благодаря членам взаимодействия различные уравнения оказываются связанными между собой таким образом, что указанного решения не существует. Более того, оказывается, что все $g(\mathbf{m}) \neq 0$ и имеют форму $e^{i\mathbf{k}\mathbf{m}}$, приписываемую

трансляционной инвариантностью (4.5). В соответствии с этим полная энергия экситона оказывается зависящей от \mathbf{K} . Возникающее здесь движение экситонов обуславливается только членами кулоновского взаимодействия $\frac{e^2}{r_{12}}$. Форма члена взаимодействия

$$W = e^2 \int \tilde{a}^*(\mathbf{r}_2 - \mathbf{m}') a(\mathbf{r}_2 - \mathbf{m}') \frac{1}{r_{12}} a^*(\mathbf{r}_1 - \mathbf{m}) \tilde{a}(\mathbf{r} - \mathbf{m}) d\tau_1 d\tau_2 \quad (7.5)$$

такова, что процесс движения надо представить себе следующим образом: электрон 1 в точке m переходит из возбужденного состояния в основное, испуская «квант кулоновского потенциала», поглощаемый электроном 2 в точке m' , причем электрон 2 переходит из основного состояния в возбужденное. Допуская, что локализованные функции валентной зоны описывают s -состояние, а волновые функции зоны проводимости — трижды вырожденное p -состояние, Геллер и Маркус⁶⁾ находят для энергии экситона*)

$$E(\mathbf{K}) = \hat{E} - |\boldsymbol{\mu}|^2 \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \left(\frac{3 \cos^2(\boldsymbol{\mu}, \mathbf{n}) - 1}{n^3} \right) e^{i\mathbf{K}\mathbf{n}}, \quad (7.6)$$

где

$$\hat{E} = W(0, 0, 0, 0) - W_a(0, 0, 0, 0) \text{ и } \boldsymbol{\mu} = e \int \tilde{a}^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} a(\mathbf{r}) d\tau. \quad (7.7)$$

Суммирование по \mathbf{n} для случая $KR \ll 1$ (R — радиус s -, p -орбит) даст

$$E(\mathbf{K}) = \hat{E} + \frac{8\pi}{3} P_2(\cos(\boldsymbol{\mu}, \mathbf{K})) n_0 |\boldsymbol{\mu}|^2 (j_0(\rho) - j_2(\rho)); \quad (7.8)$$

P_2 — полиномы Лежандра второго порядка, n_0 — плотность атомов, j_0 и j_2 — сферические функции Бесселя, $\rho = KR$, $\frac{4\pi}{3} R_0^3 = 1/n_0$. По кривой $E(\mathbf{K})$ можно формально получить эффективную массу

$$\left(\frac{1}{M_{\text{эфф}}} \right)_{\mathbf{K} \approx 0} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{K}^2} \right)_{\mathbf{K} \approx 0} = -\frac{16\pi}{45} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{2}{3}} (P_2 \cos(\boldsymbol{\mu}, \mathbf{K})) \frac{e^2 n_0^{\frac{2}{3}}}{\Delta E} \frac{f}{m_{\text{эл}}}, \quad (7.9)$$

где силы осцилляторов f выражаются формулой

$$f = \frac{\Delta E m_{\text{эл}} |\boldsymbol{\mu}|^2}{3\hbar^2 e^2}, \quad (7.10)$$

а ΔE — ширина запрещенной зоны.

Эффективная масса может быть положительной или отрицательной в зависимости от относительной ориентации $\boldsymbol{\mu}$ и \mathbf{K} , вообще же

$$M_{\text{эфф}} \cong \frac{m_{\text{эл}} R_0}{f} \frac{1}{a} \quad (a — \text{постоянная решетки}). \quad (7.11)$$

Только что обсужденный механизм переноса энергии, вызванный кулоновским взаимодействием электронов, никак не связан с периодичностью решетки. Передача энергии, обусловленная (7.5), так же хорошо может происходить и между двумя внедренными атомами или молекулами

*) В отличие от Геллера и Маркуса, у которых $\boldsymbol{\mu}$ и \mathbf{K} могут быть произвольно ориентированы друг относительно друга, Шоттки и Хакен (Zeits. Phys. Chemie, в печати) показали, что в рамках рассмотренной выше модели стационарны только такие экситонные состояния, в которых либо $\boldsymbol{\mu} \perp \mathbf{K}$ («поперечные экситоны»), либо $\boldsymbol{\mu} \parallel \mathbf{K}$ (продольные экситоны).

красителей в растворе (Перрри⁶¹, Ферстер⁶²). Важным примером передачи энергии*) между двумя примесными центрами является сенсibilизированная люминесценция. В этом процессе внедренный атом (активатор) может излучать свет, хотя частота падающей световой волны соответствует не его линии поглощения, а линии поглощения атома другого сорта (сенсibilизатора). Объяснение этого процесса возможно только при условии, что световая энергия, поглощенная сенсibilизатором, передается на большие расстояния активатору, для описания чего Декстер⁶⁴ предложил механизм (7.5). Наряду с этим механизмом можно представить себе не прямой процесс передачи, когда сенсibilизатор передает свою энергию решетке, создавая экситон, который движется к активатору и передает ему энергию**).

Согласно анализу Ботдена⁶⁵, наблюдаемая зависимость энергетического выхода от концентрации говорит против такого экситонного механизма, так что следует принимать во внимание прямое взаимодействие (7.5).

Насколько можно судить, с прямым взаимодействием (7.5) всегда связана передача энергии экситонами. Это обусловлено тем, что при каждом электронном переходе меняется поляризация окружения, что, как мы увидим в § 10, приводит к испусканию квантов поляризации, которые являются не чем иным, как экситонами.

§ 8. Асимптотически точное решение для больших расстояний (недеформируемая решетка)²⁵

Причина, препятствовавшая описанию поляризации электронных оболочек с помощью соображений § 6, становится очевидной, если построить дырочное состояние, используя локализованные (ортогональные или неортогональные) функции. До сих пор предполагалось, что из набора электронных состояний исключалось одно, локализованное вблизи узла \mathbf{m} , остальные же оставались неизменными.

Поскольку же теперь вблизи \mathbf{m} отсутствует электрон, это место решетки не является электрически нейтральным и поляризует окружение, т. е. сдвигает электронные оболочки соседних ионов (смещениями ионов мы пока по-прежнему пренебрегаем).

Шоттки, указывавший на важность этого эффекта, предложил описывать это изменение электронных состояний соседних ионов, меняя в слэтеровском детерминанте локализованные функции соседних с дыркой состояний:

$$\begin{vmatrix} \dots & a_{\mathbf{m}-\mathbf{a}}(\mathbf{r}_1) & a_{\mathbf{m}+\mathbf{a}}(\mathbf{r}_1) \\ & (\mathbf{r}_2) & (\mathbf{r}_2) \\ & \vdots & \vdots \end{vmatrix} \rightarrow \begin{vmatrix} \dots & \hat{a}_{\mathbf{m}-\mathbf{a}}(\mathbf{r}_1) & \hat{a}_{\mathbf{m}+\mathbf{a}}(\mathbf{r}_1) \\ & (\mathbf{r}_2) & (\mathbf{r}_2) \\ & \vdots & \vdots \end{vmatrix}. \quad (8.1)$$

Это изменение может заключаться, например, в добавлении функций возбужденных атомных состояний. Если основное состояние является сферически симметричным, а первое возбуждение — p -состоянием, то,

*) Великолепное изложение этого вопроса содержится в реферате В. Хоогенстраатена⁶³.

**) Этот процесс, кстати, был исследован количественно (Г. Хакен, Доклад на 8-м годичном собрании физико-химического общества, Париж, май 1958). Если энергия перехода сенсibilизатора ΔE_s мала по сравнению с энергией образования ΔE экситона, то это приведет к рассмотренному выше поляризационному эффекту, обуславливающему ослабление механизма прямой передачи. Если, напротив, $\Delta E_s > \Delta E$, то образуются свободные экситоны, причем расстояние, на которое они могут перенести энергию, в основном определяется длиной свободного пробега. Предстоит еще обсудить излагаемый выше анализ Ботдена и упомянутое исследование.

добавляя эту p -часть, можно сместить центр тяжести s -функций. К этой особенно простой модели мы еще вернемся в § 10. Хотя для многих случаев допущение (8.1) является весьма хорошим приближением и мы будем в дальнейшем рассматривать его в качестве модели, представляется разумным использовать и другой подход. Допустим, что уравнение Шредингера для дырочного состояния (отсутствующего электрона) точно удовлетворяется функцией $\Phi_{\text{дыр}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$. Это, по крайней мере в принципе, возможно путем разложения в ряд по детерминантам из функций Ванье. Допустим, далее, что в таком же точно кристалле изолятора, но не содержащем дырки, найдена волновая функция лишнего электрона. Шоттки поставил вопрос: как, зная решения обеих задач — для лишнего электрона и дырки, можно описать движение экситона? Так как обе функции $\Phi_{\text{дыр}}$ и $\Phi_{\text{эл}}$ являются многоэлектронными, общее решение отнюдь не будет их произведением, и должна быть исследована внутренняя структура волновых функций. Это становится возможным благодаря введению операторов рождения и уничтожения электронов.

Будем исходить из представления об изолированном кристалле. Основное электронное состояние кристалла более или менее хорошо описывается, например, детерминантом из функций Ванье. Обозначим эту функцию Φ_0 . Электрону, покинувшему состояние $a(\mathbf{m})$, соответствует «оператор уничтожения» α_m , т. е. $\Phi_0 \rightarrow \alpha_m \Phi_0$.

Физически это вызывает изменение соседних состояний, т. е., например, соседний электрон вблизи узла $\mathbf{m} + \mathbf{a}$ покидает состояние $a(\mathbf{m} + \mathbf{a})$ (оператор уничтожения $\alpha_{\mathbf{m}+\mathbf{a}}$) и переходит в состояние $\tilde{a}(\mathbf{m} + \mathbf{a})$ (оператор рождения $\tilde{\alpha}_{\mathbf{m}+\mathbf{a}}$). Волновая функция с учетом всех этих изменений становится равной $\tilde{\alpha}_{\mathbf{m}+\mathbf{a}} \alpha_m \Phi_0$.

Кроме дырки, следовательно, образовывается еще пара электрон — дырка. Точное решение для дырочного состояния является суперпозицией всех возможных распределений, т. е. может быть записано в виде

$$F_{\text{дыр}}(\dots \tilde{\alpha}_{\mathbf{m}-2\mathbf{a}}, \tilde{\alpha}_{\mathbf{m}-\mathbf{a}} \dots \tilde{\alpha}_{\mathbf{m}+\mathbf{1}} \dots; \alpha_{\mathbf{m}-2\mathbf{a}} \dots, \alpha_{\mathbf{m}} \dots) \Phi_0, \quad (8.2)$$

причем число операторов в каждом члене суммы является нечетным (дырка + определенное число пар электрон — дырка).

Поскольку эта функция представляет точное решение, она в силу (4.6) зависит еще от квазимпульса \mathbf{K}_1 , поэтому будем писать ее в виде $F_{\mathbf{K}_1}^{\text{дыр}}$. В качестве единственной характеристики кристалла с дыркой в дальнейшем используем квазимпульс \mathbf{K}_1 , поскольку низколежащие возбужденные состояния кристалла однозначно описываются им. Путем образования волнового пакета из $F_{\mathbf{K}_1}^{\text{дыр}}$ получается состояние, в котором плотность электронов уменьшена вблизи определенного узла решетки (см. по этому поводу Хакен и Шоттки⁶⁶).

Точно те же соображения можно привести и для лишнего электрона; его многочастичная волновая функция равна $F_{\mathbf{K}_2}(\alpha, \alpha \dots) \Phi_0$, и здесь тоже нижайшие возбужденные состояния кристалла характеризуются только \mathbf{K}_2 . Физически $F_{\mathbf{K}_1}^{\text{дыр}}$ и $F_{\mathbf{K}_2}^{\text{эл}}$ описывают движение дырки и соответственно лишнего электрона, сопровождаемых облаком поляризации электронных оболочек. Рассмотрим теперь кристалл с дыркой вблизи точки \mathbf{m} и лишним электроном вблизи \mathbf{n} , причем пока что, как и раньше не будем учитывать поляризацию. В операторной форме эта френкелевская функция просто равна

$$\tilde{\alpha}_{\mathbf{n}} \alpha_{\mathbf{m}} \Phi_0, \quad (8.3)$$

т. е. является произведением дырочной и электронной частей. Если рассмотреть случай, когда электрон и дырка создают вокруг себя поля-

ризацию, то для достаточно больших расстояний два поляризационных облака не действуют друг на друга и в качестве обобщения (8.3) можно записать

$$F_{\mathbf{K}_1}^{\text{дыр}} F_{\mathbf{K}_2}^{\text{эл}} \Phi_0. \quad (8.4)$$

Поскольку электрон и дырка связаны еще и прямым взаимодействием, то (8.4), как мы уже видели на примере случая Ванье, описывает свободно летящие частицы, а не стационарное состояние. Последнее может быть записано в форме

$$\sum c_{\mathbf{K}_1 \mathbf{K}_2} F_{\mathbf{K}_1}^{\text{дыр}} E_{\mathbf{K}_2}^{\text{эл}} \Phi_0 \quad (8.5)$$

с пока что неизвестными коэффициентами $c_{\mathbf{K}_1 \mathbf{K}_2}$.

Для определения этих коэффициентов следует вернуться к уравнению Шредингера, которое представим в новой операторной форме:

$$\left[\underbrace{\int \varphi^+(\mathbf{r}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right\} \varphi(\mathbf{r}) d\tau}_{H_0} + \underbrace{\frac{1}{2} \int \int \varphi^+(\mathbf{r}_1) \varphi^+(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi(\mathbf{r}_2) \varphi(\mathbf{r}_1) d\tau_1 d\tau_2}_{H_1} \right] \Phi = E\Phi, \quad (8.6)$$

причем функции φ теперь являются операторами, создающими (φ^+) или уничтожающими (φ) электроны, и могут быть представлены в виде суперпозиции операторов a :

$$\left. \begin{aligned} \varphi(\mathbf{r}) &= \sum \{ \alpha_m a(\mathbf{r} - \mathbf{m}) + \tilde{\alpha}_m \tilde{a}(\mathbf{r} - \mathbf{m}) + \dots \}; \\ \varphi^+(\mathbf{r}) &= \sum \{ \alpha_m^+ a^*(\mathbf{r} - \mathbf{m}) + \tilde{\alpha}_m^+ \tilde{a}^*(\mathbf{r} - \mathbf{m}) + \dots \}. \end{aligned} \right\} \quad (8.7)$$

Суммирование здесь происходит по всем центрам локализации \mathbf{m} и возбужденным состояниям.

Применение H_0 к $F_{\mathbf{K}_1}^{\text{дыр}} F_{\mathbf{K}_2}^{\text{эл}} \Phi_0$ приводит, как показывает более подробное исследование*), к

$$-F_{\mathbf{K}_2} H_0 F_{\mathbf{K}_1} \Phi_0 + F_{\mathbf{K}_1} H_0 F_{\mathbf{K}_2} \Phi_0, \quad (8.8)$$

в то время как при действии H_1 наряду с

$$-F_{\mathbf{K}_2} H_1 F_{\mathbf{K}_1} \Phi_0 + F_{\mathbf{K}_1} H_1 F_{\mathbf{K}_2} \Phi_0 \quad (8.9)$$

возникает дополнительный член $W(F_{\mathbf{K}_1}, F_{\mathbf{K}_2})$ сравнительно сложной структуры.

Так как было предположено, что $F_{\mathbf{K}_i} \Phi_0$ удовлетворяет уравнению $\{H_0 + H_1\} F_{\mathbf{K}_i} \Phi_0 = E_i(\mathbf{K}_i) F_{\mathbf{K}_i} \Phi_0$, следует вместо

$$(H_0 + H_1) \sum c_{\mathbf{K}_1 \mathbf{K}_2} F_{\mathbf{K}_1} F_{\mathbf{K}_2} \Phi_0 = E \sum c_{\mathbf{K}_1 \mathbf{K}_2} F_{\mathbf{K}_1} F_{\mathbf{K}_2} \Phi_0$$

записать

$$\sum c_{\mathbf{K}_1 \mathbf{K}_2} (E_1(\mathbf{K}_1) + E_2(\mathbf{K}_2) - E) F_{\mathbf{K}_1} F_{\mathbf{K}_2} \Phi_0 + \sum c_{\mathbf{K}_1 \mathbf{K}_2} W(F_{\mathbf{K}_1}, F_{\mathbf{K}_2}) = 0. \quad (8.10)$$

Умножая слева на $(F_{\mathbf{K}_1'} F_{\mathbf{K}_2'} \Phi_0)^+$ и учитывая, что при больших расстояниях $F_{\mathbf{K}_1}, F_{\mathbf{K}_2}$ могут считаться ортогональными, получим

$$(E_1(\mathbf{K}_1') + E_2(\mathbf{K}_2') - E) c_{\mathbf{K}_1' \mathbf{K}_2'} + \sum c_{\mathbf{K}_1 \mathbf{K}_2} \langle \Phi_0 F_{\mathbf{K}_1' \mathbf{K}_2'}^+ W(F_{\mathbf{K}_1}, F_{\mathbf{K}_2}) \rangle = 0, \quad (8.11)$$

т. е. уравнение, полностью аналогичное прежнему уравнению Ванье (6.8).

*) Знак минус в первом члене обусловлен только перестановочными свойствами a и \tilde{a} и не связан с отрицательностью энергии.

При очень общих предположениях теперь можно показать, что матричный элемент $\langle \dots \rangle$ для больших расстояний может быть записан в форме

$$\frac{1}{\kappa} \int \int e^{i\mathbf{K}'_1 \mathbf{r}_1 - i\mathbf{K}'_2 \mathbf{r}_2} \frac{e^2}{r_{12}} e^{-i\mathbf{K}_1 \mathbf{r}_1 + i\mathbf{K}_2 \mathbf{r}_2} d\tau_1 d\tau_2, \quad (8.12)$$

причем величина κ остается неизвестной, так как неизвестны явные выражения функции $F_{\mathbf{K}_1 \mathbf{K}_2}$. Используя модель Шоттки²³ или Тоедзава²⁴ (см. следующий раздел), можно рассчитать κ . В частности, этот модельный расчет показывает*, что для малых расстояний член взаимодействия не равен более $-e^2/\kappa r$, но для $r \rightarrow 0$ переходит в $-e^2/r$. Это изменение закона взаимодействия имеет место при

$$r \lesssim \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m} \Delta E}, \quad (8.13)$$

где ΔE — расстояние между зонами и m — эффективная масса электрона (соответственно дырки).

§ 9. Правила отбора для оптических переходов**)

а) Правило отбора по \mathbf{K} . В рамках зонной модели, как известно, доказывается, что при поглощении или излучении светового кванта с волновым вектором \mathbf{l} электрон переходит из одной зоны в другую, причем числа \mathbf{k} , соответствующие блоговским волновым функциям $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, подчинены правилу отбора $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{l}$ ($+$ вектор взаимной решетки). Так как всегда $|\mathbf{l}| \ll |\mathbf{k}|$, это правило упрощается:

$$\mathbf{k}' \approx \mathbf{k}. \quad (9.1)$$

Уже Френкель⁴ показал, что область применимости этого правила не ограничена зонной моделью и оно справедливо для экситонных состояний, однако при этом \mathbf{k}' и \mathbf{k} не относятся более к одноэлектронным состояниям, а являются квантовыми числами многоэлектронной волновой функции. Для основного состояния $\mathbf{K} = 0$, в то время как \mathbf{K}' совпадает с волновым вектором френкелевской экситонной волны.

Наконец, Шоттки и Хакен⁶⁶ дали практически совершенно общее доказательство этого правила отбора. При этом авторы исходят из того, что решения многоэлектронной задачи (при произвольном электрон-электронном взаимодействии) в деформируемой решетке имеют вид

$$e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}} U_{\mathbf{K}}(\mathbf{K}, \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j, b_w^+) \quad (\text{ср. § 12}) \quad (9.2)$$

*) Этот модельный расчет подробно изложен В. Шоттки и Г. Хакеном (Zeits. Phys. Chem., в печати).

**) Теория формы экситонных полос поглощения дана в важной работе Тоедзава (Progr. Theor. Phys. 20, 53 (1958)). Когда экситон-фононная связь и эффективная масса экситона малы, полоса поглощения имеет лоренцевскую форму, если только температура не слишком высока. Если же сильна экситон-фононная связь, или велика эффективная масса экситона, или, наконец, высока температура, следует ожидать, что полосы поглощения будут иметь гауссовскую форму.

Теория формы полос экситонного поглощения света в молекулярных кристаллах при сильной экситон-фононной связи дана в работе Э. И. Рашба (ЖОС 3, 568 (1957)), а при слабой экситон-фононной связи — в работе А. С. Давыдова и Э. И. Рашба (УФЖ 2, 226 (1957)). Все качественные выводы, полученные в этих работах, в равной мере применимы к полупроводниковым кристаллам. Важные особенности экситонного поглощения света, а также дисперсии вблизи полос экситонного поглощения, связанные с конечностью длины волны света, выяснены в работах С. И. Пекара (ЖЭТФ 33, 1022 (1957); 34, 1176 (1958); 36, 451 (1959)). (Прим. перев.)

Из того, что фактор U при смещении электронных и колебательных координат на постоянную решетки остается неизменным, также и здесь следует правило отбора для оптических переходов

$$\mathbf{K}' = \mathbf{K} \quad (+ \text{ вектор взаимной решетки}); \quad (9.3)$$

\mathbf{K}' и \mathbf{K} являются полными волновыми векторами (квазиимпульсами) электронов и фононов, так что правило отбора охватывает также уничтожение и рождение фононов, сопровождающие электронный переход.

Кроме этого общего, но пока не конкретизированного правила отбора, выражающего закон сохранения полного квазиимпульса, приведены ниже другие правила отбора, которые относятся к внутреннему движению в экситоне. При этом мы рассмотрим отдельно случаи малых и больших экситонных радиусов, так как при малых радиусах существенна в первую очередь структура решетки, в то время как при больших радиусах в основном играют роль макроскопические свойства решетки.

б) Правила отбора при малых радиусах (классификация волновых функций по трансформационным свойствам). Этому вопросу применительно к решеткам NaCl и CsCl посвящена работа Оверхаузера²⁸. Как обычно, предполагается, что дырка находится на анионе и ее состояние описывается с помощью p -функций. В соответствии с квазиклассическим приближением, в противоположность квантовомеханическим расчетам Декстера и Мута и Окуно, принимается, что возбужденный электрон находится в s -состоянии на соседних катионах. Так как электронные состояния на соседних атомах, как и различным образом ориентированные p -функции, полностью или частично взаимно вырождены, нужно построить линейные комбинации соответствующих волновых функций. Так как существуют три ориентации p -функций, каждый анион в NaCl окружен шестью катионами и электрон и дырка имеют по две ориентации спина, линейные комбинации должны охватывать $3 \times 6 \times 2 \times 2 = 72$ функций. Соответственно в CsCl, в котором анионы окружены восемью соседями, имеется $3 \times 8 \times 2 \times 2 = 96$ функций. Разыскание коэффициентов существенно облегчается применением теоретико-группового метода. Этот метод применительно к рассматриваемой проблеме основывается на следующем: если мы произведем преобразование координат, которое переводит решетку в себя, то p -функция, ориентированная в некотором направлении, перейдет в p -функцию, ориентированную в другом направлении, и точно так же будут переставляться между собой электронные функции соседних ионов. Старые линейные комбинации перейдут при этом в новые линейные комбинации, что может быть представлено с помощью некоторого линейного преобразования. Таким образом, с преобразованиями симметрии кристалла, которые, как известно, образуют группу, связываются совершенно определенные линейные преобразования. Это соответствие, как известно, является линейным представлением кристаллографической группы. Эти представления могут быть найдены непосредственно теоретико-групповыми методами, что и выполнено Оверхаузером применительно к решеткам типа NaCl и CsCl, причем попутно определена большая часть коэффициентов. Таблицы этих коэффициентов можно найти в оригинальной работе Оверхаузера.

При этом оказывается, что некоторые из полученных таким образом линейных комбинаций обладают одинаковыми трансформационными свойствами. Относительная величина коэффициентов этих линейных комбинаций остается неопределенной и определяется из энергетических соотношений, причем одновременно находятся и значения энергии, соответствующие различным уровням.

?
показ
вектор?
уравн
как у
мех с
виз. зас.
из осн.
уравн?

Теоретико-групповые методы позволяют не только определить коэффициенты, но и установить, сколько различных экситонных волновых функций с необходимостью должно принадлежать одной и той же энергии. Это основывается на том, что определенные функции при преобразованиях симметрии переводятся друг в друга, причем можно получить все функции этой совокупности (неприводимого представления), если исходить из одной из них. Так как при этих преобразованиях симметрии энергетические соотношения остаются неизменными (одинаковое взаимное расположение электрона и дырки!), все эти функции принадлежат одной энергии. Так как, однако, размерности неприводимых представлений могут быть определены чисто теоретически, тем самым определяется кратность теоретико-группового вырождения. Таким путем Оверхаузер установил, что в NaCl из 72 функций образуется не более 30 различных энергетических уровней, в то время как в CsCl из 96 функций — не более 40 различных уровней.

Число энергетических уровней, которые могут быть достигнуты с помощью оптического перехода, ограничивается еще наличием правил отбора для оптических переходов.

Матричный элемент, определяющий правила отбора, содержит волновую функцию основного состояния, которая обладает s -симметрией, оператор возмущения, вносимого световой волной

$$\Lambda = i\hbar \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{r}_j} \frac{e}{m} (\mathbf{e} \cdot \text{grad}_j) \approx i\hbar \sum_{j=1}^N \frac{e}{m} \mathbf{e} \cdot \text{grad}_j \quad (9.4)$$

(\mathbf{e} — вектор поляризации световой волны), который обладает p -симметрией и, наконец, волновую функцию экситонного состояния, которая может иметь различную симметрию в зависимости от того, какая именно выбрана функция:

$$j = \int \psi_E^* \Lambda \psi_G d\tau. \quad (9.5)$$

В рассматриваемом случае этот матричный элемент отличен от нуля, только если ψ_E обладает той же симметрией, что и Λ (по отношению к операциям симметрии решетки). Если принять во внимание это правило и учесть, что, вообще говоря, несколько функций с необходимостью принадлежат одной и той же энергии, то оказывается, что при наличии спин-орбитального взаимодействия в решетках типа NaCl имеется не более 5, а в решетках типа CsCl не более 6 уровней, которые могут быть достигнуты из основного состояния путем оптического перехода. В отсутствие спин-орбитального взаимодействия в кристаллах обоих типов имеется всего два уровня. Таким образом, число наблюдающихся пиков, согласно этому рассмотрению, должно составлять:

	Без спин-орбитального взаимодействия	Со спин-орбитальным взаимодействием	
Структура типа NaCl	2	5	} (9.6)
Структура типа CsCl	2	6	

К этому следует еще заметить, что может иметь место случайное совпадение некоторых уровней.

По-видимому, это правило удовлетворяется на опыте в лучшем случае частично, как это следует, например, из сопоставления кривых, приведенных в книге Ландольта — Бернштейна. Поэтому, видимо, представляет интерес вопрос о том, в какой мере необходим учет более удаленных катионов *).

*) Более общая трактовка, в которой учитывается возможность перехода электрона на последующие конфигурационные сферы, а также с самого начала последовательно рассматривается совместное движение электрона и дырки, дана С. А. Москаленко и К. Б. Толпыго (ЖЭТФ 36, 149 (1959)). (Прим. перев.)

в) Правило отбора при больших радиусах. Для исследования матричного элемента оптического перехода подставляем в (9.5) в качестве волновой функции основного состояния детерминант, построенный из блоховских функций валентной зоны, а в качестве волновой функции экситонного состояния — разложение (6.1) по блоховским детерминантам. Если учтем еще, что $|1| \ll |k|$, то легко получим

$$j = i\hbar \frac{e}{m} \sum_k f(k, k) \int u_{k, \text{пров}}^* e \text{grad } u_{k, \text{вал}} d\tau. \quad (9.7)$$

Здесь $f(k, k)$ определяются из уравнения (6.9), причем мы будем считать в (6.9) член $-e^2/r_{12}$ домноженным еще на $1/\varepsilon$. $e^{ikr} u_{k, \text{пров}}$ и $e^{ikr} u_{k, \text{вал}}$ соответственно являются блоховскими функциями зоны проводимости и валентной зоны. Если мы примем, что радиус экситона велик по сравнению с постоянной решетки, то в разложение (6.1) будут входить только блоховские функции с $k \cong 0$. Поэтому появляется возможность разложить интеграл (9.7) по степеням k . Для первого, не зависящего от k члена после некоторых преобразований получается*)

$$j = i\hbar \frac{e}{m} \left(\int u_{0, \text{пров}}^* e \text{grad } u_{0, \text{вал}} d\tau \right) V \bar{V} \varphi_{n,l,m}^{(0)}. \quad (9.8)$$

Здесь V — объем основной области, через $\varphi_{n,l,m}^{(0)}$ обозначена часть решения эффективного уравнения (6.11) для двух частиц, зависящая от r_{12} , при $r_{12} = 0$. Если эффективные массы электрона и дырки, как и диэлектрическая постоянная, являются скалярами, то $\varphi(r_{12})$ являются водородоподобной функцией и при $r_{12} = 0$ имеет значение

$$\left. \begin{array}{ll} 0 & \text{для момента } l \neq 0, \\ \frac{1}{V\pi} \left(\frac{1}{a_0 \varepsilon n} \right)^{\frac{3}{2}} & \text{для момента } l = 0 \end{array} \right\} \quad (9.9)$$

(ε — диэлектрическая постоянная, n — главное квантовое число, a_0 — борковский радиус). В противоположность переходам в атомах, при которых орбитальное квантовое число должно изменяться на $\Delta l = \pm 1$, здесь должно быть $l = 0$. Далее, здесь разрешен переход в состояние $n = 1$, в то время как в водороде при переходе из основного состояния конечное состояние $n = 1$ тривиальным образом запрещено.

Формула (9.8) примечательна, как это впервые отметил Никитин, тем, что содержит в себе эффект дихроизма благодаря наличию первого

*) Если максимум валентной зоны и дно зоны проводимости расположены при $k = 0$; в других случаях легко внести соответствующее изменение. Дрессельхаузом (Phys. Rev. 106, 76 (1957)) была вычислена следующая из (9.8) вероятность перехода из основного состояния кристалла в нижайшее ($1s$) экситонное состояние

$$W \cong \frac{N \cdot 4\pi^2 e^2 I(\omega)}{\varepsilon m_{\text{эл}}^* \hbar^2 \omega^2 c} \left(\frac{a_0}{a_0} \right)^3 |M_{0,0}|^2.$$

Здесь a_0 — постоянная решетки, $N = a_0^{-3}$ — число атомов в единице объема, a_0 — радиус нижайшего экситонного состояния, c — скорость света, $I(\omega)$ — интенсивность электромагнитного излучения, $\hbar\omega$ — энергия, необходимая для образования в кристалле, находящемся в основном состоянии, экситона в состоянии $1s$, $M_{0,0}$ — матричный элемент, стоящий в (9.8) в скобках. Рассматривавшиеся выше оптические переходы на дискретные экситонные уровни, а также переходы в области сплошного поглощения были более подробно исследованы в появившейся недавно работе Эллиотта (Phys. Rev. 108, 1384 (1957)), причем учтено также влияние колебаний решетки (методом теории возмущений).

сомножителя, в который входят блоховские функции и вектор поляризации \mathbf{e} . Дихроизм некоторых кристаллов, в которых наблюдаются экситонные линии, может быть объяснен, если предположить, что имеются две зоны проводимости, блоховские функции которых так ориентированы в пространстве, что интеграл (9.8) отличен от нуля только для некоторого, определенного для данной зоны направления поляризации, и что для каждой зоны существуют отдельные экситонные состояния. Если мы учтем в упоминавшемся выше разложении в ряд следующий, линейный по k , член, то после короткого преобразования получим

$$j = -\hbar \frac{e}{m} \left\{ \text{grad}_k \int u_k^* \text{пров} e \text{grad } u_k \text{вал} d\tau \right\}_{k=0} \{ \text{grad}_{r_{12}} \varphi \}_{r_{12}} = 0. \quad (9.10)$$

Если φ является водородоподобной функцией, то вторая скобка не аннулируется только тогда, когда φ является p -функцией, т. е. справедливо правило отбора $\Delta l = 1$ (при возбуждении экситонов).

Если кристалл имеет центр инверсии и не имеет вырожденных зон проводимости и валентных зон, то из соображений четности можно показать, что (9.8) и (9.10) не могут быть одновременно отличны от нуля. Как отметил Никитин, мыслимо, однако, что в кристалле, симметрия которого нарушена дефектами, это правило не будет выполняться и одновременно проявятся переходы (9.8) и (9.10).

§ 10. Взаимодействие между электронами и экситонами, в особенности вблизи дефектов²⁴ решетки

а) Решетка без дефектов. Поляризующее действие заряда лишнего электрона или дырки на электронные оболочки соседних ионов в определенном приближении состоит в смещении электронных облаков. Как отмечалось в предыдущем параграфе, это может быть выражено таким образом, что к основному состоянию примешаны состояния, соответствующие образованию электронно-дырочных пар. Так как эти электронно-дырочные пары представляют собой не что иное, как локализованные экситоны, поляризация, создаваемая лишним электроном, может быть представлена как совокупность локализованных экситонов. Таким образом, лишний электрон способен привязывать к себе обычно свободно перемещающиеся экситоны.

Для того чтобы количественно исследовать этот механизм, Тоедзава²⁴ рассматривает сначала изолирующий кристалл. Как нижайшие, наряду с основным, рассматриваются состояния, в которых свободно перемещается по решетке некоторое количество экситонов (френкелевского типа). При малой концентрации экситонов наложение экситонных волн не искажает их:

$$\left(\sum_{m_1} e^{ik_1 m_1} \beta_{m_1}^+ \right) \left(\sum_{m_2} e^{ik_2 m_2} \beta_{m_2}^+ \right) \dots \dots \left(\sum_{m_n} e^{ik_n m_n} \beta_{m_n}^+ \right) \Phi_0 = \sum e^{ik_1 m_1 + \dots + ik_n m_n} \times \Phi_{m_1 \dots m_n}, \quad (10.1)$$

где $\beta_m^+ = \tilde{a}_m^+ x_m$ и $\Phi_{m_1, \dots, m_n} = \beta_{m_1}^+ \dots \beta_{m_n}^+ \Phi_0$.

Так как экситоны приближенно подчиняются статистике Бозе, эта функция, которую мы обозначим $\varphi_{\text{экс}}(n_1, n_2, \dots)$, симметрична по k_i . Индексы n_i указывает, что n_i экситонов находится в состоянии k_1, n_2 — в состоянии k_2 и т. д.

Если в кристалл вводится лишний электрон, он создает поляризацию или, в рассматриваемой нами картине, экситонные волны, причем он

может также уничтожать экситонные волны. Во всех случаях полная волновая функция кристалла может быть построена как суперпозиция произведений функций лишнего электрона и экситонных волн:

$$\sum f(\mathbf{r}; n_1, n_2, \dots) \phi_{\text{экс}}(n_1, n_2, \dots). \quad (10.2)$$

Для определения «коэффициентов» f , как обычно, составляется секулярное уравнение, которое снова может быть записано как шредингеровское уравнение, которое содержит:

1. Энергию лишнего электрона, которая состоит из

а) кинетической энергии $-\hbar^2/2m\Delta$,

б) потенциальной энергии в поле ядер V_0 ,

в) потенциальной энергии U_0 в поле электронов валентных оболочек, которые должны рассматриваться как несмещающиеся.

2. Энергию свободно перемещающих экситонов, которая может быть записана так:

$$\sum \Delta E \beta_{\mathbf{k}}^+ \beta_{\mathbf{k}}. \quad (10.3)$$

Здесь

$$\beta_{\mathbf{k}}^+ = \sum_{\mathbf{m}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{m}} \beta_{\mathbf{m}}^+; \quad \beta_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{m}} \beta_{\mathbf{m}} \quad (10.4)$$

— операторы рождения и уничтожения для экситонной волны \mathbf{k} .

3. Взаимодействие между электроном и экситонами, которое может быть записано через операторы уничтожения и рождения экситонных волн:

$$H_{\text{вз}} = \frac{\gamma}{V\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{i}{k} (\beta_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - \beta_{\mathbf{k}}^+ e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}), \quad (10.5)$$

где $\gamma = 4\pi e\mu / \sqrt{V_0}$, V_0 — объем элементарной ячейки и $\mu = \left| \int a^*(\mathbf{r}) e\mathbf{r} \tilde{a}(\mathbf{r}) d\tau \right|$ (электрический дипольный момент атома).

Уравнение Шредингера, построенное на основе 1, 2 и 3

$$(H_{\text{эл}} + H_{\text{экс}} + H_{\text{вз}}) f = E f, \quad (10.6)$$

формально имеет такой же вид, как и известное уравнение для полярона, которое описывает движение лишнего электрона в полярном кристалле с деформируемой решеткой.

Как известно из поляронной теории, при исследовании взаимодействия между электроном и поляризационными волнами (здесь — экситонными волнами) следует различать два физических процесса:

1. Электрон создает вокруг себя поляризацию, т. е. связывает кванты поляризационных колебаний (экситоны).

2. Окруженные поляризационными облаками электроны рассеиваются на колебаниях решетки.

Решение рассматриваемой проблемы очень облегчается тем, что для решения соответствующей поляронной проблемы разработан уже целый ряд методов*).

Так как реализующая здесь связь является слабой или промежуточной (константа связи $\cong 1$), расчет может быть проведен так же, как и в поляронной теории в работе Ли, Лоу и Пайнса⁷¹.

Волновая функция электрона, «притягиваемого» квантами поляризационных колебаний, имеет вид

$$e^{-iS} \Phi_0, \quad (10.7)$$

где

$$S = \frac{e\gamma\hbar}{V\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{k} \left[\frac{\beta_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\Delta E - \frac{2\hbar\mathbf{k}\mathbf{p}}{2m} + \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m}} + \text{компл. сопр.} \right], \quad (10.8)$$

*) Сводное изложение можно найти у Фрелиха⁶⁸, Пекара⁶¹, Хакена⁶⁹, Шультца⁷⁰.

\mathbf{P} — полный импульс системы электрон+экситонное облако. Понижение энергии электрона вследствие поляризации равно $-a\Delta E$, где

$$a = \frac{\left(1 - \frac{1}{\epsilon_\infty}\right) e^2 u}{2\Delta E}, \quad u = \sqrt{\frac{2m^*\Delta E}{\hbar^2}}, \quad (10.9)$$

в то время как эффективная масса электрона увеличивается до

$$m^* = \frac{m}{1 - \frac{a}{6}}. \quad (10.10)$$

С помощью решения (10.8) можно показать, что входящий в (8.11) член взаимодействия на больших расстояниях имеет вид $-e^2/\epsilon_\infty r$.

б) Р е ш е т к а с д е ф е к т о м. Дефект действует своим полным (таким же, как и в вакууме) потенциалом на лишний электрон и, кроме того, поляризует электронные оболочки, т. е. (так же, как и электрон) рождает и уничтожает экситонные волны.

Член, описывающий это последнее взаимодействие, мы получим, если будем рассматривать потенциал дефекта как обусловленный некоторым распределением зарядов в соответствии с уравнением Пуассона

$$\Delta V = 4\pi\rho. \quad (10.11)$$

Так как потенциальная энергия точечного заряда в поле экситонов определяется формулой (10.5), энергия взаимодействия для всего распределенного заряда равна

$$H_p = \int \rho(\mathbf{r}) H_{вз} d\tau = \frac{\gamma}{\sqrt{V}} \sum_k \frac{i}{k} \{\rho_k \beta_k - \rho_k^* \beta_k^*\}, \quad (10.12)$$

где

$$\rho_k = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\tau.$$

Полное уравнение Шредингера, следовательно, имеет вид

$$\{H_{эл} + H_{вкс} + H_{вз} + V(\mathbf{r}) + H_p\} f = E f. \quad (10.13)$$

Как и свободно движущийся электрон, в рассматриваемом случае электрон и дефект создают вокруг себя поляризационные облака. Взаимодействие потенциала дефекта с экситонами можно учесть, добавив к S в (10.8) слагаемое

$$S_p = \frac{\gamma\hbar}{\Delta E \sqrt{V}} \sum_k \frac{1}{k} (\rho_k \beta_k^* + \rho_k^* \beta_k). \quad (10.14)$$

После выполнения преобразования $e^{-i(S+S_p)}$ мы имеем дело с «притянутым» дефектом и «притянутым» электроном. При этом, как и для свободного электрона, эффективная масса возрастает, а энергия понижается. Дальнейшее следствие учета поляризации состоит в том, что потенциал взаимодействия электрон—дефект оказывается ослабленным и равным

$$\frac{1}{\epsilon_\infty} V(\mathbf{r}).$$

Из классических соображений другого результата невозможно было бы ожидать. В рассматриваемой квантовомеханической трактовке возникают, однако, и другие члены взаимодействия для электрона и экситонов. Согласно Тосдзава, на работе которого основывается весь материал настоящего параграфа, основной из них имеет вид

$$H_{вз}^{(1)} = \frac{e\gamma\hbar^2}{m^*\sqrt{V}} \sum_k \left(\frac{1}{\Delta E + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} \right) \frac{\mathbf{k}}{k} \text{grad } V(\mathbf{r}) \{\beta_k e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \beta_k^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}\}. \quad (10.15)$$

Собирая все названные члены вместе, получаем уравнение Шредингера

$$\left\{ \text{const} - \frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta + \frac{1}{\epsilon_\infty} V(\mathbf{r}) + \Delta E \sum_k \beta_k^\dagger \beta_k + H_{\text{вз}}^{(1)} \right\} \psi = E \psi. \quad (10.16)$$

В отсутствие $H_{\text{вз}}^{(1)}$, электрон просто вращается вокруг дефекта. Член взаимодействия $H_{\text{вз}}^{(1)}$, который на больших расстояниях быстро стремится к нулю, обуславливает рождение и уничтожение экситонов вблизи дефекта, причем изменяется и состояние электрона. Здесь впервые в теории экситонов возникает возможность количественно рассмотреть уничтожение экситонов на дефектах. Принимая во внимание эксперименты Апкера и Тафта⁵, согласно которым экситоны должны ионизировать F -центры, Тоедзава выбирает в качестве начального такое состояние системы, в котором электрон находится у дефекта в $1s$ -состоянии и в кристалле имеется свободно движущийся экситон с квазиимпульсом \mathbf{w} , а в качестве конечного — состояние, в котором примесь ионизирована, электрон имеет квазиимпульс \mathbf{k} , а экситон отсутствует. Для полной вероятности перехода для данного процесса Тоедзава в определенном приближении получил следующую окончательную формулу:

$$W(\mathbf{k}, \mathbf{w}) = \frac{1}{V} \frac{\hbar e^2}{m^* \Delta E} \epsilon_\infty^2 \left(1 - \frac{1}{\epsilon_\infty} \right) G(\lambda, \mathbf{w}), \quad (10.17)$$

где

$$G(\lambda, \mathbf{w}) \approx 85\pi^2 \frac{\lambda^6 e^{-4\lambda \operatorname{arctg} \lambda}}{[1 - \exp(-2\lambda\pi)](\lambda^2 + 1)^3} \left\{ 1 + \left(\frac{w}{u} \right)^2 \right\}^{-4},$$

$$\lambda = \frac{Z'}{a_0 k}, \quad Z' = \frac{Z}{\epsilon_\infty} \frac{m^*}{m_0}, \quad u = \left(\frac{2m^* \Delta E}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}},$$

m_0 — масса электрона, m^* — эффективная масса экситона, ϵ_∞ — диэлектрическая постоянная, Ze — заряд дефекта, a_0 — боровский радиус.

Так как зависимость $G(\lambda, \mathbf{w})$ от \mathbf{w} определяется фактором $\left[1 + \left(\frac{w}{u} \right)^2 \right]^{-4}$, наиболее активным по отношению к ионизации оказываются экситоны с малыми квазиимпульсами.

Полная вероятность перехода на 1 см^3 получается умножением (10.17) на число дефектов.

в) Обсуждение уничтожения экситонов. Уничтожение экситонов может происходить как рассмотренным выше путем, так и путем излучательных переходов. Так как вероятность излучательного перехода пропорциональна силе осциллятора равной $(2m_0 \Delta E / 3\hbar^2) \mu^2$ (μ — электрический дипольный момент) и нас будет интересовать отношение $W_{\text{безизлучат}} / W_{\text{излучат}}$, следуя Тоедзава преобразуем

$$W_{\text{ион}} = C n_t G(\lambda, \mathbf{w}) \cdot f, \quad \text{причем } C = \frac{12\pi \hbar^3 e^4 \epsilon_\infty^2}{(m^*)^2 \Delta E^3 v_0}.$$

Для К1 численно получается

$$W_{\text{ион}} = 0,8 \cdot 10^{-6} n_t f, \quad W_{\text{изл}} = 1,4 \cdot 10^9 f,$$

где n_t — число дефектов в 1 см^3 . Так как отношение равно

$$\frac{W_{\text{ион}}}{W_{\text{изл}}} \approx 0,5 \cdot 10^{15} n_t,$$

рекомбинация на дефектах преобладает, когда концентрация дефектов становится больше чем 10^{15} см^{-3} . Так как Апкер и Тафт⁵ принимают, что в их кристаллах концентрация F -центров равнялась 10^{19} см^{-3} , вычисления Тоедзава подтверждают интерпретацию, согласно которой

экситоны погибают на F -центрах, ионизируя их. Однако эта интерпретация встречается и с определенной трудностью, так как оптически возбужденные экситоны являются поперечными, а экситоны, взаимодействующие с электроном, — продольными. Тоедзава придерживается точки зрения, что экситоны при соударениях с фотонами могут изменять направление поляризации. То, что для этого имеется достаточно времени, видно из сравнения $W_{\text{ион}}$ с вероятностью столкновений с фотонами. Эта последняя по порядку величины равна $W_{\text{реш}} \cong 10^{12} \div 10^{13} \text{ сек}^{-1}$, что значительно превышает $W_{\text{ион}}$, как это видно из нижеследующего.

Чтобы получить абсолютное значение $W_{\text{ион}}$, можно воспользоваться полученным Декстером (ср. § 3) значением $f=0,07$ для NaCl; по порядку величины для всех щелочно-галогидных кристаллов можно ожидать $f=0,05$. При этом значении f и $n_i=10^{19} \text{ см}^{-3}$ получаем для первой экситонной полосы в KI $W_{\text{ион}}/3 \cong 10^{11} \text{ сек}^{-1}$ (множитель 3 связан с вырождением: 1 продольная + 2 поперечные экситонные волны).

§ 11. Магнитные свойства экситонов

а) Расщепление спектра в магнитном поле. Самойлович и Корнблит³⁰ исследовали оптические свойства экситонов, используя эффективное уравнение для двух частиц в форме (6.11) и учитывая взаимодействие с магнитным полем \mathcal{H} . Это взаимодействие должно быть учтено как для орбитального движения, так и для спинов электрона и дырки. Используя координату центра тяжести $\mathbf{R} = \mu_1 \mathbf{r}_1 + \mu_2 \mathbf{r}_2$, относительную координату $\mathbf{Y} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, оператор полного спина $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$ и оператор относительно спина $\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2$, получаем гамильтониан

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\mathbf{R}} + \frac{e}{Mc} \left(\left[\mathcal{H}, \frac{\hbar}{i} \text{grad}_{\mathbf{R}} \right] \mathbf{Y} \right) - \frac{\hbar^2}{2M'} \Delta_{\mathbf{Y}} + \\ + \frac{e^2}{2M'c^2} \left[\frac{M'}{M} + \left(\frac{\Delta m}{2M} \right)^2 \right] [\mathcal{H}, \mathbf{Y}]^2 + \\ + \frac{e}{2M'c} \frac{\Delta m}{M} \left(\mathcal{H} \left[\frac{\hbar}{i} \text{grad}_{\mathbf{Y}} \right] \right) + \frac{e\hbar}{4M'c} \left(\mathcal{H}, \frac{\Delta m}{M} \mathbf{S} - \boldsymbol{\sigma} \right) - \frac{e^2}{\epsilon_{\infty} |\mathbf{Y}|} \quad (11.1)$$

($M = m_1 + m_2$ — полная масса, M' — приведенная масса, $\Delta m = m_1 - m_2$).

Движение центра тяжести (с полным импульсом \mathbf{P}) удается отделить, благодаря чему первые члены переходят в

$$\frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{e}{Mc} ([\mathcal{H}, \mathbf{P}] \mathbf{Y}). \quad (11.2)$$

Авторы усредняют H по \mathbf{P} , вследствие чего аннулируется второй член, пренебрегают членом, квадратичным по \mathcal{H} , и опуская не существенный здесь постоянный член $1/2M\mathbf{P}^2$, получают

$$\bar{H} = -\frac{\hbar^2}{2M'} \Delta_{\mathbf{Y}} - \frac{e^2}{\epsilon_{\infty} |\mathbf{Y}|} + \frac{e}{2M'c} \frac{\Delta m}{M} \left(\mathcal{H}, \left[\frac{\hbar}{i} \text{grad}_{\mathbf{Y}} \right] \right) + \\ + \frac{e\hbar}{4M'c} \left(\mathcal{H}, \frac{\Delta m}{M} \mathbf{S} - \boldsymbol{\sigma} \right). \quad (11.3)$$

В то время как два первых члена приводят к обычному (водородоподобному) спектру, два остальных обуславливают расщепление термов в магнитном поле.

В слабом магнитном поле член $-[e\hbar/(4M'c)]\boldsymbol{\sigma}$ может быть опущен, так как он зависит от \mathcal{H} квадратично. Остающиеся в уравнении члены, пропорциональные $\Delta m/M$, приводят к аномальному эффекту Зеемана,

причем существенно, что величина расщепления пропорциональна приведенной разности масс $\Delta m/M$. Так как исследование спектра в отсутствие магнитного поля при известном ϵ_∞ позволяет определить приведенную массу, то, привлекая еще данные по спектрам в магнитном поле, можно раздельно определить эффективные массы электрона и дырки.

В сильном магнитном поле расщепление спектральных линий определяется формулой

$$\Delta\nu = \frac{\Delta m}{M} \frac{e\mathcal{H}}{2Mc} \Delta m_L, \quad \Delta m_L = 0, \pm 1, \quad (11.4)$$

т. е. оно и здесь пропорционально $\Delta m/M$.

б) Магнитная восприимчивость экситонного газа. Самойловичу и Кононовой⁷² принадлежит интересное предположение, что относительно большой диамагнетизм некоторых полупроводников, объяснение которого на основе зонной теории привело бы к слишком малым значениям эффективных масс электронов (соответственно дырок), может быть сведен к диамагнетизму «экситонного газа». Для каждого экситона должно быть справедливо уравнение (11.1), причем снова может быть отделено движение центра тяжести. На этот раз, однако, второй член $e/(4Mc)([\mathcal{H}, \mathbf{P}] \cdot \mathbf{Y})$, имеющий вид потенциальной энергии электронного заряда в «эффективном электрическом поле» $(-1/Mc) \mathcal{H} \cdot \mathbf{P}$, учитывается точно, в то время как квадратичный по \mathcal{H} член учитывается методом возмущений.

Так как для случая, представляющего здесь интерес, плотность экситонного газа настолько велика, что волновые функции перекрываются, уже начиная со второго квантового состояния, при вычислении статистической суммы нужно учесть только основное состояние экситонов; поэтому достаточно ограничиться вычислением энергии основного состояния.

Для магнитной восприимчивости, которая определяется как производная термодинамического потенциала

$$\chi = - \left(\frac{\partial^2 \Lambda}{\partial \mathcal{H}^2} \right)_T,$$

авторы нашли

$$\chi = N_0 \mu_0^2 \left(\frac{9}{4} \frac{kT}{E_0^2 \epsilon_\infty^2} + \frac{8}{kT} - \frac{4}{E_0} \right), \quad (11.5)$$

где $N_0 = \left(\frac{8\pi M kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\Delta E - E_0}{kT}}$ (среднее число экситонов), $E_0 = \frac{Me^4}{2\hbar^2 \epsilon_\infty^2}$,

μ_0 — боровский радиус, ΔE — ширина запрещенной зоны.

Первое слагаемое в скобках описывает «индуцированный» парамагнетизм, который обусловлен точно учтенным членом (о котором была речь выше), второе описывает спиновый парамагнетизм, а третье — диамагнетизм экситонов. Так как последний пропорционален ϵ_∞^2 , диамагнитная восприимчивость может быть достаточно велика.

Численный расчет авторов показывает, что формула (11.5) дает правильный порядок величины для диамагнитной восприимчивости серого олова в значительном температурном интервале, если принять значение $\epsilon_\infty = 23$ (в согласии с данными Буша⁷³ *).

* Однако для объяснения диамагнетизма серого олова, в соответствии с сообщением проф. Буша, достаточно применявшаяся до сих пор зонная модель.

В. НЕЛОКАЛИЗОВАННЫЕ ЭКСИТОНЫ В ДЕФОРМИРУЕМОЙ РЕШЕТКЕ

§ 12. Общее уравнение Шредингера
и трансляционная инвариантность

Так как в полярных кристаллах, с которыми мы здесь преимущественно будем иметь дело, связь между движением электрона и деформацией решетки велика, вообще говоря, нельзя рассматривать отдельно электронную систему и колебания решетки. Напротив, взаимодействие этих двух подсистем настолько велико, что их можно рассматривать только совместно.

Гамильтониан всей системы, во-первых, включает энергию электронов в недеформируемой решетке: кинетическую энергию, потенциальную энергию в поле строго периодически размещенных ядер и энергию кулоновского взаимодействия между электронами. Во-вторых, гамильтониан содержит энергию решеточных колебаний. Смещение отдельных ионов, как обычно, представим в виде суперпозиции распространяющихся по кристаллу плоских волн, а энергию будем полагать пропорциональной квадратам амплитуд отдельных волн. Наконец, член взаимодействия будем считать линейным по смещениям. Тогда уравнение Шредингера принимает вид

$$\left[\sum_j \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_j + V(\mathbf{r}_j) \right\} + \sum_{i < j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum \hbar \omega_{\mathbf{w}} b_{\mathbf{w}}^* b_{\mathbf{w}} + \right. \\ \left. + \sum_{j, \mathbf{w}} W_{\mathbf{w}}(\mathbf{r}_j) e^{i\mathbf{w}\mathbf{r}_j} b_{\mathbf{w}} + \text{компл. сопр.} \right] \psi = E\psi; \quad (12.1)$$

V и W , как функции \mathbf{r}_j , обладают периодичностью решетки, \mathbf{w} , $\omega_{\mathbf{w}}$ — волновой вектор и частота фононов.

Так как энергия всей системы не изменяется, если все электронные координаты \mathbf{r}_i смещаются на вектор решетки и одновременно такое же смещение испытывает деформация решетки, что достигается поворотом фаз амплитуд $b_{\mathbf{w}}$:

$$T: \mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{r}_j + \mathbf{a}, \quad b_{\mathbf{w}} \rightarrow b_{\mathbf{w}} e^{-i\mathbf{w}\mathbf{a}}, \quad b_{\mathbf{w}}^* \rightarrow b_{\mathbf{w}}^* e^{i\mathbf{w}\mathbf{a}}, \quad (12.2)$$

то H инвариантно по отношению к T . Собственные функции H могут быть выбраны так, чтобы они одновременно являлись собственными функциями T

$$T\psi = e^{i\mathbf{K}\mathbf{a}} \psi, \quad (12.3)$$

причем по аналогии с (4.5) мы записываем собственные значения в виде $e^{i\mathbf{K}\mathbf{a}}$.

Определенное заключение о виде решения можно легко получить, если представить ψ в виде суперпозиции волновых функций невозмущенных решеточных колебаний. Эта собственная функция может быть описана с помощью чисел заполнения ν_i , соответствующих решеточным колебаниям с номером i ($i = 1, 2, 3, \dots, N$), т. е. $\Phi = \Phi(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N)$.

Функции Φ можно получить из основного состояния Φ_0 путем последовательного применения операторов рождения $b_{\mathbf{w}}^*$:

$$\Phi(\nu_1, \dots, \nu_N) = \frac{1}{\sqrt{\nu_1! \nu_2! \dots \nu_N!}} (b_1^*)^{\nu_1} \dots (b_N^*)^{\nu_N} \Phi_0. \quad (12.4)$$

Если воспользоваться этим разложением, решение имеет вид (Хакен⁷⁴)

$$e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}} U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, b^*),$$

где

$$U = \sum_{(\nu)} e^{-i(\mathbf{w}_1 \nu_1 + \dots + \mathbf{w}_N \nu_N) \mathbf{R}} u_{(\nu)}(\mathbf{K}, \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \Phi(\nu_1, \dots, \nu_N). \quad (12.5)$$

Суммирование распространяется на все числа заполнения фононов; функции $u_{(v)}$, рассматриваемые как функции R , обладают периодичностью решетки, в то время как зависимость от $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ пока остается произвольной. В (12.5) попарно объединены только такие электронные и колебательные функции, которые принадлежат одному значению полного квазиимпульса \mathbf{K} (с точностью до вектора взаимной решетки).

Если разложить (12.5) по локализованным электронным функциям, например по детерминантам, построенным из функций Ваниье, что по существу близко к френкелевскому рассмотрению экситонов, то получается²²

$$\sum_{\mathbf{L}, \mathfrak{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{L}} A_{\mathbf{L}, \mathfrak{K}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) (\mathfrak{K}) (b_1^\dagger e^{-i\mathbf{w}_1\mathbf{L}}, \dots, b_N^\dagger e^{-i\mathbf{w}_N\mathbf{L}}). \quad (12.6)$$

Индексы \mathbf{L} , \mathfrak{K} указывают, что функции $A_{\mathbf{L}, \mathfrak{K}}$ относятся к определенным положениям центра тяжести \mathbf{L} и «внутренним конфигурациям», которые определяются индексом \mathfrak{K} . Если зафиксировать в (12.6) \mathfrak{K} , то при изменении \mathbf{L} вид функций χ , которые описывают деформацию решетки, не будет меняться, но фазы операторов b^\dagger будут поворачиваться. Это означает, что электронные конфигурации, которые без изменения внутренней конфигурации распространяются по решетке (в рассматриваемом здесь стационарном случае!), сопровождаются полностью неизменной по своей форме деформацией решетки.

Из (12.5) и (12.6) следует принципиальный вывод, что и в деформируемой решетке не существует автолокализованных электронных и экситонных состояний; при этом, естественно, предполагается, что в решетке отсутствуют дефекты.

Форма, которую имеет решение (12.6), указывает рецепт, с помощью которого из локализованных экситонных функций можно построить функцию с правильными трансляционными свойствами. Для этого нужно локализованные функции умножить на $e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}}$, в деформации решетки произвести соответствующий поворот фаз операторов b_w^\dagger и выполнить суммирование по координате центра тяжести \mathbf{L} , которая принимает все значения, соответствующие узлам решетки.

§ 13. Приближенные решения

В новых работах, посвященных исследованию взаимодействия экситонов с колебаниями решетки, абстрагируются от микроструктуры кристалла. Это означает, что радиус экситона должен значительно превышать постоянную решетки. Как мы показали в § 8, в недеформируемой решетке при достаточно больших радиусах многоэлектронная задача может быть сведена к двухчастичной задаче, в которой фигурируют только координаты электрона и дырки, причем обе частицы обладают эффективной массой и связаны между собой посредством прямого взаимодействия, описываемого формулой — $e^2/\epsilon_\infty r$. При формулировке задачи о взаимодействии с колебаниями решетки необходимо учесть, что в полярных кристаллах электрическое взаимодействие смещений ионов, соответствующих оптическим ветвям колебаний, с электроном (или дыркой) значительно сильнее, чем аналогичное взаимодействие для акустических ветвей. Это следует из того, что в первом случае ионы колеблются контрфазно и поэтому значительно изменяется дипольный момент элементарной ячейки, в то время как во втором случае они колеблются синфазно, без существенного изменения дипольного момента. Поэтому в расчетах будут учитываться только колебания, принадлежащие оптической ветви. Это именно те колебания, которые обуславливают поляризацию кристалла. Они могут быть рассмотрены с макроскопической точки зрения (Фрелих⁶⁸, Пекар⁵¹). Так как

вывод члена взаимодействия и энергии колебаний уже детально рассмотрен в литературе, посвященной поляронной проблеме, мы не будем здесь на этом останавливаться и приведем уравнение Шредингера в его окончательной форме:

$$[H_{\text{экс}} + \sum \hbar \omega_{\text{w}} b_{\text{w}}^{\dagger} b_{\text{w}} + \sum (b_{\text{w}} H_{\text{w}} + b_{\text{w}}^{\dagger} H_{\text{w}}^*)] \psi = E \psi,$$

где

$$\left. \begin{aligned} H_{\text{w}} &= \gamma_{\text{w}} (e^{i\omega_{\text{w}} r_1} - e^{i\omega_{\text{w}} r_2}) \quad \text{и} \quad H_{\text{экс}} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 - \frac{e^2}{\varepsilon_{\infty} Y}, \\ \gamma_{\text{w}} &= -\frac{\hbar \omega_{\text{w}} i}{\omega} \frac{1}{\left(\frac{2M\omega_{\text{w}}}{\hbar}\right)^{\frac{1}{4}}} (4\pi\alpha)^{\frac{1}{2}}, \quad \alpha = \left(\frac{Me^4}{2\omega_{\text{w}}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{\varepsilon_{\infty}} - \frac{1}{\varepsilon}\right) \hbar^{-\frac{3}{2}}. \end{aligned} \right\} \quad (13.1)$$

Знак минус перед одним из слагаемых в члене взаимодействия связан с различием знаков электронного и дырочного заряда.

Прежде чем перейти к обсуждению различных методов, которые развиты для приближенного решения уравнения (13.1), остановимся коротко на тех свойствах экситонных состояний в поляризующейся среде, которые можно ожидать на основе чисто наглядных соображений.

Поляризация диэлектрика, как это уже отмечалось, складывается из смещения электронных оболочек, которое происходит практически безынерционно, и имеющего инерционный характер смещения ионов. Так как при малых экситонных радиусах частицы движутся с большой скоростью, ионы не успевают за ними, и взаимодействие между электроном и дыркой является кулоновским с учетом изменения, вносимого поляризацией электронных оболочек

$$-\frac{e^2}{\varepsilon_{\infty} Y} \quad (\text{малые радиусы}). \quad (13.2)$$

Этот потенциал фигурирует в (13.1); его последовательный вывод приведен в § 8. При больших радиусах частицы двигаются медленно и ионная поляризация успевает устанавливаться, так что здесь потенциал взаимодействия электрона и дырки равен

$$-\frac{e^2}{\varepsilon Y} \quad (\text{большие радиусы}). \quad (13.3)$$

Разность между (13.2) и (13.3) определяет взаимодействие электрона и дырки с колебаниями решетки. Важный вопрос, связанный с исследованием уравнения (13.1), состоит в том, чтобы найти точный закон для перехода от (13.2) к (13.3).

а) Трактовка проблемы, данная Дыкманом и Пекаром⁷⁵. По аналогии с проведенным Пекаром⁵¹ исследованием «самосогласованного полярона», авторы исходят из представления, что распределение заряда электрона и дырки, с одной стороны, и смещение ионов (т. е. поляризация решетки), с другой, стабилизируют друг друга, и, действуя в духе определенного варианта метода согласованного поля, выбирают волновую функцию в виде

экситонная функция \times *решеточная функция*,

причем экситонная функция в свою очередь выбирается в виде произведения функций, зависящих от относительной координаты и координаты центра тяжести: $\chi(Y) \varphi(R) = \psi$. χ и φ выбираются в виде гауссовых функций

$$\chi(Y) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha Y^2}, \quad \varphi(R) = \left(\frac{2\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\beta R^2}, \quad (13.4)$$

причем α и β являются вариационными параметрами. При выполнении вычислений решеточную функцию, как и в поляронной проблеме, можно исключить, и тогда функционал, подлежащий вариированию, принимает вид

$$\langle \psi^* H_{\text{экс}} \psi \rangle - \sum_{\mathbf{w}} \frac{1}{\hbar \omega_{\mathbf{w}}} |\psi^* H_{\mathbf{w}} \psi|^2. \quad (13.5)$$

Согласно Дыкману и Пекару, существуют решения двух типов:

1. Для отношения эффективных масс $m_2/m_1 < 8$ или $m_1/m_2 < 8$ получается $\beta = 0$, т. е. экситон не отдает предпочтения какой-либо точке кристалла, причем отсутствует сколько-нибудь эффективное взаимодействие с решеткой. Такие экситоны поэтому названы «неполяризующими». Такой же результат получается также, если $(1 - \varepsilon_{\infty}/\varepsilon)$ мало.

2. Для $m_i/m_h > 8$ и большого $|1 - \varepsilon_{\infty}/\varepsilon|$ получается $\beta \neq 0$, т. е. локализация экситона, который оказывается связанным с поляризацией кристалла («поляризующий экситон»).

Для количественного рассмотрения случая 2. делается правдоподобное предположение, что легкая частица может быть рассмотрена как электрон F -центра, а тяжелая — как полярон. При этом для энергии экситонного состояния получается

$$E = -\frac{3}{56} \frac{Me^4}{\hbar^2 \varepsilon_{\infty}^2} \left\{ (1 + \tau) \varepsilon_{\infty}^2 \left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_{\infty}} \right)^2 + \left(1 + \frac{1}{\tau} \right) \left[2 - 2\varepsilon_{\infty} \left(\frac{1}{\varepsilon_{\infty}} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \right]^2 \right\}, \quad (13.6)$$

$$\tau = \frac{m_{\text{тяжк}}}{m_{\text{легк}}}.$$

Аналогичным путем Дыкман и Пекар нашли также энергию $2p$ -состояния экситона.

Хотя решения (13.4) сами по себе соответствуют автолокализованному экситону, Дыкман и Пекар отмечают, что «поляризующие» экситоны будут перемещаться по решетке, причем их эффективная масса будет в основном определяться эффективной массой, рассматриваемой как полярон тяжелой частицы.

б) Трактовка проблемы, данная Майером⁷⁶, Тулубом⁷⁷ и Ипатовой⁷⁸. В этом подходе с самого начала учитывается трансляционная инвариантность. Авторы отделяют водородоподобное относительное движение в экситоне, который рассматривается в этих работах в дальнейшем как частица, которая в ходе своего поступательного движения взаимодействует с колебаниями решетки

$$N e^{-\alpha Y} f(R, b^*). \quad (13.7)$$

Подставляя это выражение в (13.1), умножая на $e^{-\alpha Y}$ и интегрируя по d^3Y , получаем уравнение, зависящее только от R и $b_{\mathbf{w}}$ и очень похожее по форме на уравнение для полярона. Если экситон как целое нейтрален, то очевидно, что он взаимодействует с колебаниями решетки слабее, чем полярон, и поэтому полученное уравнение следует рассматривать методами, развитыми в теории поляронов для слабой и промежуточной связи (Тябликов⁷⁹, Ли, Лоу, Пайнс⁷¹, Гурари). Эти авторы выбирают f в форме

$$f = \exp \sum_{\mathbf{w}} \{d_{\mathbf{w}} b_{\mathbf{w}} + d_{\mathbf{w}}^* b_{\mathbf{w}}^*\} \Phi_0, \quad (13.8)$$

где Φ_0 — волновая функция основного состояния, в котором отсутствуют фотоны, а $d_{\mathbf{w}}$ — вариационные параметры. Их удастся исключить, и в ко-

нечном итоге α находится из условия минимума функционала

$$\langle \varphi^* H_{\text{экс}} \varphi \rangle - \sum_{\mathbf{w}} \frac{|\langle \varphi^* H_{\mathbf{w}} \varphi \rangle|^2}{\hbar \omega + \frac{\hbar^2 \omega^2}{2M}}, \quad \varphi = N e^{-\alpha Y}. \quad (13.9)$$

К вычислению (13.9) мы вернемся в разделе е).

в) Метод Москаленко⁸¹. В противоположность обоим предыдущим методам, в которых сначала отделяется относительное движение, Москаленко, следуя пути, предложенному Тябликовым и Боголюбовым⁸⁰ применительно к полярону, исключает сначала координату центра тяжести, что может быть достигнуто с сохранением общности путем подстановки (Ли, Лоу, Пайнс⁷¹)

$$e^{i(\mathbf{P} - \sum_{\mathbf{w}} \hbar \mathbf{b}_{\mathbf{w}}^+ b_{\mathbf{w}}) \mathbf{R}} \chi.$$

Остающееся уравнение для χ исследуется во втором порядке теории возмущений, причем вычисление энергии было произведено Москаленко и при температурах $T > 0$. Он получил

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + E_1 + \sum_{\mathbf{w}, j} \hbar \omega_{\mathbf{w}} \bar{n}_{\mathbf{w}} - \sum_{\mathbf{w}, j} (1 + \bar{n}_{\mathbf{w}}) \frac{|\langle \varphi_j^* H_{\mathbf{w}} \varphi_1 \rangle|^2}{E_j - E_1 + F_{\mathbf{w}}} + \\ + \sum_{\mathbf{w}, j} \bar{n}_{\mathbf{w}} \frac{|\langle \varphi_j^* H_{\mathbf{w}}^* \varphi_1 \rangle|^2}{E_1 - E_j + F_{\mathbf{w}}} + \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{\mathbf{w}, \mathbf{w}'} (\mathbf{w}, \mathbf{w}') \bar{n}_{\mathbf{w}} (\bar{n}_{\mathbf{w}'} - \delta_{\mathbf{w}, \mathbf{w}'}). \end{aligned} \quad (13.10)$$

Здесь $\bar{n}_{\mathbf{w}}$ — средние планковские значения квантовых чисел для решеточных волн, \mathbf{P} — полный импульс, E_j — собственные значения энергии при потенциале кулоновского взаимодействия $-e^2/\varepsilon_{\infty} Y$, φ_j — соответствующие водородоподобные собственные функции,

$$F_{\mathbf{w}} = \hbar \omega_{\mathbf{w}} + \frac{\hbar^2 \omega^2}{2M} - \frac{\hbar}{M} \mathbf{w} (\mathbf{P} - \mathbf{P}_{\text{реш}}).$$

При $T = 0$ все $n_{\mathbf{w}} = 0$ и для энергии основного состояния получается формула

$$E'_1 = E_1 - \sum_{\mathbf{w}, j} \frac{|\langle \varphi_j^* H_{\mathbf{w}} \varphi_1 \rangle|^2}{E_j - E_1 + \hbar \omega_{\mathbf{w}} + \frac{\hbar^2 \omega^2}{2M}}, \quad (13.11)$$

а для эффективной массы экситона

$$\frac{1}{M^*} = \frac{1}{M} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\hbar^3}{M} \sum_{\mathbf{w}, j} \frac{|\langle \varphi_j^* H_{\mathbf{w}} \varphi_1 \rangle|^2}{(E_j - E_1 + \hbar \omega_{\mathbf{w}} + \frac{\hbar^2 \omega^2}{2m})^3} \right). \quad (13.12)$$

При условии, что эффективные массы электрона и дырки равны между собой, Москаленко нашел следующие приближенные выражения для E_1 и M^* :

$$\left. \begin{aligned} E'_1 &\approx E_1 \left[1 + \frac{5}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon_{\infty}} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \varepsilon_{\infty} \frac{\hbar \omega}{E_1} \right], \\ M^* &\approx M \left[1 + \frac{2}{3} \left(\frac{1}{\varepsilon_{\infty}} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \varepsilon_{\infty} \frac{\hbar \omega}{|E_1|} \right], \quad E_1 = -\frac{M e^4}{2 \hbar^2 \varepsilon_{\infty}}. \end{aligned} \right\} \quad (13.13)$$

г) Обсуждение предыдущих результатов. Если вернуться к приведенному выше обсуждению вопроса о том, какого закона взаимодействия следует ожидать на основе качественных соображений, то следует заметить, что как решения, основанные на аппроксимациях (13.4) и (13.7),

так и метод раздела в) приводят к тому, что при малых радиусах взаимодействие экситона с поляризационными колебаниями практически исчезает, т. е. эффективное взаимодействие электрон — дырка, как и требуется, равно $-e^2/\varepsilon_\infty r$. При больших радиусах ожидаемый результат для а) и б) не имеет места.

Например, если положить $m_1 = m_2$, то в обоих указанных случаях отсутствуют какие-либо изменения по сравнению со случаем отсутствия поляризационных колебаний. Результат Москаленко (13.13) также не обнаруживает желаемого поведения — перехода к закону $-e^2/\varepsilon r$. Мы покажем позже, что это связано с тем, что преобразование, ведущее от (13.11) к (13.13), справедливо только при малых радиусах. В заключение мы хотели бы еще заметить, что при больших радиусах связь частицы с полем поляризации может стать более сильной, чем связь частиц друг с другом, так что применение теории возмущений является обоснованным только при малых радиусах. Поэтому мы рассмотрим сейчас подход, который при больших радиусах приводит к желаемому закону взаимодействия $-e^2/\varepsilon r$, а при малых радиусах — к закону $-e^2/\varepsilon_\infty r$.

д) Асимптотически строгое решение при больших радиусах²². В то время как в подходах а), б) и в) в качестве первого шага строится экситон и лишь затем учитывается поляризация вокруг него, здесь к качестве первого шага учитывается поляризующее действие каждой частицы, взятой самой по себе, и уже потом из этих частиц, сопровождаемых облаками поляризации, строится экситон.

Прямолинейное движение отдельной частицы (i) с сопровождающим облаком поляризации согласно (12.5) описывается формулой $e^{ikr_i} u_k^i(\mathbf{r}_i, b^+) \Phi_0$ (Φ_0 — волновая функция основного состояния решетки). Если электрон и дырка двигаются в одном кристалле, то поляризации, создаваемые обеими частицами, накладываются друг на друга. Как уже указывалось в § 8, это наложение может быть учтено путем построения произведений функций $e^{ikr_i} u_k^i(\mathbf{r}_i)$. Так как, однако, вследствие прямого взаимодействия $-e^2/\varepsilon_\infty r$ и взаимодействия через поляризацию частицы принуждены двигаться по замкнутым траекториям, мы должны еще произвести суммирование по всем возможным значениям \mathbf{k} , в результате чего получаем

$$\iint c_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} e^{ik_1 \mathbf{r}_1 + ik_2 \mathbf{r}_2} u_{\mathbf{k}_1}^1(\mathbf{r}_1, b^+) u_{\mathbf{k}_2}^2(\mathbf{r}_2, b^+) \Phi_0 d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2. \quad (13.14)$$

Вывод уравнения для определения $c_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}$ производится точно таким же путем, как в § 8. Если снова преобразовать уравнение к конфигурационному представлению, то получим эффективное уравнение Шредингера

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_1^*} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2^*} \Delta_2 - \frac{e^2}{\varepsilon_\infty Y} + H_w(Y) + \eta_1 + \eta_2 \right\} U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = EU(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (13.15)$$

Величины m_i^* означают эффективные массы в деформируемой решетке, η_1 и η_2 представляют собой так называемую собственную энергию частиц в деформируемой решетке, в то время как H_w описывает взаимодействие между частицами, осуществляемое через их связь с поляризационными колебаниями. H_w в известной мере зависит от вида использованных функций u_k . Если воспользоваться функциями, предложенными Тябликовым и Ли, Лоу и Пайнсом для слабой и промежуточной связи, то получается

$$H_w = \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \frac{e^2}{Y} \left(1 - \frac{e^{-u_1 Y} + e^{-u_2 Y}}{2} \right), \quad u_i = \sqrt{\frac{2m_i \omega}{\hbar}}. \quad (13.16)$$

Полное взаимодействие, состоящее из H_w и $-e^2/\varepsilon_\infty Y$, при больших радиусах переходит в $-e^2/\varepsilon Y$, а при малых $-e^2/\varepsilon_\infty Y + \text{const}$, причем постоянная имеет характер собственной энергии.

С другой стороны, если воспользоваться функциями, примененными Геллером⁸² и Тябликовым⁷⁹ для сильной связи, то при больших радиусах получается

$$H_w = \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \frac{e^2}{Y}, \quad (13.17)$$

в то время как при малых радиусах получается сложное выражение, которое при $Y \rightarrow 0$ стремится к постоянной.

Это рассмотрение, особенно в первом случае, дает не только закон взаимодействия при больших и малых радиусах, которого следовало ожидать из наглядных соображений, но и плавный переход в промежуточной области. Кроме того, (13.15) справедливо не только для основного состояния экситона, но и для возбужденных состояний.

Из недостатков этого метода следует отметить следующее:

1. Закон взаимодействий при малых радиусах не может рассматриваться как точный, хотя он и является качественно правильным.

2. В расчетах применяются одночастичные функции u^i , для которых еще не найдена простая единая форма, справедливая при произвольной силе взаимодействия частицы с колебаниями решетки.

е) Вычисление энергии экситона на основе вариационного метода Фейнмана⁸³. Обоих отмеченных выше недостатков можно избежать, если воспользоваться новым вариационным принципом, который Фейнман⁸³ развил первоначально применительно к полярону и который дает очень хорошее приближение при любой силе связи, и применить его к экситону, что было выполнено в работах автора⁸⁴. При этом представлялось целесообразным воспользоваться этим методом не в его первоначальной форме, которая основывается на фейнмановском интегрировании по траекториям, а преобразовать его применительно к обычной форме квантовой механики*).

Основное отличие от применявшихся до сих пор вариационных методов может быть охарактеризовано следующим образом: в то время как обычно пробные функции, содержащие вариационные параметры, подставляются в соответствующий функционал (например, $\int \psi^* H \psi d\tau$), который затем минимизируется, в рассматриваемом методе «пробное уравнение Шредингера» (соответственно все его собственные функции и собственные значения) должно быть подставлено в некоторый определенный функционал. Пробное уравнение Шредингера опять-таки содержит вариационные параметры, которые определяются из условия минимума функционала.

Чтобы найти подходящую форму пробного уравнения Шредингера, мы должны предварительно составить определенное представление о том, как будет происходить движение обеих частиц в экситоне. При этом снова будем исходить из представления, что каждая частица создает первоначально для себя самой облако поляризации. Фейнман учитывает это, связывая в пробном уравнении Шредингера рассматриваемую частицу со вспомогательной частицей, которая в известной мере должна описывать поле решеточных колебаний, с помощью осцилляторной связи. Если мы применим этот подход к обеим частицам и, кроме того, учтем, что между частицами существует некоторое эффективное прямое взаимодействие, то

*) Применительно к поляронной проблеме такое преобразование было выполнено независимо Шульцем⁷⁰, Ямацaki⁸⁵, Хакеном⁸⁶ и Кривоглазом и Пекаром

получим пробное уравнение Шредингера в следующем виде:

$$(H_1 + H_2 + W_{\text{эфф}}(Y)) v_i = E_i v_i, \quad (13.18)$$

где

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_{\mathbf{r}_i} - \frac{\hbar^2}{2\tilde{m}_i} \Delta_{\mathbf{z}_i} + \frac{\tilde{m}_i \tilde{\omega}_i^2}{2} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i)^2 - \frac{3}{2} \hbar \tilde{\omega}_i$$

и

$$W_{\text{эфф}} = -\frac{d}{Y} \text{ или } = dY^2.$$

Здесь \tilde{m}_i , $\tilde{\omega}_i$ и d будут рассматриваться как вариационные параметры. После довольно длинного вычисления получается, что энергия основного состояния, найденная с завышением над точным значением, равна

$$E_1 - \left\{ \langle v_1^* \left(W_{\text{эфф}} - \frac{e^2}{\epsilon_\infty Y} \right) v_1 \rangle - \sum_{\mathbf{w}} \sum_j \frac{|\langle v_j^* H_{\mathbf{w}} v_1 \rangle|^2}{E_1 - \hbar \omega_{\mathbf{w}} - E_j} + \right. \\ \left. + \sum_{i=1,2} \left[\frac{\tilde{m}_i \tilde{\omega}_i^2}{2} \langle v_1^* \mathbf{r}_i^2 v_1 \rangle + \hbar \frac{\tilde{m}_i \tilde{\omega}_i^3}{2} \sum_j \frac{|\langle v_j^* \mathbf{r}_i v_1 \rangle|^2}{E_1 - \hbar \tilde{\omega}_i - E_j} \right] \right\}. \quad (13.19)$$

Здесь E_j и v_j — собственные значения энергии и собственные функции для пробного уравнения Шредингера (13.18).

В выражении (13.19), в частности, содержатся результаты Москаленко, Майера, Тулуба, Ипатовой, Дыкмана и Пекара применительно к основному состоянию при $T = 0^\circ \text{K}$.

1. Пусть $\tilde{m}_i \tilde{\omega}_i^2 = 0$ и

а) $d = 1/\epsilon_\infty$; тогда, получаем

$$E_1 - \sum_{\mathbf{w}} \sum_j \frac{|\langle v_j^* H_{\mathbf{w}} v_j \rangle|^2}{E_1 - \hbar \omega_{\mathbf{w}} - E_j}, \quad (13.20)$$

что совпадает с результатом применения обычной теории возмущений, причем E_j и v_j — собственные значения и собственные функции при движении экситона в недеформируемой решетке. (13.20) совпадает с (13.11), если разделить энергию экситона на энергию относительного движения и движения центра тяжести и учесть правило отбора $\langle e^{-i\mathbf{K}'\mathbf{R}} e^{i\mathbf{w}\mathbf{r}_i} e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}} \rangle = \delta_{\mathbf{R}', \mathbf{R}+\mathbf{w}}$.

б) Если в отличие от а) оставить d свободным параметром и удержать в сумме по \mathbf{w} и j только члены с $j = 1$, то получается результат Майера.

2. Если же положить

$$\tilde{m}_i \rightarrow \infty, \quad \tilde{m}_i \tilde{\omega}_i^2 \rightarrow m_i C \quad (13.21)$$

и преобразовать (13.18) к координатам центра тяжести и относительного движения экситона, то получим

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\mathbf{R}} - \frac{\hbar^2}{2M'} \Delta_{\mathbf{Y}} + MCR^2 + (M'C + d) Y^2 \right] \psi_j = E_j \psi_j. \quad (13.22)$$

Энергетически наиболее низкое решение этого пробного уравнения Шредингера имеет выбранную Дыкманом и скарсом форму (13.4). Если выполнить в (13.19) предельный переход (13.21), удержать во второй сумме в (13.19) только член с $j = 1$, в результате чего, как и в случае 1б), значение энергии увеличится и, следовательно, результат ухудшится, а также

учесть, что $E_1 = \langle \psi^* H_{\text{экс}} \psi \rangle$, получим результат Дыкмана — Пекара (13.5*).

ж) Разложение (13.19) при больших и малых радиусах. Для больших радиусов путем длинных преобразований можно показать, что (13.19) представляет энергию двух частиц, которые:

1. Имеют поляронные массы, определяемые теорией Фейнмана.
2. Имеют собственные энергии, определяемые формулами Фейнмана для поляронов.
3. Связаны друг с другом с помощью эффективного взаимодействия $-e^2/\varepsilon Y$.

При малых радиусах (13.19) было оценено в следующем приближении:

- 1) в (13.18) опущено взаимодействие с вспомогательной частицей;
- 2) первая двойная сумма в (13.19) оценена приближенно в приближении малых радиусов, причем ошибка $< 8\%$.

Так как результат все еще остается трудно обозримым, мы приводим здесь результаты только для частных случаев:

- а) для равных эффективных масс

$$\frac{\hbar^2 \beta^2}{2M'} - \frac{e^2}{\varepsilon_\infty} \beta - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon} \right) e^2 \left(\frac{2M\omega}{\hbar} \right) \frac{1}{\beta} \frac{5}{16}; \quad (13.23)$$

- б) если, напротив, массы значительно различаются ($m_1 \gg m_2$), то

$$\frac{\hbar^2 \beta^2}{2M'} - \frac{e^2}{\varepsilon_\infty} \beta - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon} \right) e^2 \frac{2M\omega}{\hbar} \frac{1}{\beta} \frac{13}{32}. \quad (13.24)$$

В обеих формулах, (13.23) и (13.24), β все еще рассматривается как вариационный параметр, который должен быть определен из условия минимума этих выражений. Если выбрать в (13.23) β равным обратному радиусу экситона в недеформируемой решетке, т. е. $\beta = \varepsilon_\infty M' / \hbar^2 e^2$, то мы получим результат Москаленко (13.13). Но так как здесь β остается еще свободным параметром, мы можем получить более низкое значение для энергии, т. е., поскольку мы пользуемся здесь вариационным принципом, улучшить результат.

§ 14. Вариационный принцип для суммы состояний

Почти во всех предыдущих работах, в которых исследовались полярон или экситон в полярном кристалле, предполагалось, что температура равна абсолютному нулю**), и вычислялась только энергия основного состояния.

Но, для того чтобы исследовать поведение системы в термическом равновесии при высоких температурах, нужно знать статистическую сумму, для вычисления которой до сих пор нужно было знать весь энергетический спектр системы. Кривоглаз и Пекар⁸⁷ и независимо от них Хакен⁸⁴ недавно нашли обобщение вариационного метода Фейнмана, позволяющее сформулировать вариационный принцип непосредственно для статистиче-

*) И. М. Дыкман и И. Г. Заславская (ЖТФ 28, 1959 (1958)) нашли энергию основного состояния экситона по методу промежуточной связи, предложенному в теории поляронов В. М. Бурмистровым и С. И. Пекаром, при всех значениях параметра связи. Подобный общий подход позволяет лучше понять роль взаимодействия с решеткой при различной экситон-фононной связи, а также, в известных пределах обосновать физическую целесообразность выделения двух предельных типов экситонов (поляризующих и неполяризующих). (Прим. перев.)

**) Исключение составляют работы Фултона⁸⁸ (полярон) и Москаленко⁸¹ (экситон).

ской суммы *), при пользовании которым в знании энергетического спектра системы нет необходимости **) (напротив, он сам может быть определен таким путем). И здесь система приближенно описывается с помощью пробного уравнения Шредингера, которое выбирается так, как это описано выше. Так как конечная формула для статистической суммы чрезвычайно громоздка, мы в отношении общего случая ограничимся ссылкой на литературу⁸⁴ и обсудим результат только для специального случая, когда в пробном уравнении Шредингера вообще не фигурируют пробные частицы

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 - W_{\text{эфф}}(Y) \right) v_j = E_j v_j. \quad (14.1)$$

Как показывает длинное вычисление, сумма состояний может быть аппроксимирована (и притом снизу) следующим выражением:

$$Z \geq \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \prod_w (1 - e^{-\frac{\omega_w}{kT}})^{-1} e^x, \quad (14.2)$$

где

$$\left. \begin{aligned} x &= \sum_n g_n(kT) \left[\left(\frac{1}{kT} \right) \langle \varphi_n^* (W_{\text{эфф}} - W_0) \varphi_n \rangle + \right. \\ &\quad \left. + \sum_m \sum_w \{ (\bar{n}_w + 1)^+ B_{nm}^w + \bar{n}_w^- B_{nm}^w \} \right], \\ g_n(kT) &= e^{-\frac{E_n}{kT}} \left(\sum_m e^{-\frac{E_m}{kT}} \right)^{-1}, \quad \bar{n}_w = e^{-\frac{\hbar\omega_w}{kT}} (1 - e^{-\frac{\hbar\omega_w}{kT}})^{-1}, \\ \pm B_{nm}^w &= |\langle \varphi_n^* H_w^* \varphi_m \rangle|^2 \left\{ \mp \left(\frac{1}{kT\omega_{nm}} \right) + \frac{e^{\pm \frac{\omega_{nm}}{kT}} - 1}{\omega_{nm}^2} \right\}, \\ \omega_{nm} &= E_n - E_m - \hbar\omega. \end{aligned} \right\} \quad (14.3)$$

Содержание этих формул станет легко доступным для понимания, если выбрать $W_{\text{эфф}} = e^2/\varepsilon_\infty Y$, т. е. идентифицировать пробное уравнение Шредингера с уравнением для движения экситона в недеформируемой решетке. Сумма

$$\sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \quad (14.4)$$

в этом случае распространяется на все невозмущенные состояния экситона в недеформируемой решетке, т. е. представляет собой сумму состоя-

ний для этой подсистемы. Если запишем далее $\prod_w (1 - e^{-\frac{\omega_w}{kT}})^{-1}$ в форме

$\sum_{(n)} \exp \left(- \sum_w n_w \hbar \frac{\omega_w}{kT} \right)$, то получим статистическую сумму для фононов.

*) При слабой экситон-фононной связи статистическая сумма с точностью до членов второго порядка малости была непосредственно вычислена И. М. Дыкманом. ЖТФ, 27, 1731 (1957). При низких температурах вычислены температурная зависимость энергии основного состояния и эффективная масса экситона. (Прим. перев.)

**) В дальнейшем будет обсуждаться второй вариант (Хакен), так как Пекар и Кривоглаз рассматривали полярон и, кроме того, так как второй вариант позволяет непосредственно получать энергии возбужденных состояний по виду статистической суммы.

Если бы не было фактора e^x , то в (14.2) стояла бы просто статистическая сумма полной системы: экситон + колебания решетки, однако без взаимодействия.

Показатель поправочного фактора e^x , если отвлечься от некоторых тонкостей, имеет вид суммы произведений статистических весов $g_n(kT)$ экситонных состояний на обычные поправки теории возмущений второго порядка ΔE_n к энергии этих состояний вследствие взаимодействия с термически возбужденными колебаниями

$$\Delta E_n = \sum_m \sum_w \left\{ (\bar{n}_w + 1) \frac{|\langle \varphi_n^* H_w^* \varphi_m \rangle|^2}{E_n - E_m - \hbar\omega} + \bar{n}_w \frac{|\langle \varphi_m^* H_w^* \varphi_n \rangle|^2}{E_m - E_n - \hbar\omega} \right\}. \quad (14.5)$$

Первая часть, пропорциональная $\bar{n}_w + 1$, обусловлена процессом излучения экситоном квантов поляризационных колебаний (с их последующим поглощением), а вторая часть, пропорциональная \bar{n}_w , — обратным процессом.

Поэтому вариационный принцип (14.2) для суммы состояний в частном случае $W_{\text{эфф}} = e^2/\varepsilon_\infty Y$ может быть сформулирован следующим образом:

Истинная сумма состояний всегда превышает сумму состояний для невозмущенной системы, умноженную на $e^{-\Delta E/kT}$, где ΔE — термически усредненная поправка к энергии, вычисленная во втором порядке теории возмущений*).

Располагая этой трактовкой, мы можем для случая $W_{\text{эфф}} \neq -e^2/\varepsilon_\infty Y$ получить приближенные выражения, которые дают метод нахождения энергий для возбужденных состояний экситона: для этого нужно рассматривать собственные значения уравнения Шредингера (14.1) как невозмущенные значения энергии, а факторы при $g_n(kT)$ в (14.3) как изменения энергии этих состояний. Чтобы найти изменение энергии в частном случае $T = 0$, нужно положить $\bar{n}_w = 0$, и тогда получается приближенное выражение для энергии n возбужденного состояния

$$\bar{E}_n = E_n - \langle \varphi_n^* (W_{\text{эфф}} - W_0) \varphi_n \rangle + \sum_m \sum_w \frac{|\langle \varphi_n^* H_w^* \varphi_m \rangle|^2}{E_n - E_m - \hbar\omega}, \quad W_0 = -\frac{e^2}{\varepsilon_\infty Y}. \quad (14.6)$$

Эти рассуждения, естественно, могут быть непосредственно распространены также на случай общего пробного уравнения Шредингера (Хакен⁸⁴). Таким образом оказывается возможным применить метод Фейнмана, который первоначально был сформулирован для основного состояния, к вычислению возбужденных состояний.

§ 15. Длина свободного пробега экситона

Лерган и Бардин³³ вычислили длину свободного пробега l с помощью метода деформационного потенциала Бардина — Шокли, причем они нашли для германия при 300° K $l = 100 \text{ \AA}$ и при 10° K $l = 3000 \text{ \AA}$, в то время как в NaCl при 300° K получается $l = 12 \text{ \AA}$.

Дальнейшие расчеты в этом направлении были выполнены Ансельмом и Фирсовым³⁴ для полярных и неполярных кристаллов и Хакеном³⁵ для полярных кристаллов. В то время как последний исходит из урав-

*) Относительно содержащегося в (14.3) члена $(e^{\pm \hbar\omega/kT} - 1)/\omega_{nm}^2$ см. ⁸⁴.

нения (13.1), Ансельм и Фирсов принимают, что сила связи электрона и дырки с поляризационными колебаниями различна*).

Все авторы отделяют относительную координату Y путем подстановки $(\pi/\tau_0)^{-1/2} e^{-Y/\tau_0} f(\mathbf{R}, b^+)$, т. е. абстрагируются от возможности внутреннего возбуждения экситона, и исследуют лишь рассеяние, связанное с изменением одного только движения по координате центра тяжести. Ансельм и Фирсов пользуются при этом обычной теорией возмущений, причем в качестве невозмущенной системы рассматривается экситон в недеформируемой решетке и поляризационные колебания. Для высоких температур получается

$$l = l_1 F(x), \quad (15.1)$$

где l_1 означает длину свободного пробега, которую имел бы электрон с такой же энергией поступательного движения в этом же кристалле:

$$l_1 = \frac{a_0}{2\pi} \left(\frac{\hbar\omega}{C_1 Z e^2} \right)^2 \frac{M'_{\text{ион}}}{m_1} \frac{E_{\text{тр}}}{kT}. \quad (15.2)$$

Здесь a_0 — постоянная решетки, $M'_{\text{ион}}$ — приведенная масса ионов, m_1 — масса электрона, $E_{\text{тр}}$ — энергия поступательного движения экситона, C_1 — фактор порядка единицы, Z — заряд ионов.

Так как в условиях теплового равновесия следует положить $E_{\text{тр}} = \frac{3}{2} kT$, l_1 не зависит от температуры. Температурная зависимость содержится в факторе $F(x, \alpha_1, \alpha_2, s)$, а именно через безразмерный параметр $x = a_{\text{экс}}^2 \cdot k^2$, причем энергия поступательного движения $\hbar^2 k^2 / 2M$ снова полагается равной $\frac{3}{2} kT$. Остальные параметры даются формулами $\alpha_i = \frac{m_i}{M}$, $s = \frac{c_2}{c_1}$. Относительно точной формулы для $F(x)$ и ее графического представления мы отсылаем к оригинальной работе.

При низких температурах Ансельм и Фирсов провели расчет по теории возмущений в предположении, что постоянные связи для электрона и дырки различны и имеют место $|1 - c_1/c_2| > 10^{-2}$.

Для длины свободного пробега в полярных кристаллах получается

$$l = \frac{a_0 M'_{\text{ион}}}{2\pi M_{\text{экс}}} \left(\frac{\hbar\omega a_0}{c_1 Z e^2} \right)^2 e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \sqrt{\frac{E}{\hbar\omega}} \frac{1}{(1-s)^2} = l_2 \frac{m_1}{M_{\text{экс}}} \frac{1}{(1-s)^2}, \quad (15.3)$$

где l — длина свободного пробега для электрона с кинетической энергией такой же, как у экситона. Как видно из знаменателя $(1-s)^2$ в конечном результате, предположение $c_1 \neq c_2$ является существенным.

При достаточно низких температурах, как отмечают Ансельм и Фирсов, l будет определяться уже не взаимодействием с колебаниями решетки, а рассеянием на дефектах решетки.

Хакен рассчитал длину свободного пробега путем применения теории рассеяния поляронов Лоу и Пайнса⁶⁹ таким путем, что первоначально было построено поляризационное облако, которое создает

*) Поэтому у Ансельма и Фирсова константы связи с (13.1) снабжены еще числовыми факторами порядка единицы c_1 и c_2 для электрона и дырки соответственно. При обычном рассмотрении (Фрелих⁶⁸) в макроскопическом приближении в (13.1) всегда получается равенство взаимодействия для электрона и дырки. Напротив, при малых радиусах может оказаться, что различная сила связи приведет к лучшему приближению. Однако надо иметь в виду, что все другие авторы, рассматривавшие стационарные состояния, основывались на уравнении (13.1).

вокруг себя экситон, а затем рассмотрено рассеяние экситона вместе с сопровождающим его облаком поляризации на термически возбужденных колебаниях решетки. При этом должны быть учтены только колебания, принадлежащие оптической ветви. При низких температурах для времени свободного пробега получается

$$\frac{1}{\tau} = e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \left(\frac{M^*}{M} \right)^2 \frac{2\alpha\omega}{g(\alpha, \mu_i, r_0)} \left\{ \left[1 + \left(\frac{r_0\omega_0\mu_{i2}}{2} \right)^2 \right]^{-2} - \left[1 + \left(\frac{r_0\omega_0\mu_{i1}}{2} \right)^2 \right]^{-2} \right\}^2. \quad (15.4)$$

Здесь M — эффективная полная масса экситона в покоящейся, а M^* — в колеблющейся решетке; $g(\alpha, \mu_i, r_0) = 1$ при $\alpha = 0$ и очень слабо зависит от α ; ω_0 приближенно равно $(2M\omega/\hbar)^{1/2}$; $\mu_i = m_i/M$; r_0 — радиус экситона; α определяется формулой (13.1). Длина свободного пробега определяется формулой $l = v\tau$, где v — скорость экситона.

§ 16. Диффузия экситонов*)

Трлифай³⁶ перенес механизм движения экситона, рассмотренный Декстером^{64**}) и Геллером и Маркусом (ср. § 7), согласно которому перенос энергии связан с кулоновским взаимодействием электронов, на деформируемую решетку. Он допускает, что вблизи некоторого выделенного узла ионы колеблются вокруг положений равновесия, зависящих от электронного состояния иона, расположенного на выделенном узле.

Волновая функция системы электрон + колебания решетки, соответствующая выделению узла n , согласно Цекару⁵¹, в адиабатическом приближении может быть представлена в форме

$$\Psi_{n, (n_s)}^\lambda = \varphi_n^\lambda(r, q_s) \prod_s \Phi_{n_s}(q_s - q_s^0), \quad (16.1)$$

где $\varphi_n^\lambda(r, q_s)$ описывает движение электрона с координатой r , находящегося в состоянии λ , при ионах, зафиксированных в положениях q_s , в то время как функции Φ_{n_s} описывают гармонические колебания ионов вокруг положений равновесия $q_s^{0***})$.

Рассмотрим теперь процесс, в ходе которого электрон иона m переходит из возбужденного состояния φ_m^1 в нормальное φ_m^0 и порождает «кулоновский квант», который на другом ионе n переводит электрон из основного состояния в возбужденное. Так как каждый электронный переход связан с изменением положений равновесия окружающих ионов, в матричный элемент (7.5) кулоновского потенциала нужно подставить полные функции (16.1):

$$\int (\Psi_{m, (m_s)}^{1*} \Psi_{m, (m_s)}^0) (\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{r_{12}} (\Psi_{n, (n_s)}^{0*} \Psi_{n, (n_s)}^1) (\mathbf{r}_2) d\tau dq_1 \dots dq_N \dots dq'_1 \dots dq'_N. \quad (16.2)$$

*) Феноменологическое исследование диффузии экситонов проведено В. Е. Лашкаревым и Ю. И. Карханиным⁵¹, В. М. Аграновичем (ЖОС 3, 67, 84 (1957)), З. С. Грибниковым и Э. И. Рашба (ЛТФ 28, 1948 (1958)), Димером и Хоогенстраатеном (J. Phys. Chem. Solids 2, 119 (1957)), Балканским и Вальдроном (Phys. Rev. 112, 123 (1958)). (Прим. перев.)

**) Колебания решетки рассматривались и Декстером, однако полуэкспериментально.

***) В более точной постановке q_s представляют собой нормальные координаты колебаний ионов.

При вычислении полной вероятности передачи «кулоновского кванта» следует, как обычно, термодинамически усреднить по всем начальным состояниям колебаний ионов и просуммировать по всем конечным состояниям колебаний ионов, для которых при передаче возбуждения сохраняется полная энергия. Если разложить расстояние r_{12} по расстоянию между ионами $\mathbf{m} - \mathbf{n}$, то интеграл (16.2) распадется на произведение матричных элементов дипольного перехода в атоме:

$$\mathbf{M} = \int \Psi_{\mathbf{m}}^{1*}(\mathbf{r}_1) \mathbf{r}_1 \Psi_{\mathbf{m}}^0(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \quad (16.3)$$

и соответственно для \mathbf{n} , причем входит еще множитель $\sim 1/|\mathbf{m} - \mathbf{n}|^3$.

Так как точно такие же величины, как (16.3), описывают поглощение и излучение света примесными атомами, которые внедрены в деформируемую решетку, мы можем исследовать рассматриваемый процесс непосредственно по аналогии. Здесь существенно, что кривая поглощения на стоксово смещение сдвинута в коротковолновую сторону по отношению к кривой излучения, что, как известно, основывается на передаче энергии электрона колебаниям решетки. Так как для процесса в целом должен выполняться закон сохранения энергии, передача энергии возможна только в том случае, если спектры поглощения и излучения перекрываются; вероятность передачи энергии уменьшается по сравнению с недеформируемой решеткой, как это показал Трлифай, на фактор $\exp[-2 \ln 2/\delta^2 (\Delta E_s)^2]$, где ΔE_s — стоксово смещение, а δ — полуширина полосы поглощения. Полная вероятность передачи равна

$$W_{\mathbf{m}, \mathbf{n}} = \frac{2V 8\pi \ln 2 |\mathbf{M}|^4 e^4}{3\hbar^2 \epsilon_\infty^2 |\mathbf{m} - \mathbf{n}|^6 \delta} \exp \left[-\frac{2 \ln 2}{\delta^2} (\Delta E)^2 \right]. \quad (16.4)$$

Трлифай рассматривает движение экситона как диффузионный процесс. Вероятность $p_{\mathbf{n}}(t)$ того, что электрон на узле \mathbf{n} возбужден, будет увеличиваться на $W_{\mathbf{nm}} p_{\mathbf{m}}$ вследствие переноса энергии с атома \mathbf{m} и уменьшаться на $W_{\mathbf{mn}} p_{\mathbf{n}}$ вследствие обратного процесса. Кроме того, $p_{\mathbf{n}}(t)$ вследствие оптической рекомбинации убывает по закону $\dot{p} = -1/\tau p$ (τ — среднее оптическое время жизни). Трлифай преобразует это соотношение в диффузионное уравнение для $p_{\mathbf{n}}(t)$, причем для кубической гранецентрированной решетки коэффициент диффузии определяется формулой

$$D = 2,937 \frac{e^4 |\mathbf{M}|^4}{\epsilon_\infty \hbar \delta a^4} \exp \left[-\frac{2 \ln 2}{\delta^2} (\Delta E_s)^2 \right],$$

где a — расстояние между ионами.

По D с помощью известного соотношения $D \sim lv$ (v — средняя скорость экситона) определяется средняя длина свободного пробега. Трлифай как пример рассматривает КИ при комнатной температуре, используя следующие данные: полуширина полосы поглощения 0,18 эв (Хильш и Поль); положение полосы поглощения 5,63 эв (Хильш и Поль); стоксово смещение 0,23 эв (Пекар); оптическое время жизни 10^{-9} сек (вычисленное по формуле

$$\frac{1}{\tau} = \frac{4e^2 E_s^2 |\mathbf{M}|^2}{3\hbar \cdot 4c^3}, \quad E_s \text{ — энергия электронного перехода}).$$

При этом получается $D = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ и при средней тепловой скорости при комнатной температуре $v = 10^7 \text{ см/сек}$, $l = 10^{-8} \text{ см}$.

В этих расчетах было принято, что среднее время жизни экситона определяется оптическим переходом. В действительности, однако, оно должно быть значительно меньше, так как сколько-нибудь значительная

люминесценция отсутствует. По предположению Зейтца⁹⁰, время жизни экситона значительно уменьшается из-за наличия дефектов. По оценкам Трлифая, люминесценция не наступает, если концентрация дефектов $n > 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Это значение находится в хорошем соответствии с результатом Тоедзава, который нашел $n > 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Конечно, в обоих случаях речь идет о совершенно различных механизмах!

§ 17. Заключительные замечания

В настоящем обзоре мы стремились дать обстоятельное изложение современного состояния теории экситонов, причем особое внимание мы уделили квантовомеханическому обоснованию понятия экситона. При этом попутно обнаружилось, что обычное описание экситона как системы двух частиц с эффективными массами m_1 и m_2 , взаимодействующих по моттовскому закону — $e^2/\epsilon_\infty r$, нуждается в обобщении в целом ряде направле-

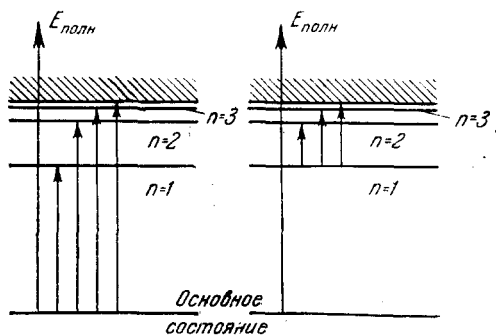


Рис. 2.

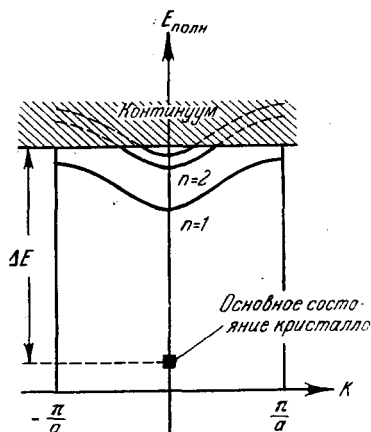


Рис. 3.

ний (тензорный характер эффективных масс, зависимость диэлектрической постоянной от радиуса орбиты и ее тензорный характер), и поэтому не следует удивляться тому, что экспериментально обнаруженные серии, которые могут быть приписаны экситонам, не всегда имеют водородоподобный характер.

С другой стороны, возникает вопрос, какими критериями мы располагаем в настоящее время, чтобы установить, принадлежат ли определенные линии в спектре кристалла экситонам. Как важный аргумент в пользу или против экситонной природы линий приводится следующая из § 6 энергетическая схема кристалла. Так как вследствие правила отбора по K оптически созданные экситоны практически покоятся, мы должны наносить на схему только энергию связи (т. е. внутреннюю энергию) экситонов. Энергетическая схема и возможные переходы приведены на рис. 2 и 3. В соответствии с ними экситонные линии должны проявляться только у края зоны. Кроме того, у экситонов линии, которые соответствуют переходам: основное состояние кристалла \rightarrow экситонное состояние, могут лежать совсем в другой области длин волн, чем линии, соответствующие переходам из нижайшего экситонного состояния на более высокие (см. рис. 3); эта ситуация не имеет аналогии в атоме. Так, в Cu_2O линии, соответствующие рождению экситонов (у края зоны), лежат в видимой части спектра, в то время как появление линий, соответствующих переходам между экситонными уровнями, следовало бы ожидать в инфракрасной области

спектра. Мы усматриваем здесь вместе с Гроссом¹² и Никитиным серьезное свидетельство в пользу существования экситонов в этом кристалле*).

Для остальных кристаллов, однако, вопрос ни в коей мере не может считаться окончательно решенным. Так, например, для CdS Крегер и Майер⁹¹ приходят к выводу, что определенные линии принадлежат экситонам, в то время как Клик, Лэмб и Декстер⁹² на основе своих экспериментов делают вывод, что линии возникают вследствие рекомбинации связанного электрона со свободной дыркой. Как нам представляется, положение здесь остается еще слишком неопределенным, чтобы обсуждаться в настоящем обзоре.

Очевидно, однако, что проведение различия между экситонами и примесными электронами в определенных кристаллах, особенно в будущем, явится предметом тщательного теоретического и экспериментального исследования **).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Zeits. f. Phys. 57, 145 (1929).
2. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Zeits. f. Phys. 48, 384 (1928); 59, 145 (1930); 59, 812 (1930); 64, 606 (1930).
3. A. V. Hippel, Zeits. f. Phys. 101, 680 (1936).
4. Я. И. Френкель, Phys. Rev. 37, 17, 1276 (1931); ЖЭТФ 6, 647 (1936).
5. L. Arkler a. E. Taft, Phys. Rev. 79, 964 (1950); 81, 698 (1951); 82, 814 (1951).
6. В. П. Жузе, С. М. Рывкин, Изв. АН СССР, сер. физ. 26, 93 (1952).
7. R. Peierls, Ann. Physik 13, 905 (1932).
8. J. C. Slater a. W. Shockley, Phys. Rev. 50, 705 (1936).
9. G. H. Wannier, Phys. Rev. 52, 191 (1937).
10. N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. (A) 167, 384 (1938). Н. Мотт и Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, Москва, 1950.
11. Е. Ф. Гросс, Н. А. Карпов, ДАН СССР 84, 261, 871 (1952). Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя, ДАН СССР 90, 745 (1953). Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя, Н. М. Рейнов, ДАН СССР 92, 265 (1953); 99, 231 (1954).
12. Е. Ф. Гросс, Suppl. 4 al Nuovo cimento 672 (1956) (резюме).
13. M. Hayashi a. K. Katsuki, J. Phys. Soc. Japan 5, 381 (1950); 7, 599 (1952).
14. S. Nikitine, G. Perny, M. Sieskind, J. phys. et radium 15, 18 (1954); C. R. 238, 67, 1987 (1954).
S. Nikitine, L. Couture, G. Perny, C. R. 238, 1786 (1954); J. phys. et radium 16, 41 (1955).
S. Nikitine, R. Reiss, G. Perny, C. R. 240, 505, 1324 (1955).

*) Однако нужно еще исследовать теоретически, является ли спектр обсуждавшегося выше вида исключенным для электронов, принадлежащих примесным центрам. В соответствии с обсуждением, проведенным Майером (Helbleiterprobleme IV, Verlag Fridr. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1958), создается впечатление, что спектр, обсуждавшийся применительно к экситонам, возможен и для примесных центров. Согласно Майеру, это основывается на том, что, вследствие зависимости эффективной диэлектрической постоянной (ср. § 13) и эффективной массы от радиуса состояния, электрон примесного центра в основном состоянии может быть связан значительно сильнее, чем этого можно ожидать согласно обычной водородоподобной формуле для электронов примесных центров. Очень важным вспомогательным средством, которое может помочь провести различие между экситонными линиями и линиями, соответствующими примесным электронам, наряду с правилами отбора (ср. § 9в), должно являться исследование интенсивности полос поглощения. Никитин в последнее время (доклад 8-м годичном заседании физико-химического общества, Париж, май 1958) обнаружил для CuI очень хорошее согласие эксперимента с теорией, приписывающей эффект экситонам.

**) Ряд работ последнего времени свидетельствует о том, что люминесценция CdS, а также узкие полосы на краю поглощения связаны с дефектами решетки. По этому вопросу см.: В. А. Архангельская и П. П. Феофилов, ДАН СССР 108, 803 (1956); ЖОС 2, 107 (1957); В. Л. Броуде, В. В. Еременко, Э. И. Рашба, ДАН СССР 114, 520 (1957); Доклад на I Всесоюзном совещании по фотоэлектрическим и оптическим явлениям в полупроводниках, ноябрь 1957 г., Киев (Труды совещания, Изд. АН УССР, Киев, 1959); В. В. Еременко, ЖОС 4, 348 (1958); В. Л. Броуде, А. Ф. Прихотько, Э. И. Рашба, УФН 67, 99 (1959). (Прим. перев.)

- 15 S. Nikitine, *Helv. Phys. Acta* 28, 308 (1955); *J. phys. et radium* 17, 817 (1956) (резюме).
- 16 J. Apfel a. L. N. Hadley, *Phys. Rev.* 100, 1689 (1955).
- 17 Okamoto, *Nachrichten der Göttingen Akad. d. Wiss. Math. Phys. Chem. Abt.*, № 14 (1956).
- 18 G. Perny, S. Nikitine, *C. R.* 244, 878 (1957).
G. Perny, Диссертация, Страсбург (неопубликованная работа).
- 19 R. Nilsch, неопубликованная работа.
- 20 S. Nikitine, R. Reiss, *C. R.* 242, 1003 (1956).
- 21 S. Nikitine, *C. R.* 240, 64 (1955); *J. phys. et radium* 16, 40 (1955).
- 22 H. Haken, *Zeits. f. Phys.* 146, 527 (1956); *Nuovo Cimento* 10, 1230 (1956).
- 23 W. Schottky, неопубликованная работа.
- 24 Y. Toyozawa, *Progr. Theor. Phys.* 12, 421 (1954).
- 25 H. Haken, Доклад на интернациональном коллоквиуме по полупроводникам и фосфорам. Гармиш, август 1956.
- 26 S. Nikitine, *C. R.* 240, 1415 (1955).
J. Barriol, S. Nikitine, M. Sieskind, *C. R.* 242, 790 (1956).
- 27 G. Dresselhaus, *Phys. Chem. Solids* 1, 14 (1955).
- 28 A. W. Overhauser, *Phys. Rev.* 101, 1702 (1956).
- 29 Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя, Н. М. Рейнов, *ДАН СССР*, 97, 57 (1954); 97, 221 (1954); *ЖТФ* 26, 700 (1956). Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя, *ДАН СССР* 111, 564 (1956).
- 30 А. Г. Самойлович, Л. Л. Коренблит, *ДАН СССР* 110, 43 (1955).
- 31 В. Е. Лашкарев, Ю. Н. Карханин, *ДАН СССР* 101, 829 (1955).
- 32 М. Balkanski, I. Broser, Доклад на интернациональном коллоквиуме по полупроводникам и фосфорам, Гармиш, август 1956.
- 33 P. Leurgans a. J. Vardeen, *Phys. Rev.* 87, 200 (1952).
- 34 А. И. Ансельм, Ю. А. Фирсов, *ЖЭТФ* 28, 151 (1955); 30, 719 (1956).
- 35 H. Haken, *Zeits. f. Naturforsch.* 11a, 875 (1956).
- 36 M. Trlifaj, *Czech. J. Phys.* 5, 463 (1955).
- 37 С. И. Пекар, *Fortschr. Physik* 4, 383 (1956).
- 38 K. L. Wolff, K.-F. Herzfeld, *Handbuch der Physik*, 20, 632, Berlin, Springer, 1928.
- 39 M. Born, *Zeit. f. Phys.* 79, 62 (1932).
- 40 W. Klemm, *Zeits. f. Phys.* 82, 529 (1933).
- 41 T. Neugebauer, *Zeits. f. Phys.* 104, 207 (1937).
- 42 H. Fesefeldt, *Zeits. f. Phys.* 64, 623 (1930).
- 43 D. L. Dexter, *Phys. Rev.* 83, 435 (1951).
- 44 T. Muto a. H. Okuno, *J. Phys. Soc. Japan* 11, 643 (1956).
- 45 J. C. Slater и G. Koster, *Phys. Rev.* 95, 1167 (1954).
- 46 G. F. Koster, *Phys. Rev.* 95, 1436 (1954).
- 47 S. R. Townes, *Trans. Farad. Soc.* 35, 1471 (1939).
- 48 Н. М. Дыкман, *ЖЭТФ* 26, 307 (1954).
- 49 D. R. Hartree a. W. Hartree, *Proc. Cambridg Phil. Soc.* 34, 550 (1938).
- 50 D. R. Hartree a. W. Hartree, *Proc. Roy. Soc.* 166, 450 (1938).
- 51 С. И. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, Гостехиздат, 1951.
- 52 K. Huang *Phys.*, *Proc. Roy. Soc. A* 204, 406 (1950).
- 53 E. G. Schneider a. H. M. O'Bryan, *Phys. Rev.* 51, 293 (1937).
- 54 H. J. G. Meyer, *Halbleiterprobleme III*, herausgegeben von W. Schottky, Verlag Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1958.
- 55 J. C. Slater, *Rev. Mod. Phys.* 25, 199 (1953).
- 56 С. В. Вонсовский, *Fortschr. Physik* 1, 239 (1954).
- 57 H. Volz и H. Haken, *Zeits. f. Phys. Chem. (Leipzig)* 198, 61 (1951).
- 58 H. Haken, *Zeits. f. Naturforsch.* 10a, 253 (1955).
- 59 H. Volz, *Halbleiterprobleme I*, herausgegeben von W. Schottky, Verlag Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1954.
- 60 W. R. Hella a. A. Marcus, *Phys. Rev.* 84, 809 (1951).
- 61 J. Perrin, 2me Conseil de Chimie solvey, Bruxelles, 1924, стр. 322; *Ann. Phys. (Paris)* 17, 283 (1932).
- 62 T. Förster, *Ann. d. Phys.* 6, 55 (1948).
- 63 W. Hoogenstraaten; Отчет об интернациональном коллоквиуме по полупроводникам и фосфорам, Гармиш, август 1956.
- 64 D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* 21, 836 (1953).
- 65 Th. P. J. Botden, *Philips Res. Rep.* 7, 197 (1952); 6, 425 (1951).
- 66 H. Haken, W. Schottky, *Zeits. f. Phys.* 144, 91 (1956).
- 67 H. Haken, неопубликованная работа.
- 68 H. Frölich, *Advances in Phys.* 3, 325 (1954).

69. H. H a k e n, Halbleiterprobleme II, herausgegeben von W. S c h o t t k y, Verlag Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1955.
 70. T. D. S c h u l t z, Techn. Rep. Massachusetts. Ints. of Technology, August 1956.
 71. T. L e e, F. L o w, D. P i n e s, Phys. Rev. **90**, 297 (1953).
 72. А. Г. С а м о й л о в и ч, М. В. К о н о н о в а, ДАН СССР **101**, 55 (1955).
 73. G. B u s c h u. E. M o s e r, Zeits. f. Phys. Chem. (Leipzig) **198**, 23 (1951); Helv. Phys. Acta **26**, 611 (1953).
 74. H. H a k e n, Zeits. f. Naturforsch. **9a**, 228 (1954).
 75. И. М. Д ы к м а н, С. И. П е к а р, ДАН СССР **83**, 825 (1952).
 76. H. J. G. M a y e r, Physica **22**, 109 (1956).
 77. А. В. Т у л у б, Изв. Ленингр. унив., сер. физ. и хим. **4**, 53 (1957).
 78. И. П. И п а т о в а, ЖЭТФ **26**, 2787 (1956).
 79. С. В. Т я б л и к о в, ЖЭТФ **23**, 381 (1952); **25**, 688 (1953).
 80. Н. Н. Б о г о л ю б о в, С. В. Т я б л и к о в, ДАН СССР **5**, 10 (1949).
 81. В. А. М о с к а л е н к о, ЖЭТФ **30**, 959 (1956).
 82. G. H ö h l e r, Zeits. f. Phys. **130**, 192 (1955); **146**, 372, 571, (1956); Zeits. f. Naturforsch. **9a**, 801 (1954); Nuovo Cimento **10** (2), 691 (1955).
 83. R. P. F e u n m a n, Phys. Rev. **97**, 660 (1955).
 84. H. H a k e n, Zeits. f. Phys. **147**, 328 (1957); Zeits. f. Phys. (в печати).
 85. К. Y a m a z a k i, Progr. Theor. Phys. **16**, 508 (1956).
 86. Н. H a k e n, Доклад на совещании по теоретической физике, Обервальфах, апрель, 1956.
 87. М. А. К р и в о г л а з, С. И. П е к а р, Изв. АН СССР, сер. физ. **21**, 1, 17 (1957).
 88. F u l t o n, Phys. Rev. **103**, 1712 (1956).
 89. F. E. L o w, a. D. P i n e s, Phys. Rev. **98**, 414 (1955).
 90. F. S e i t z, Rev. Mod. Phys. **26**, 1 (1954).
 91. F. A. K r ö g e r u. H. J. G. M a y e r, Physica **20**, 1149 (1954).
 92. J. L a m b, C. C. K l i c k a. D. L. D e x t e r, Phys. Rev. **103**, 1715 (1956).
-