

КРИСТАЛЛООПТИКА С УЧЕТОМ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ДИСПЕРСИИ И ТЕОРИЯ ЭКСИТОНОВ. II*)

В. М. Агранович и В. Л. Гинзбург

СОДЕРЖАНИЕ

Введение. § 1. Тензор комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ и нормальные волны в среде. а) Тензор $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ и его свойства. б) Нормальные электромагнитные волны в среде. Поперечные и продольные волны. «Фиктивные» продольные волны и волны поляризации. в) Энергетические и некоторые другие соотношения для волн в анизотропной среде. § 2. Тензор $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ в кристаллах. а) Введение тензора $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ для кристаллов. б) Случай слабой пространственной дисперсии $\left(\frac{a}{\lambda} \ll 1\right)$. Цитированная литература. I	
§ 3. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии	663
а) Новая волна вблизи линии поглощения в гиротропном кристалле	664
б) Новые волны в негиротропных кристаллах	672
в) Оптическая анизотропия кубических кристаллов. Квадрупольные линии поглощения	676
г) Влияние механических напряжений и внешних электрического и магнитного полей	688
д) Проблема граничных условий	698
е) Экспериментальные исследования эффектов пространственной дисперсии в кристаллооптике	701
§ 4. Вычисление тензора $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ квантовомеханическим методом	705
а) Квантовомеханическое выражение для $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$	705
б) Механические экситоны и тензор $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ в молекулярных кристаллах и в случае классической модели осцилляторов	710
в) Механизм и расчеты поглощения	718
Заключительные замечания	720
Цитированная литература. II	723

§ 3. КРИСТАЛЛООПТИКА С УЧЕТОМ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ДИСПЕРСИИ

Задача кристаллооптики с учетом пространственной дисперсии состоит в исследовании распространения, отражения и преломления различных нормальных волн в кристаллах с использованием тензора $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$.

Формально говоря, объем материала здесь шире, чем в случае классической кристаллооптики, поскольку появляется ряд новых проблем и вопросов (например, возникает необходимость исследовать оптическую анизотропию кубических кристаллов). Фактически, однако, положение иное, в первую очередь, в связи с малостью пространственной дисперсии. По последней причине, как это уже подчеркивалось нами выше, нужно рассматривать лишь задачи, в которых пространственная дисперсия приводит

*) Часть I статьи, содержащая введение и § 1 и 2, опубликована в УФН 76 (4), 643 (1962).

к качественно новым эффектам или, во всяком случае, не обуславливает появления лишь ничтожных поправок к формулам классической кристаллооптики.

В соответствии со сказанным ниже следующее изложение ряда кристаллооптических вопросов носит фрагментарный характер и сводится в основном к обсуждению нескольких явлений. При этом нужно иметь в виду также следующие обстоятельства. Во-первых, рассмотрение естественной оптической активности (гиротропии), хотя и относится к области кристаллооптики с учетом пространственной дисперсии, проводится уже давно и детально освещено в соответствующих монографиях (см. в особенности ^{22, 28, 31}). Поэтому в отношении гиротропных кристаллов мы остановимся только на одном вопросе о новых волнах, который, насколько нам известно, возник лишь в последнее время ⁵. Во-вторых, даже без учета пространственной дисперсии (в том числе и гиротропии) анализ распространения света в поглощающих кристаллах, особенно в случае низкой симметрии, оказывается весьма громоздким ^{22, 28}. Кроме того, здесь имеются особые случаи. К их числу относится распространение света вдоль сингулярных оптических осей ^{28, 32, 32a}, когда нельзя ограничиться рассмотрением плоских волн типа (1,13). Сколько-нибудь подробнее исследование роли пространственной дисперсии для поглощающих кристаллов и вообще при комплексном $\mathbf{k}$ еще не производилось.

Наконец, в-третьих, нужно подчеркнуть, что учету пространственной дисперсии в негиротропной среде (или, точнее, учету эффектов второго порядка, пропорциональных $(a/\lambda)^2$) в применении к оптике кристаллов даже для прозрачной или почти прозрачной среды посвящено еще сравнительно небольшое число работ. Другими словами, хотя вопрос об эффектах $\sim (a/\lambda)^2$ ни в какой мере не может считаться новым (см. введение), но по ряду причин до недавних пор оставался в тени. В этой связи можно думать, что далеко не все интересные моменты, возникающие в кристаллооптике с учетом пространственной дисперсии, уже замечены и обсуждены. Таким образом, сравнительно узкие рамки, которыми ограничивается наше изложение кристаллооптики с учетом пространственной дисперсии, связаны не только с малостью такой дисперсии, но и с современным состоянием исследований в этой области.

а) Новая волна вблизи линии поглощения в гиротропном кристалле. Как уже указывалось ранее, в гиротропных кристаллах пространственная дисперсия проявляется в членах первого порядка малости по a/λ . Поэтому в разложении (2,13) можно опустить последнее слагаемое в правой части равенства. Используя соотношения (1,6) и (1,20) и выбирая направление волнового вектора в качестве оси z , находим следующие уравнения, которым удовлетворяют компоненты поперечного вектора индукции $\mathbf{D}'$ (см. также ¹, § 82):

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{\hat{n}^2} - \epsilon_{xx}^{-1}(\omega) \right) D'_x - \epsilon_{xy}^{-1}(\omega) D'_y &= i\hat{n}\delta_{123} \frac{\omega}{c} D'_y, \\ -\epsilon_{yx}^{-1}(\omega) D'_x + \left(\frac{1}{\hat{n}^2} - \epsilon_{yy}^{-1}(\omega) \right) D'_y &= -i\hat{n}\delta_{123} \frac{\omega}{c} D'_x. \end{aligned} \quad (3,1)$$

(Здесь можно, конечно, заменить δ_{123} на $f_{33} = f_{33}s_3^2$ или при инвариантной записи на $f_i s_i s_j$.) Направление осей x и y выберем вдоль главных осей двумерного тензора $\epsilon_{\alpha\beta}^{-1}$, $\alpha = x, y$ и обозначим главные значения этого тензора через $1/n_{o1}^2$ и $1/n_{o2}^2$ (ниже знак $\wedge$ над n опускаем и в большинстве случаев без дополнительных оговорок считаем величину n вещественной, т. е. имеем в виду область прозрачности). Тогда уравне-

ния (3,1) принимают следующий вид:

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{n_{01}^2} - \frac{1}{n^2}\right) D'_x + i\delta_{123} n \frac{\omega}{c} D'_y &= 0, \\ -i\delta_{123} n \frac{\omega}{c} D'_x + \left(\frac{1}{n_{02}^2} - \frac{1}{n^2}\right) D'_y &= 0. \end{aligned} \quad (3,2)$$

Условие равенства нулю определителя этой системы дает уравнение третьего порядка относительно n^2

$$\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_{01}^2}\right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_{02}^2}\right) = \delta_{123}^2 \frac{\omega^2}{c^2} n^2. \quad (3,3)$$

Корни этого уравнения определяют для заданного направления s три значения коэффициента преломления n_1 , n_2 и n_3 (всегда полагаем $n = \sqrt{n^2}$, так как корень $n = -\sqrt{n^2}$ отвечает просто изменению знака s).

При исследовании уравнения (3,3) будем различать области частот, далеких и близких к резонансу. В области частот, достаточно далеких от резонансов, правая часть уравнения (3,3) мала. Поэтому один из корней (например, n_3) будет очень большим, $n_3^2 \approx \frac{c^2}{\omega^2 \delta_{123}^2 n_{01}^2 n_{02}^2} \gg 1$. Действительно, так как $\delta_{123} \sim a \sim 10^{-3} \lambda_0$, n_3 оказывается порядка 10^3 , а соответствующая длина волны в среде $\lambda = \frac{\lambda_0}{n_3} \sim 10^{-7} - 10^{-8}$ см. Это означает, что в оптическом диапазоне частот волны с коэффициентом преломления n_3 для кристаллов обычно не могут быть рассмотрены при исследовании тензора $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ и соответствующим решениям не следует придавать реальное значение. Что же касается корней n_1 , n_2 , то для их определения в правой части (3,3) n^2 можно заменить произведением $n_{01}n_{02}$. Тогда из уравнений (3,2) следует, что в волне с коэффициентом преломления n_1

$$D'_y = iqD'_x, \quad (3,4a)$$

а в волне с коэффициентом преломления n_2

$$D'_y = -\frac{i}{q} D'_x, \quad (3,4б)$$

где

$$q = \frac{c}{\omega \delta_{123} \sqrt{n_{01} n_{02}}} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{n_{01}^2} - \frac{1}{n_{02}^2} \right) + \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{1}{n_{01}^2} - \frac{1}{n_{02}^2} \right)^2 + \frac{\omega^2}{c^2} n_{01} n_{02} \delta_{123}^2} \right]. \quad (3,4в)$$

Так как, вообще говоря, $n_{01} \neq n_{02}$, обе волны оказываются поляризованными по эллипсам, главные оси которых совпадают с осями x и y . Эти эллипсы, таким образом, повернуты друг относительно друга на 90° , а направления вращения в них противоположны. Если вектор s направлен вдоль оптической оси, когда $n_{01} = n_{02} = n$ и $q = 1$, то эллипсы вырождаются в окружности. При этом

$$n_{\pm}^2 = n_0^2 \pm \frac{\omega}{c} \delta_{123} n_0^5, \quad (3,5a)$$

а угол вращения плоскости поляризации φ при прохождении пути l оказывается равным

$$\varphi = \frac{\pi}{\lambda_0} (n_+ - n_-) l = \frac{\omega^2}{2c^2} n_0^4 \delta_{123} l. \quad (3,5б)$$

Заметим, что в рассматриваемом случае каждому из двух значений коэффициентов преломления соответствует своя круговая (левая или правая) поляризация волны, так как при $q = 1$

$$D'_x = \pm i D'_y.$$

Результаты, относящиеся к тому случаю, когда следует принимать во внимание только два корня n_1 и n_2 уравнения (3,3), хорошо известны, и мы их здесь коснулись только для того, чтобы подчеркнуть границы применимости этих результатов, а также с целью сопоставить с более сложной ситуацией, которая может иметь место вблизи резонансов. В этом случае

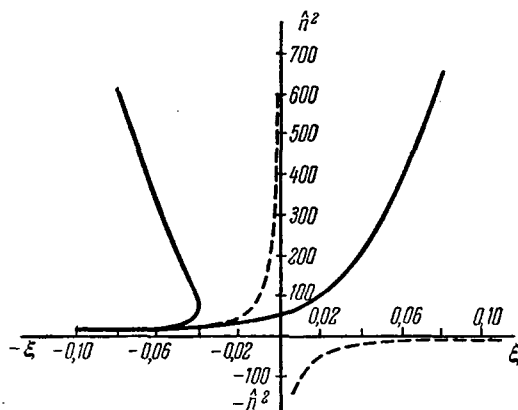


Рис. 3.

в определенной области частот значения n_{01}^2 и n_{02}^2 (или одно из них) велики и всем трем корням уравнения (3,3) отвечают относительно большие длины волн, так что все три решения (как это было отмечено в работе ⁵) могут быть рассмотрены в рамках макроскопического подхода. В зависимости от частоты уравнение (3,3) при отсутствии поглощения имеет либо три вещественных корня, либо один вещественный и два комплексных корня (рис. 3) *). Для определенности будем считать, что $\delta_{123} > 0$ и волна распро-

страняется вдоль оптической оси, т. е. $n_{01} = n_{02} = n_0$. В этом случае значения n^2 на верхней ветви удовлетворяют неравенству $n^2 > n_0^2$. Поэтому, как это следует из уравнений (3,2) и (3,3), для верхней ветви выполняются соотношения

$$\frac{D'_x}{D'_y} = - \frac{i \delta_{123} \frac{\omega}{c} n}{\left(\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n^2} \right)} = -i.$$

Таким образом, верхней ветви решений n^2 соответствует правая круговая поляризация и, наоборот, нижней ветви решений n^2 соответствует левая круговая поляризация. Если $\delta_{123} < 0$, поляризации решений, соответствующих верхней и нижней ветвям, следует изменить на обратные. Как указывалось, кривые дисперсии, изображенные на рис. 3, получены в таком приближении, когда поглощение не принимается во внимание. В этом случае в уравнении (3,3) величины n_0^2 (или n_{01}^2 и n_{02}^2) и δ_{123} можно считать вещественными, т. е. это уравнение оказывается уравнением с вещественными коэффициентами. Поэтому в той области частот, где только одно из решений оказывается вещественным, два других оказываются комплексно-сопряженными, и в случае полупространства из них образуется стоячая волна, которой соответствует равный нулю вектор Пойнтинга (см. § 1, в). Учет поглощения можно проводить, считая комплексными величины n_0^2

*) Рис. 3 взят из работы ⁵, где было принято (при $\omega \approx \omega_1$)

$$\frac{\omega}{c} \delta_{123} = 10^{-3}, \quad n_0^2(\omega) = n_{00}^2 - \frac{2\omega_l^2}{\omega^2 - \omega_l^2} \approx - \frac{2\omega_l^2}{\omega^2 - \omega_l^2}.$$

и δ_{123} . При этом картина дисперсионных кривых изменяется, особенно в том случае, когда точка поворота (см. рис. 3) попадает в область существенного поглощения. В этой связи отметим, что кратным корням (т. е. точке поворота) отвечает значение частоты ω_m , которая удовлетворяет

уравнению $n_0^2(\omega_m) = 2^{2/3}/3 \left(\delta_{123} \frac{\omega_m}{c} \right)^{2/3}$. При этом вырожденный корень

$n_m^2 = \left(\frac{2}{\frac{\omega}{c} \delta_{123}} \right)^{2/3}$, а меньший корень $n^2 = \frac{1}{4} n_m^2$. Отсюда при $n_0^2(\omega) \simeq$

$\simeq \frac{0,2}{|\omega - \omega_j|} \omega_j$ и $\frac{\omega}{c} \delta_{123} \sim 10^{-3}$ получаем *) $|\omega_m - \omega_j|/\omega_j \sim 4 \cdot 10^{-3}$, что при $\omega_j \approx 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ соответствует $|\omega_m - \omega_j| \sim 100 \text{ см}^{-1}$. Поскольку при водородных и гелиевых температурах ширины экситонных линий поглощения в целом ряде, например, молекулярных кристаллов ³³ составляют величину порядка нескольких десятков обратных сантиметров, есть все основания считать, что «эффект трех волн» в таких кристаллах при низких температурах должен проявляться достаточно отчетливо.

Остановимся теперь на вопросе о характере решений уравнений поля в случае кратных корней дисперсионного уравнения. Хорошо известный и довольно часто встречающийся случай кратных корней соответствует вырождению — равенству показателей преломления $\hat{n}(\omega, s)$ для волн с различной поляризацией (при заданных ω и s). Это имеет место для поперечных волн в изотропной среде, а также в некоторых направлениях для волн в анизотропной среде. В подобных случаях можно выбрать два линей-

но независимых решения типа $E_i = E_{0,i} e^{i\omega \left(t - \frac{\hat{n}}{c} s \right)}$, отличающихся векторами $E_{0,i}$, т. е. поляризацией. Бывают, однако, другие случаи, когда кратному корню $\hat{n}(\omega, s)$ соответствует только одно решение (имеем в виду двухкратный корень). Такова ситуация при распространении волн вдоль

*) Величину $\frac{\omega}{c} \delta_{123}$ можно оценить непосредственно из экспериментальных данных по частотной зависимости величины вращения плоскости поляризации и коэффициента преломления света вдали от рассматриваемой полосы поглощения. Из формул (7), (8), (10) и (11) работы ²⁴ следует, что в этой области частот для света, распространяющегося вдоль оптической оси, $n_0^2(\lambda_0) = 1 + K_1 \lambda_0^2 / (\lambda_0^2 - \lambda_{\perp}^2)$, а величина вращения на единицу пути луча $\frac{\varphi(\lambda_0)}{l} = k_2 \lambda_0^3 / (\lambda_0^2 - \lambda_{\perp}^2)^2$, где λ_0 — длина волны света в вакууме, $\lambda_{\perp}$ — длина волны, соответствующая резонансу, $K_2 = 2\pi^2 K_1^2 \delta_{123}$. Таким образом, $\frac{\omega}{c} \delta_{123} = K_2 / \pi \lambda_0 K_1^2$. Согласно ⁶⁷, в кристалле киновари полосе поглощения при $\lambda_{\perp} \approx 4930 \text{ Å}$ соответствуют $K_1 \approx 0,56$, $K_2 = 1,06\pi \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$, откуда находим, что $\frac{\omega_{\perp}}{c} \delta_{123} \equiv \frac{2\pi}{\lambda_{\perp}} \delta_{123} \approx 0,8 \cdot 10^{-3}$. Для органического кристалла бензила полосе $\lambda_{\perp} \approx 2400 \text{ Å}$ соответствуют $K_1 \approx 0,4$, $K_2 \approx 0,35\pi \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$. Поэтому $\frac{\omega_{\perp}}{c} \delta_{123} \approx 10^{-3}$. Согласно тем же данным, в кубическом кристалле хлората натрия полосе при $\lambda_{\perp} \approx 900 \text{ Å}$ соответствуют $K_1 = 1,18$, $K_2 = 0,06\pi \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ и, следовательно, $\frac{\omega_{\perp}}{c} \delta_{123} \approx 4 \cdot 10^{-5}$, а полосе при $\lambda_{\perp} = 1850 \text{ Å}$ — $K_1 = 0,08$, $K_2 = -0,07\pi \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$ и, следовательно, $\frac{\omega_{\perp}}{c} \delta_{123} \approx -0,5 \cdot 10^4$. Заметим, что для кварца вдали от полос поглощения (при $\lambda = 5893 \text{ Å}$) $\varphi/l = 217 \text{ град/см}$, $n_0 = 1,54$ и, согласно (3,56), $\frac{\omega}{c} \delta_{123} \approx 1,3 \cdot 10^{-5}$.

«сингулярных оптических осей» в поглощающих кристаллах триклинной и моноклинной систем ^{28, 32, 32a} (для появления кратного корня существенно несовпадение главных осей тензоров $\epsilon'_{ij}(\omega)$ и $\epsilon''_{ij}(\omega)$, что может иметь место только для триклинных и моноклинных кристаллов). Для существования сингулярных осей учет пространственной дисперсии не нужен (такие оси появляются уже в классической кристаллооптике, а для гиротропных кристаллов — без учета новых волн). При наличии пространственной дисперсии кратные корни появляются уже при отсутствии поглощения. Это сразу ясно из рис. 3 для гиротропного кристалла и, например, из рис. 4, б и 5б для негиротропных кристаллов. Действительно, как указывалось выше, поляризация поля волны одна и та же для всех решений, отвечающих верхней ветви на рис. 3. Поэтому при приближении к «точке поворота» $\omega = \omega_m$, $\hat{n} = \hat{n}_m$ два отвечающих этой ветви решения $E_1 = E_{0,1} e^{-i\omega \left(t - \frac{\hat{n}_1}{c} sr\right)}$ и $E_2 = E_{0,2} e^{-i\omega \left(t - \frac{\hat{n}_2}{c} sr\right)}$ стремятся к одному решению $E_m^{(1)} = E_{0,m}^{(1)} e^{-i\omega_m \left(t - \frac{\hat{n}_m}{c} sr\right)}$.

В подобных условиях, как это хорошо известно из теории линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами, второе линейно независимое решение имеет вид

$$E_m^{(2)} = E_{0,m}^{(2)}(sr) e^{-i\omega_m \left(t - \frac{\hat{n}_m}{c} sr\right)}$$

(здесь учтено, что поляризация вдоль всей рассматриваемой ветви функции $\hat{n}(\omega, s)$ одинакова; в более общем случае второе решение будет сложнее, но также пропорционально координатам x, y, z *). Сказанное относится, конечно, и к сингулярным оптическим осям (см. ^{32, 32a}). В последнем случае неэкспоненциальная волна действительно может распространяться в кристалле. Для кратных корней, отвечающих «точкам поворота», например, на рис. 4, б, положение иное, так как учет поглощения ликвидирует кратный корень $\hat{n}$ (рис. 5г). Можно думать, что для более сложных случаев в кристаллооптике с учетом пространственной дисперсии (а возможно, и в акустике) придется столкнуться с кратными корнями дисперсионного уравнения, существующими и при наличии поглощения (речь идет о кратных корнях с одинаковой поляризацией и при этом отличных от корней, соответствующих сингулярным осям, которые появляются уже без учета пространственной дисперсии). Ниже нам с распространением волн при кратных корнях дисперсионного уравнения дела иметь не придется. Поэтому сделаем еще только одно замечание. Обычно считается, что в однородной среде можно ограничиться рассмотрением решений типа $E_0 e^{-i\omega \left(t - \frac{\hat{n}}{c} sr\right)}$ или $E_0 e^{i(kr - \omega t)}$. В этом плане, независимо от вопроса о возможности наблюдать волны при кратных корнях и одинаковой поляризации,

*) В случае постоянства поляризации, т. е. независимости E_0 от ω при заданном s , к указанному второму решению приходим, рассматривая следующее решение вблизи точки поворота:

$$E = \frac{E_0}{\hat{n}_2 - \hat{n}_1} e^{-i\omega t} \left(e^{i \frac{\omega}{c} \hat{n}_2 sr} - e^{i \frac{\omega}{c} \hat{n}_1 sr} \right).$$

В пределе при $\hat{n}_2 \rightarrow \hat{n}_1$ отсюда получается решение типа

$$\frac{d}{d\hat{n}} E_m^{(1)} = E_m^{(2)} = \text{const}(sr) E_m^{(1)}.$$

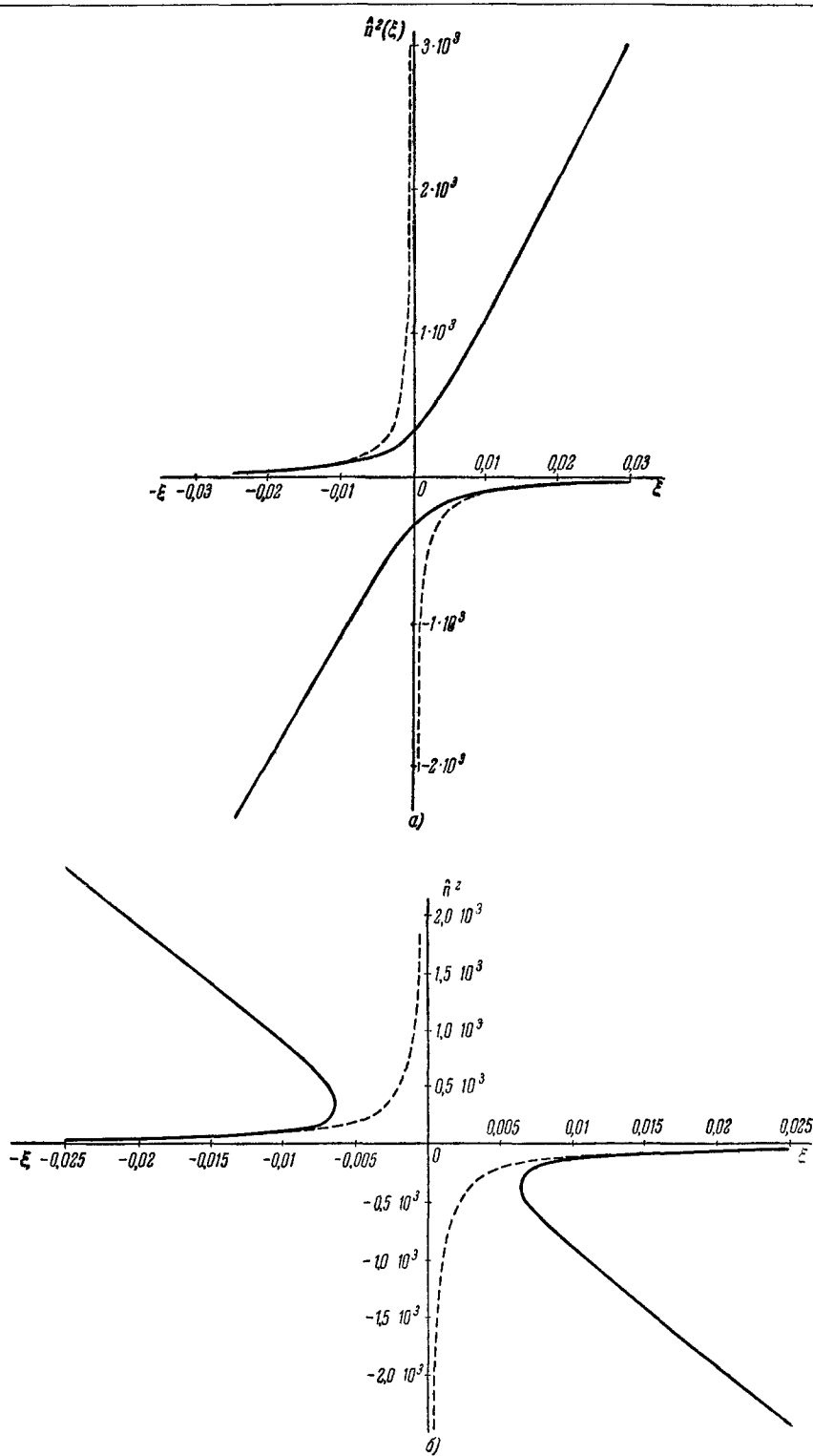


Рис. 4

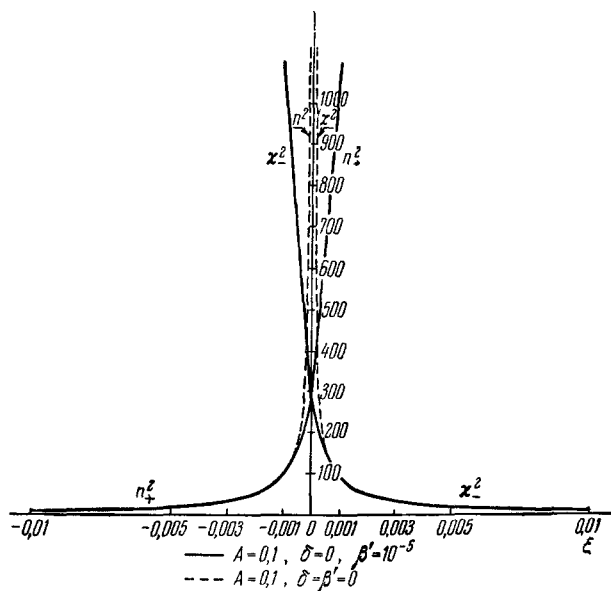


Рис. 5а.

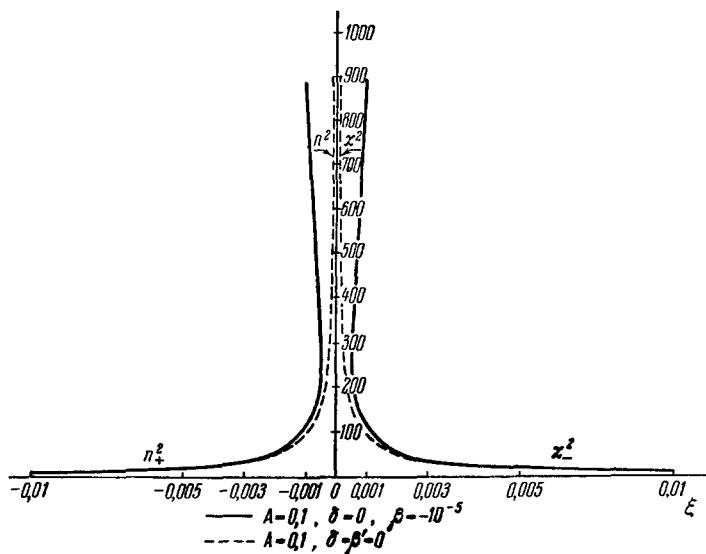


Рис. 5б.

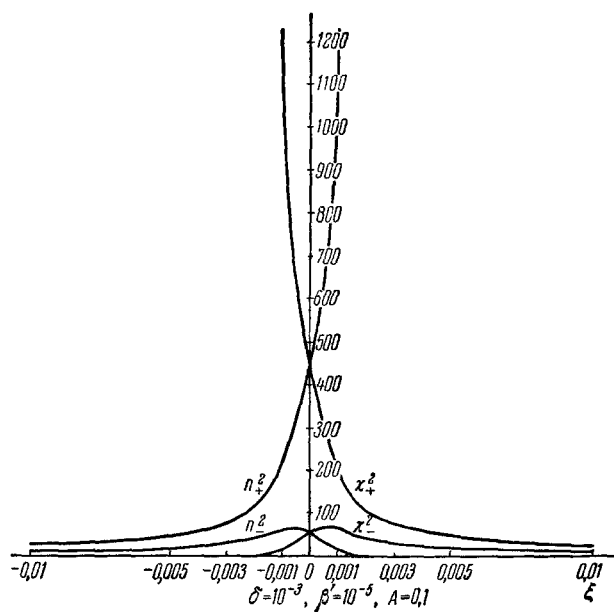


Рис. 5в.

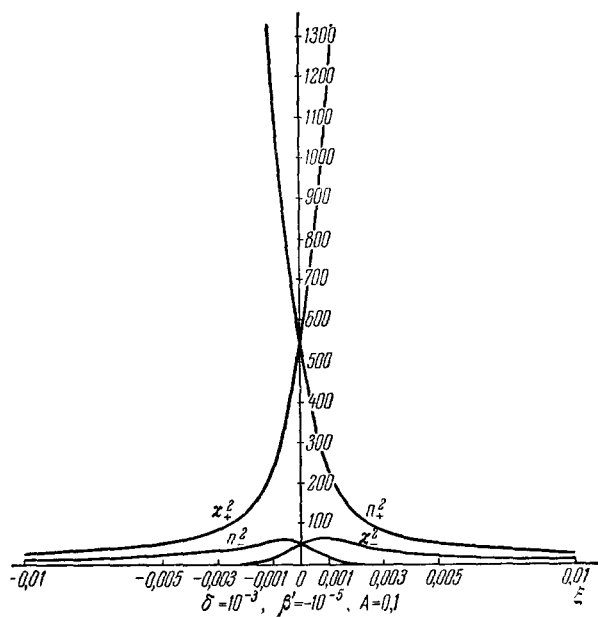


Рис. 5г.

весьма любопытна и несколько неожиданна *) сама необходимость в таких случаях рассматривать, вообще говоря, также и решения типа $E_m^{(2)} = E_{0,m}^{(2)}(sr) e^{-i\omega_m(t - \frac{nm}{c} sr)}$.

б) Новые волны в негиротропных кристаллах^{7,5}. В негиротропных кристаллах эффекты пространственной дисперсии обусловлены свойствами тензора β_{ijlm} , поскольку в таких кристаллах (см. (2,13))

$$\varepsilon_{ij}^{-1}(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon_{ij}^{-1}(\omega) + \beta_{ijlm}(\omega) k_l k_m. \quad (3,6)$$

Используя это соотношение, а также (1,57) и (1,58), находим, что

$$\varepsilon_{\perp, ij}^{-1}(\omega, \mathbf{k}) = \eta_{il} \varepsilon_{lm}^{-1}(\omega) \eta_{mj} + \eta_{ir} \beta_{rslm}(\omega) k_l k_m \eta_{sj}.$$

Если, как и в предыдущем разделе, выбрать за ось z направление волнового вектора $\mathbf{s}$, выражение для $\varepsilon_{\perp, ij}^{-1}$ упрощается:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\perp, ij}^{-1}(\omega, \mathbf{k}) &= \eta_{il} \varepsilon_{lm}^{-1}(\omega) \eta_{mj} + \eta_{ir} \beta_{rs33}(\omega) \eta_{sj} k^2 = \\ &= \varepsilon_{ij}^{-1}(\omega) + k^2 \beta_{ij33}(\omega), \quad i, j \neq 3, \end{aligned} \quad (3,7)$$

$$\varepsilon_{\perp, i3}^{-1} = \varepsilon_{\perp, 3i}^{-1} = 0, \quad i = 1, 2, 3.$$

При этом, разумеется, не следует забывать, что в (3,7) компоненты тензоров $\varepsilon_{ij}^{-1}(\omega)$ и $\beta_{ijlm}(\omega)$ в силу выбора системы координат зависят от направления $\mathbf{s} = \mathbf{k}/k$.

Поскольку вектор $\mathbf{D}'$ поперечен получаем систему уравнений, аналогичную системе (3,1):

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{\hat{n}^2} - \varepsilon_{xx}^{-1}(\omega) - \frac{\omega^2}{c^2} \beta_{xx33}(\omega) \hat{n}^2 \right) D'_x - \left(\varepsilon_{xy}^{-1}(\omega) + \frac{\omega^2}{c^2} \beta_{xy33}(\omega) \hat{n}^2 \right) D'_y &= 0, \\ - \left(\varepsilon_{yx}^{-1}(\omega) + \frac{\omega^2}{c^2} \beta_{yx33}(\omega) \hat{n}^2 \right) D'_x + \left(\frac{1}{\hat{n}^2} - \varepsilon_{yy}^{-1}(\omega) - \frac{\omega^2}{c^2} \beta_{yy33}(\omega) \hat{n}^2 \right) D'_y &= 0. \end{aligned} \quad (3,8)$$

Если, кроме того, выбрать оси x и y вдоль главных осей двумерного тензора $\varepsilon_{\alpha\beta}^{-1}$, $\alpha, \beta = x, y$, то уравнение для определения величины $\hat{n}^2$ будет иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{\hat{n}^2} - \frac{1}{n_{01}^2} \right) \left(\frac{1}{\hat{n}^2} - \frac{1}{n_{01}^2} \right) - \frac{\omega^2}{c^2} n^2 \beta_{xxzz} \left(\frac{1}{\hat{n}^2} - \frac{1}{n_{02}^2} \right) - \frac{\omega^2}{c^2} n^2 \beta_{yyzz} \left(\frac{1}{\hat{n}^2} - \frac{1}{n_{01}^2} \right) + \\ + \frac{\omega^4}{c^4} \hat{n}^4 (\beta_{xxzz} \beta_{yyzz} - \beta_{xyzz} \beta_{yxzz}) = 0. \end{aligned} \quad (3,9)$$

Рассмотрим прежде всего простейший случай изотропной среды (см. (2,33)). В этом случае независимо от направления $\mathbf{s}$ $n_{01} = n_{02} = n_0$, $\beta_{xyzz} = 0$, $\beta_{xxzz} = \beta_{yyzz} = \beta$. При этом уравнение (3,9) распадается на два одинако-

*) Впрочем, с одним случаем появления кратных корней при данной поляризации приходится столкнуться уже в простейшей задаче о распространении поперечных волн в изотропной среде. Волновое уравнение при этом имеет вид (здесь $E = E_x$ или $E = E_y$; подробнее см., например, ²): $\frac{d^2 E}{dz^2} + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon E = 0$, и, если $n^2 = \varepsilon = 0$, то $E = E_0^{(1)} + E_0^{(2)} z$. Здесь, однако, сливаются корни для волн, распространяющихся в разном направлении (при $n \neq 0$) и, кроме того, при учете поглощения уже $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' = \hat{n}^2 \neq 0$. Отметим также, что в магнитоактивной плазме при наличии поглощения (но даже без учета пространственной дисперсии) известен интересный случай появления кратных корней с одинаковой поляризацией (см. ², § 11 и 28).

вых, каждое из которых имеет следующий вид:

$$\frac{1}{\hat{n}_2^2} - \frac{1}{n_0^2} - \frac{\omega^2}{c^2} \beta n^2 = 0. \quad (3,10)$$

Отсюда сразу находим, что

$$\hat{n}_{1,2}^2 = (n + i\kappa)_{1,2}^2 = \frac{-1}{2\varepsilon_0\beta'} \pm \sqrt{\left(\frac{1}{2\varepsilon_0\beta'}\right)^2 + \frac{1}{\beta'}}, \quad (3,11)$$

где $\varepsilon_0(\omega) = n_0^2$, $\beta' = \frac{\omega^2}{c^2} \beta$.

Имея в виду область частот, близких к какой-либо одной линии поглощения, используем нижеследующее выражение для ε_0 :

$$\varepsilon_0(\omega) = \varepsilon_{00} + \frac{4\pi e^2 N_{\text{эфф}}/m}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\nu} \approx \varepsilon_{00} - \frac{A\xi}{\xi^2 + \delta^2} + i \frac{A\delta}{\xi^2 + \delta^2}, \quad (3,12)$$

$$\xi = \frac{(\omega - \omega_j)}{\omega_j}, \quad \delta = \frac{\nu}{2\omega_j}, \quad A = \frac{2\pi e^2 N_{\text{эфф}}}{m\omega_j^2}.$$

Здесь e и m — заряд и масса свободного электрона, ν — «эффективная» частота столкновений, приводящих к затуханию волн в среде, $N_{\text{эфф}}/N$ — сила осциллятора, где N — полное число электронов в единице объема, а $N_{\text{эфф}}$ — та часть этих электронов, которая «эффективно» определяет оптические свойства среды в рассматриваемой области спектра.

При отсутствии поглощения, когда $\delta = 0$,

$$\varepsilon_0(\omega) = n_0^2 = \varepsilon_{00} - \frac{A}{\xi}, \quad (3,13)$$

где n_0^2 — показатель преломления при пренебрежении не только поглощением, но и пространственной дисперсией. Из (3,11) ясно, что при $\delta = 0$ и

$$\varepsilon_0^2 |\beta'| \ll 1 \quad (3,14)$$

можно положить

$$\hat{n}_1^2 \approx \varepsilon_0(1 - \varepsilon_0^2 \beta' + \dots), \quad \hat{n}_2^2 \approx -1/\varepsilon_0 \beta' - \varepsilon_0 + \dots \quad (3,15)$$

При $\beta' \sim 10^{-6}$ условие (3,14) принимает вид $n_0^2 \ll 10^3$ или при $\varepsilon_{00} \sim 1$, $A \sim 0,1$ (см. (3,13)) сводится к неравенству $|\xi| = |\omega - \omega_j|/\omega_j \gg 10^{-4}$. В оптической (видимой) области спектра, где $\omega_j \sim 10^{15} \text{ сек}^{-1} \sim 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, это означает, что выражения (3,15) пригодны уже на расстоянии $\Delta\omega = |\omega - \omega_j| \gg 10^{-4} \omega_j \sim 2 \text{ см}^{-1}$ от центра линии поглощения. Если даже принять $A \sim 1$, что, по-видимому, нереально, приходим к неравенству $\Delta\omega \gg 20 \text{ см}^{-1}$.

В этой области частот, очевидно, $\hat{n}_1^2 \approx n_0^2$. Корень же $\hat{n}_2^2$ очень велик и при $\varepsilon_0 \sim 1$, как это имеет место вдали от линии, $|\hat{n}_2^2| \approx 1/|\beta'| \sim 10^6$. При этом $\lambda = \lambda_0/n_2 \sim 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ и выражение (2,13) уже теряет силу. Новый корень дисперсионного уравнения $\hat{n}_2$ имеет поэтому реальное значение лишь вблизи линии, в области, где $\lambda = \lambda_0/n_2 \gg a \sim 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, т. е. пока $n_2 \ll \lambda_0/a$. Ниже это условие будет предполагаться выполненным.

Вблизи линии поглощения учет пространственной дисперсии даже качественно меняет ход кривых $n^2(\omega)$, как это ясно из рис. 4, а, б. Оба эти рисунка отвечают случаю $A = 1$ и $\delta = 0$, но для рис. 4, а выбрано значение $\beta' = 10^{-5}$, а для рис. 4, б — значение $\beta' = -10^{-5}$. Пунктиром в обоих случаях нанесена предельная кривая (3,13) с $A = 1$ (поскольку обычно $\varepsilon_{00} \sim 1$, а нас интересует область $|\varepsilon_0| \gg 1$, для простоты на рис. 4, а, б

везде положено $\varepsilon_{00} = 0$). Заметим, что при отсутствии поглощения и вещественном $\hat{n}^2$ очевидно, что при $\hat{n}^2 > 0$ среда прозрачна, а при $\hat{n}^2 = -\kappa^2 < 0$ имеет место полное отражение волны от среды. При $\beta' = 0$ и $\beta' > 0$ осуществляется именно один из этих случаев, так как $\hat{n}^2$ вещественно. Если же $\beta' < 0$, то в области $|\varepsilon_0| > 1/2 \sqrt{|\beta'|}$ значения $\hat{n}^2$ комплексны ($\hat{n}^2 = (n + i\kappa)^2$ уже при отсутствии поглощения). В тех случаях, когда речь идет об экситонной линии поглощения, знак β' определяется знаком «эффективной массы» механического экситона. Для того чтобы в этом убедиться, достаточно вместо (3,12) рассмотреть более общее выражение для ε при учете не только временной, но и пространственной дисперсии:

$$\varepsilon(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon_{00} + \frac{4\pi e^2 N_{\text{эфф}}/m}{\omega_j^2(\mathbf{k}) \omega^2 - i\omega\nu}. \quad (3,16)$$

Именно такое выражение (3,16) получается при простых предположениях, если исходить из микротехории (см. § 4). Разлагая энергию «механического экситона» $\hbar\omega_j(\mathbf{k})$ в ряд по степеням волнового вектора, в случае изотропной, негиротропной среды имеем

$$\hbar\omega_j(\mathbf{k}) = \hbar\omega_j(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{экс}}} + \dots, \quad (3,17)$$

где $m_{\text{экс}}$ — «эффективная масса» механического экситона. Поэтому при малых $|\omega - \omega_j(0)|$

$$\frac{1}{\varepsilon(\omega, \mathbf{k})} \approx \frac{1}{\varepsilon_0(\omega)} + \frac{\hbar\omega_j(0)}{4\pi e^2 N_{\text{эфф}}/m} \frac{k^2}{m_{\text{экс}}} \quad (3,18)$$

и в соответствии с (3,6)

$$\beta = \frac{\hbar\omega_j(0)}{4\pi e^2 N_{\text{эфф}}} \frac{m}{m_{\text{экс}}}. \quad (3,19)$$

Таким образом, знак β и β' (см. (3,11)) в приближении (3,16) действительно совпадает со знаком «эффективной массы» механического экситона.

Возможность наблюдения вблизи резонанса новой волны в значительной мере зависит от величины поглощения. При отсутствии поглощения влияние пространственной дисперсии велико уже в области, где $4\varepsilon_0^2 |\beta'| \sim 1$, т. е. при $|\xi| \sim \xi_k = 2A \sqrt{|\beta'|}$. Далее, если

$$\delta = \frac{\nu}{2\omega_j} \ll \xi_k = 2A \sqrt{|\beta'|}, \quad (3,20)$$

для частот с $|\xi| = |\omega - \omega_j|/\omega_j \gg \xi_k$ поглощение невелико, т. е. мало изменяет величину $\text{Re } \varepsilon_0$ и в то же время $|\text{Im } \varepsilon_0| \ll |\text{Re } \varepsilon_0|$.

Пусть для примера выполнено условие (3,20) и рассматривается частота, для которой $4\varepsilon_0^2 |\beta'| = 1$. Тогда при $\xi < 0$ $n \approx \sqrt{1 + \sqrt{2}(\beta')^{-1/4}}$

и $\kappa \approx \frac{1}{6}(\delta/\xi_k)\beta^{-1/4}$, что для $\xi_k \approx 10^{-3}$, $\beta' \approx 10^{-6}$ и $\delta \approx 10^{-7}$ дает $n \sim 50$ и $\kappa \sim 5 \cdot 10^{-4}$. Поскольку интенсивность отдельной волны затухает по закону $I = I_0 e^{-2\omega\kappa z/c} = I_0 e^{-\mu z}$ это значит, что коэффициент поглощения $\mu = (2\omega/c)\kappa \sim 150 \text{ см}^{-1}$ (при $\lambda_0 \sim 4000 \text{ Å}$). Для тех же значений параметров, но при $\beta' = -10^{-6}$ $n = \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon_0 |\beta'|}}} = |\beta'|^{-1/4} \approx 30$, $\kappa \approx \frac{\sqrt{\delta/\xi_k}}{2|\beta'|^{1/4}} \approx 0,15$,

$\mu = \frac{2\omega}{c}\kappa \sim 4 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$. В этом примере интенсивность уменьшается в 6 раз на пути, равном примерно $3 \cdot 10^{-5} \text{ см} \sim \lambda_0$, в то время как

$\lambda = \lambda_0/n \sim 10^{-6}$ см. Таким образом, при $\delta \sim 10^{-7}$ даже во втором случае затухание на длине волны в среде не так уж велико.

В действительности, однако, у дипольных линий величина δ для кристаллов значительно превосходит значение 10^{-7} . В частности, во всех исследованных молекулярных кристаллах, где дипольные экситонные линии наблюдаются особенно отчетливо³³, величина δ при $T \rightarrow 0$ стремится к значению $\geq 10^{-3}$. Это обстоятельство приводит к тому, что вместо (3,20) имеет место обратное неравенство

$$\delta \geq \xi_k \equiv 2A \sqrt{|\beta'|} \quad (3,24)$$

и все выводы теории дисперсии, построенной без учета поглощения, должны быть пересмотрены.

Используя формулы (3,11) и (3,12), получаем*)

$$n_{\pm}^2 = \frac{I_1^{\pm}}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(I_1^{\pm})^2 + (I_2^{\pm})^2}, \quad \kappa_{\pm}^2 = -\frac{I_1^{\pm}}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(I_1^{\pm})^2 + (I_2^{\pm})^2}, \quad (3,22)$$

где

$$I_1^{\pm} = \frac{\xi \pm M}{2\beta'A}, \quad I_2^{\pm} = \frac{\delta \pm N}{2\beta'A}, \quad M + iN = \sqrt{(\xi + i\delta)^2 + 4\beta'A^2},$$

$$M = [(\xi^2 - \delta^2 + 4\beta'A^2)^2 + 4\delta^2\xi^2]^{1/4} \cos \varphi, \quad N = [(\xi^2 - \delta^2 + 4\beta'A^2)^2 + 4\delta^2\xi^2]^{1/4} \sin \varphi.$$

В соотношении (3,22) следует брать арифметическое значение корня, а угол φ определять в соответствии со знаками величин $(\xi^2 - \delta^2 + 4\beta'A^2)$ и $2\delta\xi$; здесь

$$(\xi^2 - \delta^2 + 4\beta'A^2) + 2i\delta\xi = \varrho e^{i\varphi},$$

где

$$\varrho = [(\xi^2 - \delta^2 + 4\beta'A^2)^2 + 4\delta^2\xi^2]^{1/2}.$$

Результаты расчета величин $n(\omega)$ и $\kappa(\omega)$ для различных значений β' , A и δ ясны из рис. 5. Из кривых, проведенных на этих рисунках, следует, что при достаточно больших значениях δ аномальной волне отвечает очень большое затухание. С другой стороны, зависимость коэффициента поглощения воли от частоты при учете пространственной дисперсии не имеет лоренцевой формы, точно так же как зависимость $n^2(\omega)$ уже не следует формуле типа Друде — Зельмейера. Однако при малых значениях β' и $\delta \neq 0$ обычный вид зависимости $n^2(\omega)$ и $\kappa(\omega)$ восстанавливается. В этой связи отметим, что в то время, как величина A , согласно (3,12), прямо пропорциональна силе осциллятора перехода, величина β практически от силы осциллятора перехода не зависит (см. (3,19)), поскольку «эффективная масса» механического экситона, грубо говоря, обратно пропорциональна силе осциллятора перехода (имеются в виду «механические экситоны», которые могут возбуждаться при дипольном переходе; см. ³⁴).

Согласно (3,19), полагая по указанной причине $N_{\text{эфф}} m_{\text{экс}}/m \sim N$, имеем

$\beta' = \frac{\omega^2}{c^2} \beta = \frac{\hbar\omega_j(0)}{\omega_0^2 m} \frac{\omega^2}{c^2}$, где $\omega_0 = \sqrt{\frac{4\pi e^2 N}{m}}$ — «плазменная» частота. В молекулярных кристаллах $N \approx 3 \cdot 10^{22} \div 3 \cdot 10^{23}$, $\omega_0^2 \approx 8 \cdot 10^{31} \div 8 \cdot 10^{32} \text{ сек}^{-2}$ и при $\omega_j \approx 3 \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}$ параметр $\beta' \approx 10^{-6} \div 10^{-7}$. При столь малых β' роль поглощения по сравнению с ранее рассмотренным случаем $\beta' \approx 10^{-5}$ резко повышается, так что для наблюдения эффектов пространственной дисперсии вблизи дипольных линий поглощения нужны весьма специ-

*) Здесь положено $\varepsilon_0(\omega) \approx -\frac{A}{\xi + i\delta}$, что справедливо только в окрестности резонанса.

альные и благоприятные условия. Отметим, что наблюдение эффектов пространственной дисперсии вблизи квадрупольных линий существенно облегчается в связи с тем, что ширина этих линий при достаточно низких температурах оказывается на несколько порядков меньше ширины дипольных линий поглощения.

При анализе вопроса о новых волнах вблизи квадрупольных линий поглощения ⁴¹ в рамках феноменологического подхода следует воспользоваться разложениями типа (2,14)—(2,15). К этому вопросу мы еще вернемся в § 3, в.

в) Оптическая анизотропия кубических кристаллов. Квадрупольные линии поглощения. Во введении уже указывалось, что оптическая анизотропия кубических кристаллов *), рассмотренная теоретически в работах ^{3-5,40,41}, наблюдается на опыте ⁶ (исследовался кристалл Cu_2O при низкой температуре в области квадрупольного перехода $\lambda = 6125 \text{ \AA}$).

В последнее время теория квадрупольных переходов в кубических кристаллах на основе представлений об экситонах развивалась в статьях ³⁶⁻³⁹, причем был рассмотрен также вопрос о влиянии напряжений и внешних полей. Поскольку экситонные волновые функции, вообще говоря, неизвестны, в ³⁶⁻³⁹ оказалось возможным выяснить только некоторые стороны явления. Именно удастся установить поляризацию квадрупольных переходов в зависимости от направления распространения света, а также характер угловой зависимости интенсивности поглощения.

Под влиянием внешних электрического и магнитного полей и механических напряжений симметрия кристалла, вообще говоря, понижается, и вырожденные экситонные уровни могут расщепляться. Характер этого расщепления оказывается различным для разных экситонных состояний и зависит от симметрии возмущения. Это обстоятельство может быть весьма эффективно использовано для установления симметрии квадрупольных возбужденных состояний системы на основе данных эксперимента.

Оптическая анизотропия в кубических кристаллах может, конечно, проявляться не только в области квадрупольных переходов, но также и в области дипольных переходов. Теоретически этот вопрос рассматривался феноменологически в работе ⁵, а затем в рамках теории экситонов **) в работе ⁴⁰. При этом по указанной выше причине (волновые функции экситонов неизвестны) на таком пути ⁴⁰, как и в ⁵, можно выяснить только некоторые моменты, а именно определить поляризацию и число независимых волн в зависимости от направления распространения света и установить ход дисперсии вблизи экситонных полос поглощения с точностью до неизвестных сил осциллятора, «эффективной массы» экситона и т. д. Мы покажем ниже, что учет пространственной дисперсии путем разложения тензора диэлектрической проницаемости в ряд по степеням волнового вектора (см. § 2, б) позволяет значительно более просто получить все

*) Мы здесь не рассматриваем так называемую «скрытую оптическую анизотропию» кубических кристаллов, возникающую благодаря возможному присутствию в кристаллах анизотропных центров, связанных с локальными нарушениями решетки (например, различного рода центры окраски и пр.). При пренебрежении пространственной дисперсией в отсутствии направленных внешних воздействий кубические кристаллы с анизотропными центрами (примесиями) остаются оптически изотропными. (Подробнее см. в работе ⁸⁵.)

**) Отметим, что в статье ⁴⁰, а также во всех предыдущих работах этого направления (см. ^{7,41}) действующее поперечное электромагнитное поле считается равным среднему макроскопическому полю. Такое предположение может быть особенно существенно при исследовании квадрупольных переходов. Вопрос о действующем поперечном поле обсуждается в книге ¹² (см. стр. 385), но решение этой проблемы там также отсутствует. Этому вопросу мы еще коснемся в § 4.

указанные в ^{4,36,40} результаты. Этот же метод позволяет рассмотреть влияние внешних возмущений и, в частности, получить все результаты, содержащиеся в статьях ^{36a-39}. Кроме того, ниже будет получен ряд новых результатов.

Рассмотрим прежде всего область частот, близких к частоте, на которой диэлектрическая проницаемость $\epsilon_0(\omega)$ без учета пространственной дисперсии обращается в бесконечность (дипольная линия). В этой области частот для учета роли пространственной дисперсии следует воспользоваться разложением типа (2,13)

$$\epsilon_{ij}^{-1}(\omega, \mathbf{k}) = \delta_{ij}\epsilon_0^{-1}(\omega) + \beta'_{ijlm}(\omega) \hat{n}^2 s_l s_m$$

(в (2,13) фигурирует тензор $\beta_{ijlm} = \frac{c^2}{\omega^2} \beta'_{ijlm}$).

Как уже указывалось в § 2,6, тензор β'_{ijlm} существенно упрощается, если направить оси x, y, z вдоль осей четвертого порядка. В этом случае для кристаллов классов T_d, O и O_h тензор β'_{ijlm} определяется тремя числами

$$\begin{aligned} \beta'_1 = \beta'_{xxxx} = \beta'_{yyyy} = \beta'_{zzzz}, \quad \beta'_2 = \beta'_{xxyy} = \beta'_{xxzz} = \beta'_{yyzz}, \\ \beta'_3 = \beta'_{xyxy} = \beta'_{xzxz} = \beta'_{yzyz}. \end{aligned}$$

Это обстоятельство приводит к следующей системе уравнений для компонент вектора $\mathbf{D}'$ (см. (1,20)):

$$\frac{1}{\hat{n}^2} D'_1 = \left(\frac{1}{\epsilon_0} + \beta'_2 \hat{n}^2 \right) D'_1 + \tilde{\beta} \hat{n}^2 s_1^2 D'_1 - \tilde{\beta} \hat{n}^2 s_1 D'_1 s_1^2 \quad (3,23)$$

и т. д., где учтено условие $s_i D'_i = 0$ и

$$\tilde{\beta} = \beta'_1 - \beta'_2 - 2\beta'_3. \quad (3,23a)$$

Из (3,23), естественно, следует, что $\mathbf{D}' \cdot \mathbf{s} = 0$. Рассмотрим ряд частных случаев.

а) Предположим, что вектор $\mathbf{s}$ направлен вдоль одного из ребер куба, например вдоль оси z . Тогда уравнение для компонент вектора $\mathbf{D}'$ упрощается:

$$\frac{1}{\hat{n}^2} D'_1 = \left(\frac{1}{\epsilon_0} + \beta'_2 \hat{n}^2 \right) D'_1, \quad \frac{1}{\hat{n}^2} D'_2 = \left(\frac{1}{\epsilon_0} + \beta'_2 \hat{n}^2 \right) D'_2, \quad D'_3 = 0,$$

откуда следует, что в рассматриваемом случае $\hat{n}^2$ не зависит от поляризации вектора $\mathbf{D}'$ и определяется уравнением

$$\frac{1}{\hat{n}^2} = \frac{1}{\epsilon_0} + \beta'_2 \hat{n}^2.$$

Такого типа уравнение уже было рассмотрено ранее (см. § 3,6).

б) Предположим теперь, что вектор $\mathbf{s}$ направлен вдоль какой-либо главной диагонали куба: $|s_1| = |s_2| = |s_3| = \frac{1}{\sqrt{3}}$. Тогда из (3,23) получаем

$$\frac{1}{\hat{n}^2} D'_i = \left(\frac{1}{\epsilon_0} + \beta'_2 \hat{n}^2 + \tilde{\beta} \frac{\hat{n}^2}{3} \right) D'_i, \quad i = 1, 2, 3.$$

Следовательно, и в этом случае $\hat{n}^2$ не зависит от поляризации, причем каждой поляризации соответствует два значения $\hat{n}^2$, определяемые из уравнения

$$\frac{1}{\hat{n}^2} = \frac{1}{\epsilon_0} + \left(\beta'_2 + \frac{\tilde{\beta}}{3} \right) \hat{n}^2.$$

Семь рассмотренных направлений (3 оси 4-го порядка и 4 пространственные диагонали) являются, таким образом, оптическими осями кристалла.

в) Пусть теперь вектор s направлен вдоль диагонали грани. Например, пусть $s_1 = s_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$, $s_3 = 0$. Тогда уравнения для D'_i , $i = 1, 2, 3$, имеют следующий вид:

$$\frac{1}{\hat{n}^2} D'_1 = \left(\frac{1}{\epsilon_0} + \beta'_2 \hat{n}^2 + \frac{1}{2} \tilde{\beta} \hat{n}^2 \right) D'_1, \quad D'_2 = -D'_1,$$

$$\frac{1}{\hat{n}^2} D'_3 = \left(\frac{1}{\epsilon_0} + \beta'_2 \hat{n}^2 \right) D'_3.$$

Таким образом, в рассматриваемом направлении значения $\hat{n}^2$ существенно зависят от поляризации электромагнитного поля. Если $D'_3 \neq 0$ и $D'_1 = D'_2 = 0$, то

$$\frac{1}{\hat{n}^2} = \frac{1}{\epsilon_0} + \beta'_2 \hat{n}^2.$$

Это уравнение сохраняется для волны с $D'_3 \neq 0$ и в более общем случае, когда $s_3 = 0$, но $s_1 \neq s_2$. Если же $D'_3 = 0$ и $D'_1 = -D'_2 \neq 0$, то уравнение для $\hat{n}^2$ таково:

$$\frac{1}{\hat{n}^2} = \frac{1}{\epsilon_0} + \left(\beta'_2 + \frac{1}{2} \tilde{\beta} \right) \hat{n}^2.$$

Для каждой из поляризаций имеется два значения коэффициента преломления. Отметим, что при $D'_3 \neq 0$ показатель $\hat{n}$ в случае в) совпадает с таковым для случая а). Заметим также, что полученные формулы для $\hat{n}^2$ ясно свидетельствуют о том, что в зависимости от направления s и поляризации роль пространственной дисперсии оказывается различной.

Итак, для рассмотрения оптической анизотропии в кубических кристаллах классов T_d , O и O_h вблизи линий дипольных переходов феноменологическое рассмотрение⁵ оказывается, как и в других случаях, не только вполне достаточным, но и значительно более простым, чем соответствующая микротория⁴⁰ или, точнее, расчеты с использованием волновых функций экситонов. Это, разумеется, относится и к кристаллам других классов.

В непосредственной близости резонанса (полюса) величину $\epsilon_0(\omega)$ нужно считать комплексной и, как это следует из предыдущего, показатель поглощения $\kappa = \text{Im} \hat{n}$, как и $\hat{n} = \text{Re} \hat{n}$, оказывается зависящим от направления s и поляризации света. Таким образом, в кубических кристаллах вблизи полюсов функции $\epsilon_0(\omega)$ может иметь место не только анизотропия дисперсии, но и поглощения. Полюсам $\epsilon_0(\omega)$ в спектре поглощения соответствуют линии, которые мы будем называть дипольными линиями поглощения (поскольку им отвечают отличные от нуля матричные элементы оператора дипольного момента кристалла, построенные на волновых функциях основного и возбужденного состояний кристалла; подробнее см. ниже).

Как ясно из вышеизложенного, вблизи дипольных линий в кубических кристаллах учет пространственной дисперсии приводит к сильному изменению хода дисперсионных кривых, и в этом отношении эффект пространственной дисперсии отнюдь не мал.

Перейдем теперь к рассмотрению анизотропии дисперсии и поглощения вблизи квадрупольных линий поглощения, в окрестности которых $\epsilon_0(\omega)$ изменяется плавно, но по крайней мере одна из компонент тензора $\alpha_{ijklm}(\omega)$ имеет резонанс (полюс). С этой целью воспользуемся разложением тензо-

ра $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ (см. (2,12) и (2,33)):

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \delta_{ij} \varepsilon_0(\omega) + \alpha_{ijlm}(\omega) \hat{n}^2 s_l s_m. \quad (2,33a)$$

Здесь тензор α_{ijlm} отличается от обозначенного той же буквой тензора в (2,12) множителем c^2/ω^2 .

Предположим, что основное поглощение света в кристалле связано с квадрупольными линиями поглощения, в силу чего тензор $\varepsilon_0(\omega) \delta_{ij}$ будем считать вещественным, а тензор $\alpha_{ijlm}(\omega)$ — комплексным: $\alpha_{ijlm}(\omega) = \alpha'_{ijlm}(\omega) + i\alpha''_{ijlm}(\omega)$.

Поскольку в кубических кристаллах оба тензора α'_{ijlm} и α''_{ijlm} упрощаются одновременно, если только оси координат выбрать вдоль осей четвертого порядка, наличие поглощения ($\alpha''_{ijlm} \neq 0$) не усложняет рассмотрения. Используем в такой системе координат обозначения $\alpha_1 = \alpha_{xxxx} = \alpha_{yyyy} = \alpha_{zzzz}$, $\alpha_2 = \alpha_{xxyy} = \alpha_{xvzz} = \alpha_{yyzz}$, $\alpha_3 = \alpha_{xyxy} = \alpha_{vzzx} = \alpha_{yzyz}$. Тогда для компонент вектора $\mathbf{E}$, в соответствии с (1,16) или (1,20), получаем следующую систему уравнений (см. также (2,34) при $\alpha_2 = \alpha_4$):

$$\hat{n}^2 E_1 = (\varepsilon_0 + \alpha_2 \hat{n}^2) E_1 + \tilde{\alpha} \hat{n}^2 s_1^2 E_1 + 2\alpha_3 (Es) \hat{n}^2 s_1 + (Es) \hat{n}^2 s_1 \quad (3,24)$$

и т. д., где

$$\tilde{\alpha} = \alpha_1 - \alpha_2 - 2\alpha_3. \quad (3,24a)$$

Рассмотрим и здесь ряд частных случаев, когда вектор $\mathbf{s}$ направлен вдоль осей симметрии куба:

а) $\mathbf{s} \parallel$ оси z , $s_3 = 1$, $s_1 = s_2 = 0$. В этом случае система уравнений (3,24) имеет следующий вид:

$$\hat{n}^2 E_1 = (\varepsilon_0 + \alpha_2 \hat{n}^2) E_1, \quad \hat{n}^2 E_2 = (\varepsilon_0 + \alpha_2 \hat{n}^2) E_2, \quad (\varepsilon_0 + \alpha_1 \hat{n}^2) E_3 = 0. \quad (3,25)$$

Таким образом, в этом случае имеются поперечная волна ($E_3 = 0$), для которой вне зависимости от поляризации

$$\hat{n}^2 = (n + i\kappa)^2 = \frac{\varepsilon_0}{1 - \alpha'_2 - i\alpha''_2}, \quad (3,26)$$

и продольная волна ($E_1 = E_2 = 0$) с

$$\hat{n}^2 = -\frac{\varepsilon_0}{\alpha'_1 + i\alpha''_1}.$$

б) Предположим теперь, что вектор $\mathbf{s}$ направлен вдоль главной диагонали куба: $s_1 = s_2 = s_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}$. В этом случае вместо (3,25) имеем

$$\hat{n}^2 E_i = \left(\varepsilon_0 + \alpha_2 \hat{n}^2 + \frac{1}{3} \tilde{\alpha} \hat{n}^2 \right) E_i + \frac{1}{3} (1 + 2\alpha_3) \hat{n}^2 (E_1 + E_2 + E_3) \quad (i = 1, 2, 3). \quad (3,27)$$

При $\mathbf{E} = Es$ (продольная волна) $\hat{n}^2 = -\frac{3\varepsilon_0}{\alpha_1 + 2\alpha_2 - 4\alpha_3}$, в то время как для поперечных волн $Es = 0$ независимо от поляризации

$$\hat{n}^2 = (n + i\kappa)^2 = \frac{\varepsilon_0}{1 - \tilde{\alpha}_3 - \alpha_2}. \quad (3,28)$$

в) Пусть теперь вектор $\mathbf{s}$ направлен вдоль диагонали грани куба. Например, пусть $s_1 = s_2 = 1/\sqrt{2}$, $s_3 = 0$. В этом случае на основании (3,24) имеем

$$\hat{n}^2 E_i = (\varepsilon_0 + \alpha_2 \hat{n}^2) E_i + \frac{\tilde{\alpha}}{2} \hat{n}^2 E_i + \left(\alpha_3 + \frac{1}{2} \right) (E_1 + E_2) \hat{n}^2 \text{ при } i = 1, 2$$

и

$$\hat{n}^2 E_3 = (\epsilon_0 + \alpha_2 \hat{n}^2) E_3. \quad (3,29)$$

Из (3,29) следует:

1) $E_3 = 0$, $E_s \neq 0$ — продольная волна:

$$\hat{n}^2 = -\frac{\epsilon_0}{\tilde{\alpha}/2 + \alpha_2 + 2\alpha_3}.$$

2) $E_3 = 0$, $E_s = 0$ — поперечная волна, поляризованная в плоскости грани:

$$\hat{n}^2 = \frac{\epsilon_0}{1 - \alpha_2 - \tilde{\alpha}/2}. \quad (3,30)$$

3) $E_3 \neq 0$, $E_s = 0$ — поперечная волна, поляризованная перпендикулярно плоскости грани:

$$\hat{n}^2 = \frac{\epsilon_0}{1 - \alpha_2}. \quad (3,31)$$

Отметим, что в том случае, когда $s_1 \neq s_2$, $s_3 = 0$, уравнение для E_3 , как и в (3,29), отделяется и соотношение (3,31) остается в силе.

До сих пор мы не конкретизировали характер тех возбужденных состояний в кристалле, наличие которых приводит к резонансному поведению функций $\epsilon_0(\omega)$ или $\alpha_{ijlm}(\omega)$. Поскольку нас здесь интересуют прежде всего экситонные состояния, перед тем как перейти к дальнейшему изложению теории оптической анизотропии кубических кристаллов, остановимся на классификации этих состояний*).

Хорошо известно, что стационарные состояния в кристалле и, в частности, экситонные возбужденные состояния (см., например, ⁴²⁻⁴⁴) можно классифицировать по неприводимым представлениям пространственной группы кристалла. Каждая пространственная группа содержит подгруппу параллельных переносов, заключающих в себе все возможные параллельные переносы (трансляции), совмещающие решетку саму с собой. Полная пространственная группа получается из этой подгруппы добавлением к ней H элементов («поворотных» элементов), содержащих повороты или отражения, причем H равно числу элементов группы соответствующего кристаллического класса. Всякий элемент пространственной группы можно рассматривать как произведение одного из элементов трансляционной подгруппы на один из «поворотных» элементов. Если пространственная группа не содержит существенных винтовых осей и плоскостей скольжения, совокупность «поворотных» элементов образует точечную группу, а именно группу соответствующего кристаллического класса ⁴².

Поскольку в настоящей статье рассматривается слабая пространственная дисперсия, чему и соответствует метод разложения по степеням волнового вектора, входящие в разложения типа (2,19) тензоры $\epsilon_{0ij}(\omega)$, $\alpha_{ijlm}(\omega)$ и т. д. определяются свойствами экситонных состояний при $\mathbf{k} \rightarrow 0$. Волновые функции экситонных состояний с $\mathbf{k} = 0$ инвариантны относительно элементов подгруппы трансляций (см. выражение (3) во введении). Поэтому соответствующие экситонные состояния могут быть классифицированы по неприводимым представлениям точечной группы кри-

*) Переходы, вероятность которых пропорциональна k^2 , разумеется, можно классифицировать и, не прибегая к представлению об экситонах и их волновых функциях. Действительно, указанные переходы отвечают излучению скалярного источника (в этом случае могут получаться лишь продольные волны; см. ниже (3,35)–(3,35a)), квадруполь и магнитного диполя. Другими словами, как и в случае дипольного излучения, здесь нет никакой особой необходимости прибегать к квантовому языку. Последнее, однако, будет сделано, имея в виду применение к экситонным линиям.

сталлического класса *), которая характеризует симметрию направлений в кристалле. Именно такого рода классификацию экситонных состояний мы ниже и будем использовать.

Рассмотрим более подробно кристаллы типа кристалла Si_2O , которые относятся к наиболее симметричному классу O_h кубической сингонии. Характеры неприводимых представлений группы O_h указаны в табл. IV (в обозначениях ⁴⁵). Во втором столбце этой таблицы указано, как преобразуются соответствующие волновые функции под действием операций симметрии из группы O_h . Так, например, из табл. IV следует, что три

Т а б л и ц а IV
Характеры неприводимых представлений группы O_h

Неприводимые представления		Операции симметрии									
		E	$3C_4^2$	$6C_4$	$6C_2$	$8C_3$	I	$3C_2^2$	$6C_4$	$6C_2$	$8C_3$
A_1	$x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2$ (скаляр)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_2		1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1
E	$x_1x_2 - y_1y_2, 2z_1z_2 -$ $-x_1x_2 - y_1y_2$	2	2	0	0	-1	2	2	0	0	-1
F_1	(псевдовектор)	3	-1	1	-1	0	3	-1	1	-1	0
F_2	$x_1y_2 + x_2y_1, x_1z_2 +$ $+x_2z_1, y_1z_2 + y_2z_1$	3	-1	-1	1	0	3	-1	-1	1	0
A_1'	(псевдоскаляр)	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_2'		1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1
E'		2	2	0	0	-1	-2	-2	0	0	1
F_1'	x, y, z (вектор)	3	-1	1	-1	0	-3	1	-1	1	0
F_2'		3	-1	-1	1	0	-3	1	1	-1	0

волновые функции, соответствующие трижды вырожденному (при $\mathbf{k} = 0$) экситонному терму и имеющие симметрию неприводимого представления F_2 , преобразуются как симметризованные произведения разноименных компонент двух полярных векторов (x_1, y_1, z_1) и (x_2, y_2, z_2) .

Подобно тому как это имеет место для нижайших электронных термов многоатомных молекул (см. ⁴⁵, § 98), для кристаллов обычно используют эмпирическое правило, согласно которому волновая функция основного состояния кристалла обладает полной симметрией по отношению к преобразованиям симметрии кристалла. В рассматриваемом случае, например, это означает, что основное состояние имеет симметрию неприводимого представления A_1 , что и будет предполагаться. Тогда, учитывая, что оператор дипольного момента преобразуется как полярный вектор, матричный элемент оператора дипольного момента будет отличен от нуля только для переходов из основного в такие экситонные состояния, волновые функции которых при $\mathbf{k} = 0$ преобразуются по неприводимому представлению F_2' (см. табл. IV). Отличным от нуля матричным элементам оператора дипольного момента соответствуют отличные от нуля силы осциллятора перехода, что означает, что на частоте перехода диэлектрическая

*) Последнее связано с тем, что точечная группа кристаллического класса изоморфна фактор-группе относительно подгруппы трансляций. По этому поводу более подробно смотри, например, ⁴⁴

проницаемость $\epsilon_0(\omega)$ без учета поглощения и пространственной дисперсии обращается в бесконечность. Таким образом, результаты, полученные в п. 3,6 на основании использования разложения типа (2,13) для тензора ϵ_{ij}^{-1} , позволяют учесть пространственную дисперсию, связанную с вкладом таких экситонных зон, волновые функции которых при $\mathbf{k} = 0$ преобразуются по неприводимому представлению F'_1 . Что же касается тех экситонных зон, волновые функции которых при $\mathbf{k} = 0$ преобразуются по неприводимым представлениям, отличным от представления F'_1 , то эти зоны проявляются только при учете пространственной дисперсии. Так, например, подобно тому, как это имеет место для атомов и молекул (см., например, ⁴²), вклад в квадрупольное поглощение и испускание света дают только такие экситонные зоны, волновые функции которых при $\mathbf{k} = 0$ преобразуются как произведения компонент двух полярных векторов. Совокупность этих произведений в группе O_h порождает приводимое представление V^2 , распадающееся на сумму неприводимых представлений *) (табл. IV, и ⁴²):

$$V^2 = A_1 + E + F_1 + F_2. \quad (3,32)$$

При этом по представлению A_1 преобразуется скалярное произведение двух полярных векторов $I = x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2$, по дважды вырожденному представлению E преобразуются две независимые линейные комбинации $II = x_1x_2 - z_1z_2$ и $III = 2y_1y_2 - x_1x_2 - z_1z_2$, по трижды вырожденному представлению F_1 преобразуются три компоненты векторного произведения двух полярных векторов $IV = y_1z_2 - y_2z_1$, $V = z_1x_2 - z_2x_1$, $VI = x_1y_2 - x_2y_1$, а по трижды вырожденному представлению F_2 преобразуются три симметричные линейные комбинации $VII = y_1z_2 + y_2z_1$, $VIII = z_1x_2 + x_1z_2$, $IX = x_1y_2 + y_1x_2$.

Каждое из этих квадрупольных экситонных состояний может, вообще говоря, давать вклад в квадрупольное поглощение света кристаллом. Однако вблизи данного резонанса можно обычно ограничиться рассмотрением одного перехода, т. е. одного возбужденного экситонного состояния. При этом, как будет показано в § 4, для перехода из основного состояния 0 в возбужденные состояния L -й зоны (при $\mathbf{k} = 0$) имеем

$$\alpha_{ijlm}(\omega) \sim \frac{1}{2} \sum_q \{ \langle 0, L_q | \hat{T}_{il} | 0 \rangle \langle 0 | \hat{T}_{jm} | 0, L_q \rangle + \langle 0, L_q | \hat{T}_{im} | 0 \rangle \langle 0 | \hat{T}_{jl} | 0, L_q \rangle \}. \quad (3,33a)$$

Здесь оператор

$$T_{ij} = \sum_{\alpha=1}^N (p_i^\alpha r_j^\alpha + r_j^\alpha p_i^\alpha), \quad (3,33b)$$

q — номер вырожденного экситонного состояния (при $\mathbf{k} = 0$) в L -й зоне, а $\mathbf{r}^\alpha$ и $\mathbf{p}^\alpha$ — координата и импульс α -го электрона в кристалле. То обстоятельство, что величины T_{ij} преобразуются как произведения компонент двух полярных векторов, и приводит к тому, что тензор $\alpha_{ijlm}(\omega)$ определяется вкладом экситонных состояний, волновые функции которых преобразуются по одному из неприводимых представлений A_1 , E , F_1 или F_2 .

В случае вырожденного экситонного терма будем выбирать волновые функции так, чтобы они преобразовывались с точностью до коэффициента

*) Представлениям A'_2 , A_2 , A'_2 , E' и F'_2 (см. табл. IV) отвечают более высокие мультиполи, не представляющие, видимо, интереса. Заметим также, что квадрупольным мы называем здесь все поглощение, вероятность которого пропорциональна k^2 . Поэтому помимо истинно квадрупольного поглощения (представления E и F_2) сюда же относится магнитодипольное (представление F_1) и скалярное (представление A_1) поглощения.

как соответствующие линейные комбинации произведений компонент полярного вектора. Так, например, в случае дважды вырожденного терма волновые функции Ψ_E^{II} и Ψ_E^{III} выберем так, чтобы при преобразованиях симметрии куба они преобразовывались *) как $\sqrt{3}II = \sqrt{3}(x_1x_2 - z_1z_2)$ и $III = 2y_1y_2 - x_1x_2 - z_1z_2$. Ясно, что скалярное произведение $\int \Psi_E^{II} \Psi_E^{III} d\mathbf{r}$

таких функций Ψ_E^{II} и Ψ_E^{III} равно нулю. (При $\mathbf{k} = 0$ все функции можно считать вещественными, что учтено выше при записи скалярного произведения; при повороте системы координат на угол $\pi/2$ вокруг оси y функция Ψ_E^{II} меняет знак, а функция Ψ_E^{III} остается неизменной; поэтому инвариантная величина — скалярное произведение при таком преобразовании координат должно было бы изменить знак, а следовательно, равно нулю.) Аналогично можно доказать взаимную ортогональность функций Ψ_{F1}^{VI} , Ψ_{F1}^V , Ψ_{F1}^{VI} и т. д. В дальнейшем будут использованы следующие тождественные соотношения:

$$\left. \begin{aligned} x_1x_2 &= \frac{1}{2} II - \frac{1}{6} III + \frac{1}{3} I, & y_1y_2 &= \frac{1}{3} III + \frac{1}{3} I, \\ z_1z_2 &= -\frac{1}{2} II - \frac{1}{6} III + \frac{1}{3} I, & \left. \begin{aligned} x_1y_2 \\ y_1x_2 \end{aligned} \right\} &= \frac{1}{2} IX \pm \frac{1}{2} VI, \\ \left. \begin{aligned} y_1z_2 \\ z_1y_2 \end{aligned} \right\} &= \frac{1}{2} VII \pm \frac{1}{2} IV, & \left. \begin{aligned} z_1x_2 \\ x_1z_2 \end{aligned} \right\} &= \frac{1}{2} VIII \pm \frac{1}{2} V. \end{aligned} \right\} \quad (3,34)$$

Остановимся на отдельных частных случаях.

1) Предположим, что экситонное состояние L при $\mathbf{k} = 0$ преобразуется по невырожденному представлению A_1 , по которому также преобразуется и основное состояние системы. Тогда, используя (3,34), получим:

$$\left\langle 0, L \left| \sum_{\alpha=1}^N r_i^{\alpha} p_i^{\alpha} \right| 0 \right\rangle = \frac{\delta_{il}}{3} \left\langle 0, L \left| \sum_{\alpha=1}^N \mathbf{r}^{\alpha} \mathbf{p}^{\alpha} \right| 0 \right\rangle. \quad (3,35)$$

Отсюда сразу с помощью (3,33) находим (см. также (2,31) и (2,32))

$$\alpha_1 = \alpha \neq 0, \quad \alpha_2 = 0, \quad \alpha_3 = \frac{\alpha}{2}, \quad \tilde{\alpha} \equiv \alpha_1 - \alpha_2 - 2\alpha_3 = 0. \quad (3,35a)$$

Поскольку при этом, согласно (3,24),

$$(\hat{n}^2 - \epsilon_0) E = (1 + \alpha) \hat{n}^2 (E\mathbf{s}),$$

ясно, что рассматриваемое возбужденное состояние проявляется только для продольной волны (независимо от направления $\mathbf{s}$, для этой волны $\hat{n}^2 = -\epsilon_0/\alpha$, в то время как для поперечных волн $\hat{n}^2 = \epsilon_0$).

2) Рассмотрим теперь случай дважды вырожденного терма E . Тогда

$$\int \Psi_E^{II} (2\hat{T}_{22} - \hat{T}_{11} - \hat{T}_{33}) \Psi_0 d\mathbf{r} = \int \Psi_E^{III} (\hat{T}_{11} - \hat{T}_{33}) \Psi_0 d\mathbf{r} = 0.$$

Поэтому в соответствии с (3,34)

$$\langle \Psi_E | \hat{T}_{ij} | \Psi_0 \rangle = \delta_{ij} M_{jj}, \quad (3,36a)$$

*) Множитель $\sqrt{3}$ следует из требования нормировки базисных функций.

где M_{jj} есть диагональный элемент, а не шпур и

$$\left. \begin{aligned} M_{11}(\text{II}) &\equiv \langle \Psi_E^{\text{II}} | \hat{T}_{11} | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \langle \Psi_E^{\text{II}} | \hat{T}_{11} - \hat{T}_{33} | \Psi_0 \rangle \equiv \frac{1}{2} M_1, \\ M_{22}(\text{II}) &= 0, \quad M_{33}(\text{II}) = -\frac{1}{2} M_1, \\ M_{11}(\text{III}) &= \langle \Psi_E^{\text{III}} | \hat{T}_{11} | \Psi_0 \rangle = -\frac{1}{6} \langle \Psi_E^{\text{III}} | 2\hat{T}_{22} - \hat{T}_{11} - \hat{T}_{33} | \Psi_0 \rangle \equiv \\ &\equiv -\frac{1}{6} M_2, \quad M_{22}(\text{III}) = \frac{1}{3} M_2, \quad M_{33}(\text{III}) = -\frac{1}{6} M_2. \end{aligned} \right\} \quad (3,366)$$

При этом мы также воспользовались соотношением

$$\int \Psi_E^{\text{II}, \text{III}} (\hat{T}_{11} + \hat{T}_{22} + \hat{T}_{33}) \Psi_0 d\mathbf{r} = 0,$$

которое имеет место в силу того, что функции Ψ_E и оператор $(\hat{T}_{11} + \hat{T}_{22} + \hat{T}_{33})$ преобразуются по разным неприводимым представлениям группы O_n .

Легко убедиться в том, что

$$M_2 = \sqrt{3} M_1. \quad (3,37)$$

Действительно, совершая под знаком интеграла

$$M_1 = \langle \Psi_E^{\text{II}} | \hat{T}_{11} - \hat{T}_{33} | \Psi_0 \rangle$$

операцию g — поворот вокруг оси z на угол $\pi/2$, учитывая инвариантность интеграла и принимая во внимание соотношения $g\Psi_0 = \Psi_0$, $g(\hat{T}_{11} - \hat{T}_{33}) = (\hat{T}_{22} - \hat{T}_{33}) \equiv \frac{1}{2} (\hat{T}_{11} - \hat{T}_{33}) + \frac{1}{2} (2\hat{T}_{22} - \hat{T}_{11} - \hat{T}_{33})$,

$$g\Psi_E^{\text{II}} = \frac{1}{2} \Psi_E^{\text{II}} + \frac{\sqrt{3}}{2} \Psi_E^{\text{III}},$$

получаем, что

$$M_1 = \frac{1}{4} (M_1 + \sqrt{3} M_2), \text{ т. е. } M_2 = \sqrt{3} M_1.$$

Используя теперь (3,33), а также (3,36) и (3,37), находим, что

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \alpha \neq 0, \quad \alpha_2 = 0, \quad \alpha_3 = -\frac{1}{4} \alpha, \\ \tilde{\alpha} &\equiv \alpha_1 - \alpha_2 - 2\alpha_3 = \frac{3}{2} \alpha, \end{aligned} \quad (3,38)$$

Для этого случая система уравнений (3,24) все еще остается громоздкой:

$$\frac{\hat{n}^2 - \varepsilon_0}{\hat{n}^2} E_1 = \frac{3\alpha}{2} E_1 s_1^2 + \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) (Es) s_1 \text{ и т. д.} \quad (3,38a)$$

Поэтому выражение для $\hat{n}^2$ при произвольном s будет получено ниже методом возмущений. Сейчас же отметим одно следствие соотношений (3,26), (3,28), (3,30) и (3,31). Именно, наличие в кристалле квадрупольного экситонного состояния рассматриваемого типа не проявляется ни в дисперсии, ни в поглощении в том случае, когда свет распространяется вдоль ребер куба, и, наоборот, проявляется при любой поляризации, когда свет распространяется вдоль главных диагоналей куба. В том же случае, когда вектор s направлен вдоль диагонали грани куба, экситонное состояние

тина E проявляется только тогда, когда электрический вектор лежит в плоскости грани *).

3) Остановимся на случае трижды вырожденного термина F_1 , волновые функции которого преобразуются как компоненты псевдовектора. В этом случае, в соответствии со сделанным выбором базиса, а также в силу (3,34)

$$\langle \Psi_{F_1} | \hat{T}_{ij} | \Psi_0 \rangle = (1 - \delta_{ij}) M_{ij}, \quad (3,39)$$

где, конечно, не производится суммирования по i и j , и

$$\left. \begin{aligned} M_{23}(\text{IV}) &\equiv \langle \Psi_{F_1}^{\text{IV}} | \hat{T}_{23} | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \langle \Psi_{F_1}^{\text{IV}} | \hat{T}_{23} - \hat{T}_{32} | \Psi_0 \rangle = -M_{32}(\text{IV}), \\ M_{12}(\text{IV}) &= M_{21}(\text{IV}) = M_{13}(\text{IV}) = M_{31}(\text{IV}) = 0, \quad M_{13}(\text{V}) \equiv \\ &\equiv \langle \Psi_{F_1}^{\text{V}} | \hat{T}_{13} | \Psi_0 \rangle = -\frac{1}{2} \langle \Psi_{F_1}^{\text{V}} | \hat{T}_{31} - \hat{T}_{13} | \Psi_0 \rangle = -M_{31}(\text{V}), \\ M_{12}(\text{V}) &= M_{21}(\text{V}) = M_{23}(\text{V}) = M_{32}(\text{V}) = 0, \\ M_{12}(\text{VI}) &\equiv \langle \Psi_{F_1}^{\text{VI}} | \hat{T}_{12} | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \langle \Psi_{F_1}^{\text{VI}} | \hat{T}_{12} - \hat{T}_{21} | \Psi_0 \rangle = \\ &= -M_{21}(\text{VI}), \quad M_{23}(\text{VI}) = M_{32}(\text{VI}) = M_{13}(\text{VI}) = M_{31}(\text{VI}) = 0. \end{aligned} \right\} \quad (3,40)$$

Кроме того, легко убедиться в том, что

$$M_{23}(\text{IV}) = M_{31}(\text{V}) = M_{12}(\text{VI}) \equiv M(F_1). \quad (3,41)$$

Используя теперь (3,33), а также (3,39), (3,40) и (3,41), находим, что

$$\alpha_1 = 0, \quad \alpha_2 = \alpha \neq 0, \quad \alpha_3 = -\frac{\alpha}{2}, \quad \tilde{\alpha} = \alpha_1 - \alpha_2 - 2\alpha_3 = 0. \quad (3,41a)$$

Поскольку при этом, согласно (3,24),

$$(\hat{n}^2 - \varepsilon_0) E_i = \alpha \hat{n}^2 E_i + \hat{n}^2 (\mathbf{E} \mathbf{s}) s_i (1 - \alpha), \quad i = 1, 2, 3,$$

приходим к выводу о полной изотропии поглощения и дисперсии. Для поперечных волн

$$\hat{n}^2 = \frac{\varepsilon_0}{1 - \alpha' - i\alpha''}. \quad (3,42)$$

4) Рассмотрим, наконец, ситуацию, возникающую в том случае, когда экситонный терм при $\mathbf{k} = 0$ является трижды вырожденным и соответствует представлению F_2 (см. табл. IV).

При этом аналогично соотношению (3,39)

$$\langle \Psi_{F_2} | \hat{T}_{ij} | \Psi_0 \rangle = (1 - \delta_{ij}) M_{ij}, \quad (3,43)$$

где вследствие (3,34)

$$\left. \begin{aligned} M_{23}(\text{VII}) &\equiv \langle \Psi_{F_2}^{\text{VII}} | \hat{T}_{23} | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \langle \Psi_{F_2}^{\text{VII}} | \hat{T}_{23} + \hat{T}_{32} | \Psi_0 \rangle = M_{32}(\text{VII}), \\ M_{12}(\text{VII}) &= M_{21}(\text{VII}) = M_{13}(\text{VII}) = M_{31}(\text{VII}) = 0, \\ M_{31}(\text{VIII}) &\equiv \langle \Psi_{F_2}^{\text{VIII}} | \hat{T}_{31} | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \langle \Psi_{F_2}^{\text{VIII}} | \hat{T}_{31} + \hat{T}_{13} | \Psi_0 \rangle = M_{13}(\text{VIII}), \\ M_{12}(\text{VIII}) &= M_{21}(\text{VIII}) = M_{23}(\text{VIII}) = M_{32}(\text{VIII}) = 0, \\ M_{12}(\text{IX}) &\equiv \langle \Psi_{F_2}^{\text{IX}} | \hat{T}_{12} | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \langle \Psi_{F_2}^{\text{IX}} | \hat{T}_{12} + \hat{T}_{21} | \Psi_0 \rangle = \\ &= M_{21}(\text{IX}), \quad M_{23}(\text{IX}) = M_{32}(\text{IX}) = M_{13}(\text{IX}) = M_{31}(\text{IX}) = 0. \end{aligned} \right\} \quad (3,44)$$

*) Эти выводы применительно к поглощению совпадают со сделанными в работе ³⁶. Вопрос об анизотропии дисперсии, т. е. о зависимости n от s , в работе ³⁶ не был рассмотрен.

Кроме того, подобно (3,41) выполняется соотношение

$$M_{23}(\text{VII}) = M_{31}(\text{VIII}) = M_{12}(\text{IX}) \equiv M(F_2). \quad (3,45)$$

Отсюда, а также на основании (3,33) находим, что

$$\alpha_1 = 0, \quad \alpha_2 = \alpha \neq 0, \quad \alpha_3 = \frac{\alpha}{2}, \quad \tilde{\alpha} = \alpha_1 - \alpha_2 - 2\alpha_3 = -2\alpha. \quad (3,46)$$

Поэтому, как следует из соотношений (3,26), (3,28), (3,30) и (3,31), рассматриваемый квадрупольный переход приводит к заметной анизотропии в дисперсии и поглощении света. Если вектор s направлен вдоль ребра куба, то независимо от поляризации

$$\hat{n}^2 = \frac{\varepsilon_0}{1 - \alpha' - i\alpha''}. \quad (3,47)$$

Для вектора s , направленного вдоль главной диагонали куба, независимо от поляризации

$$\hat{n}^2 = \frac{\varepsilon_0}{1 - (\alpha' + i\alpha'')/3}. \quad (3,48)$$

Если же вектор s направлен вдоль диагонали грани куба, то для волны, поляризованной в плоскости грани,

$$\hat{n}^2 = \varepsilon_0, \quad (3,49)$$

а для волны, поляризованной перпендикулярно к плоскости грани,

$$\hat{n}^2 = \frac{\varepsilon_0}{1 - \alpha' - i\alpha''}. \quad (3,50)$$

В общем случае произвольного s для определения $\hat{n}^2$ следует использовать систему уравнений (3,24), которая в рассматриваемом случае (3,46) принимает следующий вид:

$$\frac{\hat{n}^2 - \varepsilon_0}{\hat{n}^2} E_1 = \alpha E_1 - 2\alpha E_1 s_1^2 + (1 + \alpha)(Es)_1 \text{ и т. д.} \quad (3,51)$$

Точное вычисление величины $\hat{n}^2$ из (3,51) с учетом членов $(\alpha')^2$, $(\alpha'')^2$ и т. д. довольно громоздко и, вообще говоря, отвечало бы превышению точности, поскольку в рассматриваемом приближении (для непродольных волн) имеет смысл определять только линейные по α поправки к $\hat{n}^2$. Для этого же достаточно воспользоваться теорией возмущений. Действительно, введем обозначения

$$L_{ij}^{(0)} = \alpha \delta_{ij} + (1 + \alpha) s_i s_j, \quad L_{ij}^{(1)} = -2\alpha s_i^2 \delta_{ij}$$

и перепишем систему уравнений (3,51) в следующем виде:

$$(L^{(0)} + L^{(1)}) \mathbf{E} = q \mathbf{E}, \quad q = \frac{\hat{n}^2 - \varepsilon_0}{\hat{n}^2}.$$

В нулевом приближении $(L^{(0)} - q) \mathbf{E} = 0$ и имеет место полная изотропия, волны могут быть только либо строго поперечными (для них $q_0^\perp = \alpha$), либо строго продольными (для них $q_0^\parallel = 1 + 2\alpha$).

Поправка первого приближения

$$q_1 = \frac{1}{|\mathbf{E}_0|^2} (\mathbf{E}_0, L^{(1)} \mathbf{E}_0) = -2\alpha (s_1^2 e_1^2 + s_2^2 e_2^2 + s_3^2 e_3^2),$$

где вектор поляризации волны $\mathbf{e} = \mathbf{E}/|\mathbf{E}|$. Таким образом, для поперечных волн, с точностью до малых первого порядка малости по α ,

$$\frac{\hat{n}^2 - \varepsilon_0}{\hat{n}^2} = \alpha - 2\alpha s_i^2 e_i^2,$$

или

$$\hat{n}_{\perp}^2 = \varepsilon_0 - \alpha \varepsilon_0 (1 - 2s_i^2 e_i^2). \quad (3,52)$$

Для продольных волн ($\mathbf{e} = \pm \mathbf{s}$)

$$\frac{\hat{n}^2 - \varepsilon_0}{\hat{n}^2} = 1 + 2\alpha - 2\alpha (s_1^4 + s_2^4 + s_3^4),$$

или

$$\hat{n}_{||}^2 = -\frac{\varepsilon_0}{2\alpha(1 - s_1^4 - s_2^4 - s_3^4)}.$$

Оптические свойства среды иногда бывает удобно рассматривать в сферической системе координат (рис. 6) для двух взаимно перпендикулярных

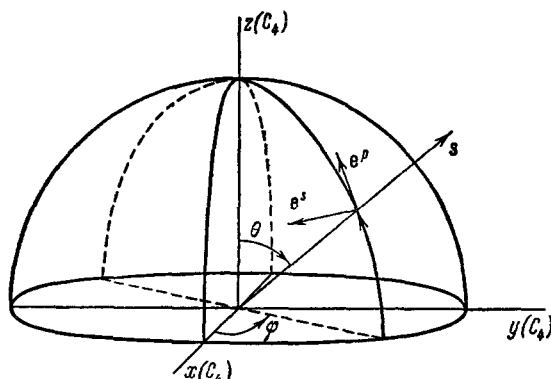


Рис. 6.

направлений поляризации $\mathbf{e}^p$ и $\mathbf{e}^s$, причем $\mathbf{e}^p$ соответствует поляризации в меридиональной плоскости, содержащей ось z и направление распространения света *).

Компоненты векторов $\mathbf{e}^p$ и $\mathbf{e}^s$ определяются соотношениями

$$\begin{aligned} e_1^s &= \sin \varphi, \quad e_2^s = -\cos \varphi, \quad e_3^s = 0, \\ e_1^p &= -\cos \theta \cos \varphi, \quad e_2^p = -\cos \theta \sin \varphi, \quad e_3^p = \sin \theta. \end{aligned} \quad (3,53)$$

В то же время компоненты вектора $\mathbf{s} = \mathbf{k}/k$, очевидно, таковы:

$$s_1 = \sin \theta \cos \varphi, \quad s_2 = \sin \theta \sin \varphi, \quad s_3 = \cos \theta.$$

Подставляя (3,53) в (3,52) для s - и p -поляризаций, получаем

$$\begin{aligned} \hat{n}_s^2 &= \varepsilon_0 - \alpha \varepsilon_0 (1 - \sin^2 \theta \sin^2 2\varphi), \\ \hat{n}_p^2 &= \varepsilon_0 - \frac{\alpha \varepsilon_0}{4} (\sin^2 2\theta \sin^2 2\varphi + \cos^2 2\theta). \end{aligned} \quad (3,54)$$

Учитывая теперь, что $\hat{n} = n + i\kappa$, в первом порядке по α находим (напомним, что эти формулы относятся к уровню, преобразующемуся по

*) Индекс s , отвечающий поляризации $\mathbf{e}^s$, здесь и ниже не имеет никакого отношения к вектору $\mathbf{s} = \mathbf{k}/k$.

представлению F_2):

$$\left. \begin{aligned} n_s^2 &= \varepsilon_0 - \alpha' \varepsilon_0 (1 - \sin^2 \theta \sin^2 2\varphi), \\ \kappa_s &= -\frac{1}{2} \alpha'' \sqrt{\varepsilon_0} (1 - \sin^2 \theta \sin^2 2\varphi), \\ n_p^2 &= \varepsilon_0 - \frac{\alpha' \varepsilon_0}{4} (\sin^2 2\theta \sin^2 2\varphi + \cos^2 2\theta), \\ \kappa_p &= -\frac{\alpha'' \sqrt{\varepsilon_0}}{8} (\sin^2 2\theta \sin^2 2\varphi + \cos^2 2\theta). \end{aligned} \right\} \quad (3,55)$$

Совершенно аналогично можно с точностью до первых степеней α получить выражения для комплексного показателя преломления $\hat{n}$ в ранее рассмотренном случае дважды вырожденного экситонного терма (представление E). Используя (3,38а), находим, что для квазипоперечных волн (т. е. для волн, являющихся поперечными при $\alpha = 0$)

$$\hat{n}^2 = \varepsilon_0 + \frac{3\alpha\varepsilon_0}{2} (s_1^2 e_1^2 + s_2^2 e_2^2 + s_3^2 e_3^2), \quad (3,56)$$

или

$$\begin{aligned} \hat{n}_s^2 &= \varepsilon_0 + \frac{3\alpha\varepsilon_0}{4} \sin^2 \theta \sin^2 2\varphi, \\ \hat{n}_p^2 &= \varepsilon_0 + \frac{3\alpha\varepsilon_0}{16} \sin^2 2\theta (3 + \cos^2 2\varphi). \end{aligned} \quad (3,57)$$

Отсюда

$$\left. \begin{aligned} n_s^2 &= \varepsilon_0 + \frac{3\alpha' \varepsilon_0}{4} \sin^2 \theta \sin^2 2\varphi, \\ \kappa_s &= \frac{3\alpha'' \sqrt{\varepsilon_0}}{8} \sin^2 \theta \sin^2 2\varphi, \\ n_p^2 &= \varepsilon_0 + \frac{3\alpha' \varepsilon_0}{16} \sin^2 2\theta (3 + \cos^2 2\varphi), \\ \kappa_p &= \frac{3\alpha'' \sqrt{\varepsilon_0}}{32} \sin^2 2\theta (3 + \cos^2 2\varphi). \end{aligned} \right\} \quad (3,58)$$

г) Влияние механических напряжений и внешних электрического и магнитного полей. Необходимость теоретического изучения влияния внешних воздействий на вид тензора $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ и на экситонные состояния в кристаллах становится особенно ясной, если учесть, что этому вопросу посвящен целый ряд экспериментальных работ^{37, 46-48, 50-52}. При этом в применении к кубическим кристаллам объектом исследования является искусственная анизотропия оптических свойств кристалла вблизи экситонных линий поглощения в зависимости от характера деформации, направления магнитного или электрического поля и т. д. Применительно к кристаллам типа Cu_2O ряд упомянутых вопросов был рассмотрен в работах³⁶⁵⁻³⁹ в рамках теории экситонов.

С точки зрения развиваемой здесь феноменологической кристаллооптики с пространственной дисперсией влияние внешних воздействий может быть рассмотрено при учете зависимости тензоров, фигурирующих в (2,12) и (2,13), от внешних полей и напряжений.

При наличии внешних воздействий симметрия кристалла, вообще говоря, понижается, и в результате ограничения, накладываемые на компоненты тензоров $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{E}^{(0)}, \mathbf{H}^{(0)}, \sigma_{lm}^{(0)}, \gamma_{ijl}(\omega, \mathbf{E}^{(0)}, \mathbf{H}^{(0)}, \sigma_{mn}^{(0)})$,

$\alpha_{ijlm}(\omega, \mathbf{E}^{(0)}, \mathbf{H}^{(0)}, \sigma_{nr}^{(0)})$ и т. д., оказываются иными, чем имеющие место при

$$\mathbf{E}^{(0)} = \mathbf{H}^{(0)} = \sigma_{ij}^{(0)} = 0$$

($\mathbf{E}^{(0)}$ и $\mathbf{H}^{(0)}$ — напряженности внешнего электрического и магнитного полей, $\sigma_{ij}^{(0)}$ — тензор напряжений; среду считаем немагнитной, в силу чего не делаем различия между $\mathbf{H}^{(0)}$ и $\mathbf{B}^{(0)}$).

Учет этого обстоятельства позволяет, подобно тому как это было сделано в разделе в), определить поляризацию нормальных электромагнитных волн, а также анизотропию дисперсии и поглощения в области экситонных линий поглощения. Ниже мы не имеем возможности подробно рассмотреть эту проблему для кристаллов различных классов, так как это потребовало бы слишком много места. Поэтому ограничимся лишь несколькими относящимися сюда вопросами.

Рассмотрим, например, влияние постоянного электрического поля на экситонные линии в кристалле Cu_2O . Будем при этом, ради простоты, считать, что электрическое поле направлено вдоль оси симметрии 4-го порядка. Если ось z направить вдоль поля, то оператор возмущения кристалла полем в первом порядке по полю имеет вид $H' = -E^{(0)} P_z$, где P — оператор дипольного момента кристалла. Из вида оператора H' сразу следует, что в присутствии поля симметрия кристалла понижается и характеризуется группой C_{4v} , для которой характеры неприводимых представлений указаны в табл. V. Сравнивая характеры группы C_{4v} с характерами

Таблица V

 Характеры неприводимых представлений группы C_{4v}

Неприводимые представления		Операции симметрии				
		E	C_4^2	$2C_4$	$2IC_4^2$	$2IC_4$
A_1	$z, z_1 z_2, x_1 x_2 + y_1 y_2$	1	1	1	1	1
A_2	$x_1 y_2 - x_2 y_1$	1	1	1	-1	-1
B_1	$x_1 x_2 - y_1 y_2$	1	1	-1	1	-1
B_2	$x_1 y_2 + x_2 y_1$	1	1	-1	-1	1
E	x, y	2	-2	0	0	0

группы O_h (табл. IV), нетрудно обычным образом установить, что под влиянием электрического поля вместо одной дипольной линии поглощения должен возникнуть дублет (представление F'_1 , неприводимое в группе O_h , в группе C_{4v} распадается, так что $F'_1 = A_1 + E$).

В соответствии с табл. V одна из компонент дублета должна быть поляризована вдоль поля, а другая — перпендикулярно полю, так что кристалл становится анизотропным (одноосным) даже при пренебрежении пространственной дисперсией, при этом отличные от нуля компоненты тензора ε_{ij} следующие: $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}$, ε_{33} .

Интересные превращения претерпевают и квадрупольные экситонные состояния *). В частности, невырожденное экситонное состояние, имеющее симметрию представления A_1 группы O_h , при наличии электри-

*) Ряд вопросов, связанных с влиянием постоянного электрического поля на квадрупольные экситонные линии в Cu_2O был рассмотрен в работе ³⁶⁵.

ческого поля по оси z имеет симметрию представления A_1 группы C_{4v} ; в результате переходы в это состояние из основного состояния симметрии A_1 становятся разрешенными в дипольном приближении (см. табл. V)*. Вне зависимости от пространственной дисперсии, с ростом электрического поля интенсивность такого рода линий должна расти. Ясно, что в окрестности этих экситонных линий, когда кристалл проявляет себя как одноосный,

$$\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{E}^{(0)}) = \epsilon_{11}(\omega, \mathbf{E}^{(0)}) \delta_{ij} + \Delta\epsilon_{33}(\omega, \mathbf{E}^{(0)}) \delta_{i3} \delta_{j3}.$$

Уравнения для компонент электрического поля в световой волне, в соответствии с (3,24), принимают тогда следующий вид:

$$\hat{n} E_i = \epsilon_{11} E_i + \Delta\epsilon_{33} \delta_{i3} E_3 + \hat{n}^2 (E_s) s_i.$$

Отсюда сразу следует, что в любом направлении s могут распространяться два типа волн. Для одной из них электрический вектор $\mathbf{E}$ перпендикулярен плоскости, проходящей через ось z и вектор s , причем $n^2 = n_s^2 = \epsilon_{11}$, $\kappa = \kappa_s = 0$. Для другой волны

$$\hat{n}^2 = \hat{n}_p^2 = \epsilon_{11} \frac{1 + \Delta\epsilon_{33}/\epsilon_{11}}{1 + \Delta\epsilon_{33} \cos^2 \theta / \epsilon_{11}},$$

где θ — угол, образованный вектором s и осью z . Для слабых полей $\Delta\epsilon_{33}/\epsilon_{11} \ll 1$ и

$$\hat{n}_p^2 = \epsilon_{11} + \Delta\epsilon_{33} \sin^2 \theta.$$

Отсюда, вводя обозначение $\Delta\epsilon_{33} = \Delta\epsilon'_{33} + i\Delta\epsilon''_{33}$:

$$n_p^2 = \epsilon_{11} + \Delta\epsilon'_{33} \sin^2 \theta,$$

$$\kappa_p = \frac{\Delta\epsilon''_{33}}{2\sqrt{\epsilon_{11}}} \sin^2 \theta,$$

где учтено, что $\kappa_p^2 \ll n_p^2$.

В этих формулах нет множителя k^2 , откуда также ясно, что речь идет о дипольных переходах.

Аналогичная ситуация («возгорание») имеет место для квадрупольных линий, волновые функции которых при отсутствии поля имеют симметрию представлений E , F_1 и F_2 , поскольку под влиянием электрического поля эти термы расщепляются:

$$E \rightarrow A_1 + B_1, \quad F_1 \rightarrow E + A_2, \quad F_2 \rightarrow E + B_2,$$

в то же время переходы в экситонные состояния, имеющие симметрию представлений A_1 и E , согласно табл. V, разрешены в дипольном приближении.

Что же касается переходов в экситонные состояния, имеющие симметрию представлений B_1 , B_2 и A_2 группы C_{4v} , то эти переходы остаются квадрупольными, и для анализа соответствующей им анизотропии показателя $\hat{n}$ достаточно воспользоваться методом, изложенным в предыдущем разделе. В группе C_{4v} по представлению A_2 преобразуются величины типа $x_1 y_2 - x_2 y_1$, по B_1 — типа $x_1 x_2 - y_1 y_2$, а по B_2 — типа $x_1 y_2 + y_1 x_2$. Поэтому, как легко убедиться, в окрестности экситонной линии A_2 единственно отличными от нуля компонентами тензора a_{ijlm} являются компоненты $a_{1122} = a_{2211} = \alpha$, $a_{1212} = a_{2112} = a_{2121} = a_{1221} = -\frac{\alpha}{2}$, в окрестности экситонной линии B_1 — $a_{1111} = a_{2222} = \alpha$; $a_{1212} = a_{2121} = a_{1221} = a_{2112} = -\frac{\alpha}{2}$, а в окрестности

*) На возможность «возгорания» экситонных линий в Cu_2O в присутствии электрического поля впервые было указано в работе ⁴⁹.

линии B_2 — компоненты $\alpha_{1122} = \alpha_{2211} = \alpha$, $\alpha_{1212} = \alpha_{2112} = \alpha_{2121} = \alpha_{1221} = \frac{\alpha}{2}$. Знание этих, отличных от нуля компонент тензора α_{ijklm} позволяет полностью рассмотреть анизотропию оптических свойств кристалла в окрестности линий типа A_2 , B_1 и B_2 . Поскольку соответствующие расчеты аналогичны имеющимся в § 3, в, мы здесь приводим только результаты, полученные методом теории возмущений.

Для поперечных волн имеет место следующее (см. рис. 6):

$$\hat{n}^2 = \varepsilon_0 + \varepsilon_0 \alpha (A_2) [\text{es}]_3^2 \quad \text{— для перехода типа } A_2,$$

$$\hat{n}^2 = \varepsilon_0 + \varepsilon_0 \alpha (B_1) (e_1 s_1 - e_2 s_2)^2 \quad \text{— для перехода типа } B_1,$$

$$\hat{n}^2 = \varepsilon_0 + \varepsilon_0 \alpha (B_2) (e_1 s_2 + e_2 s_1)^2 \quad \text{— для перехода типа } B_2.$$

Отсюда, в частности, следует

для перехода типа A_2 :

$$n_s^2 = \varepsilon_0 + \varepsilon_0 \alpha' (A_2) \sin^2 \theta, \quad \kappa_s = \frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon_0 \alpha'' (A_2)} \sin^2 \theta, \\ n_p^2 = \varepsilon_0, \quad \kappa_p = 0;$$

для перехода типа B_1 :

$$n_s^2 = \varepsilon_0 + \varepsilon_0 \alpha' (B_1) \sin^2 \theta \sin^2 2\varphi, \\ \kappa_s = \frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon_0 \alpha'' (B_1)} \sin^2 \theta \sin^2 2\varphi, \\ n_p = \varepsilon_0 + \frac{1}{4} \varepsilon_0 \alpha'' (B_1) \sin^2 2\theta \sin^2 2\varphi, \\ \kappa_p = \frac{1}{8} \sqrt{\varepsilon_0 \alpha'' (B_1)} \sin^2 2\theta \sin^2 2\varphi;$$

для перехода типа B_2 :

$$n_s^2 = \varepsilon_0 + \varepsilon_0 \alpha' (B_2) \sin^2 \theta \cos^2 2\varphi, \\ \kappa_s = \frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon_0 \alpha'' (B_2)} \sin^2 \theta \cos^2 2\varphi, \\ n_p^2 = \varepsilon_0 + \varepsilon_0 \frac{\alpha' (B_2)}{4} \sin^2 2\theta \sin^2 2\varphi, \\ \kappa_s = \frac{1}{8} \sqrt{\varepsilon_0 \alpha'' (B_2)} \sin^2 2\theta \sin^2 2\varphi.$$

В вышеприведенных выражениях $\alpha = \alpha' + i\alpha''$, а аргумент у α (например, $\alpha(A_2)$) указывает состояние, которому отвечает значение α . Выбор углов и направлений поляризации ясен из рис. 6.

Совершенно аналогичным образом могут быть изучены эффекты, возникающие под влиянием постоянного магнитного поля или механических напряжений, причем для определения возникающей новой группы симметрии кристалла нужно воспользоваться следующим общим принципом: кристалл, находящийся под влиянием внешнего воздействия, будет обладать только теми элементами симметрии, которые являются общими для гамильтониана кристалла при отсутствии воздействия и части гамильтониана, зависящей от воздействия (магнитного поля, напряжений и т. д.).

До сих пор мы не рассматривали вопроса о явной зависимости величин эффектов от величины приложенных внешних воздействий. В том

случае, когда внешние воздействия достаточно слабы, явная зависимость от интенсивности внешних воздействий может быть установлена путем разложения фигурирующих в (2,11) — (2,15) тензоров в ряд по степеням величин $\mathbf{E}^{(0)}$, $\mathbf{H}^{(0)}$, $\sigma_{ij}^{(0)}$ — в полном соответствии с тем, как это делается в обычной кристаллооптике (см., например, ²⁶). Поскольку при этом учет пространственной дисперсии вносит особенности, мы сейчас остановимся на некоторых из них, ограничившись рассмотрением влияния внешних электрического или магнитного полей а также того и другого одновременно.

При наличии внешних слабых электрического и магнитного полей вместо (2,11) воспользуемся разложением

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}, \mathbf{E}^{(0)}, \mathbf{H}^{(0)}) = & \varepsilon_{0ij}(\omega) + \gamma_{ijl}(\omega) k_l + \alpha_{ijlm}(\omega) k_l k_m + \\ & + A_{ijl}(\omega) E_l^{(0)} + A'_{ijl}(\omega) H_l^{(0)} + A_{ijlm}^{(1)}(\omega) H_l^{(0)} k_m + \\ & + A_{ijlm}^{(2)}(\omega) H_l^{(0)} E_m^{(0)} + A_{ijlm}^{(3)}(\omega) E_l^{(0)} k_m + A_{ijlm}^{(4)}(\omega) H_l^{(0)} H_m^{(0)} + \\ & + A_{ijlm}^{(5)}(\omega) E_l^{(0)} E_m^{(0)} + A_{ijlmn}(\omega) E_l^{(0)} H_m^{(0)} k_n + \dots \end{aligned} \quad (3,59)$$

При этом, поскольку $\mathbf{H}^0$ суть аксиальный, а $\mathbf{k}$ и $\mathbf{E}^0$ — полярные векторы, A_{ijl} , $A_{ijlm}^{(3)}$, $A_{ijlm}^{(4)}$ и $A_{ijlm}^{(5)}$ — обычные тензоры, а A'_{ijl} , $A_{ijlm}^{(1)}$, $A_{ijlm}^{(2)}$ и A_{ijlmn} — псевдотензоры.

Принцип симметрии кинетических коэффициентов требует (см (1,10)), чтобы тензор (3,59) удовлетворял соотношению (как уже указывалось, мы не делаем здесь различия между $\mathbf{V}^{(0)}$ и $\mathbf{H}^{(0)}$, считая среду немагнитной)

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}, \mathbf{E}^{(0)}, \mathbf{H}^{(0)}) = \varepsilon_{ji}(\omega, -\mathbf{k}, \mathbf{E}^{(0)}, -\mathbf{H}^{(0)}) \quad (3,59a)$$

Отсюда сразу следует, что

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{ijl} = -\gamma_{jil}, \quad A'_{ijl} = -A'_{jil}, \quad A_{ijlm}^{(2)} = -A_{jilm}^{(2)}, \quad A_{ijlm}^{(3)} = -A_{jilm}^{(3)}, \\ A_{ijlm}^{(1)} = A_{jilm}^{(1)}, \quad A_{ijlm}^{(4)} = A_{jilm}^{(4)}, \quad A_{ijlm}^{(5)} = A_{jilm}^{(5)}, \\ A_{ijlmn} = A_{jilmn} \end{aligned} \right\} \quad (3,60)$$

Условие отсутствия поглощения требует эрмитовости тензора диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}^*$. В этом случае антисимметричные по ij тензоры, фигурирующие в (3,35), являются чисто мнимыми. Отметим также, что псевдотензор A'_{ijl} (а также B'_{ijl} в (3,61)) обуславливает у кристаллов наличие магнитооптических эффектов (см. ¹), причем

$$A'_{ijl} = e_{ijm} A_{ml}, \quad B'_{ijl} = e_{ijm} B_{ml}, \quad (3,60a)$$

здесь A_{ml} и B_{ml} — тензоры второго ранга, вообще говоря, несимметричные.

Симметрия кристалла существенно уменьшает число независимых компонент тензоров, фигурирующих в соотношении (3,59). Компоненты этих тензоров должны быть инвариантны относительно замены системы координат, соответствующей любой из операций симметрии кристалла. Отсюда, в частности, следует, что в кристаллах с центром инверсии тензоры третьего ранга $\gamma_{ijl} = A_{ijl} = 0$. Аналогичным образом приходим к выводу, что в таких кристаллах обращаются в нуль псевдотензоры четвертого ранга $A_{ijlm}^{(1)}$ и $A_{ijlm}^{(2)}$, поскольку при инверсии эти величины изменяют свой знак. Соотношение, аналогичное (3,59), можно было бы написать также для обратного тензора диэлектрической проницаемости: $\varepsilon_{ij}^{-1}(\omega, \mathbf{k}, \mathbf{E}^{(0)}, \mathbf{H}^{(0)})$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij}^{-1}(\omega, \mathbf{k}, \mathbf{E}^{(0)}, \mathbf{H}^{(0)}) = & \varepsilon_{0ij}^{-1}(\omega) + i\delta_{ijl}(\omega) + \beta_{ijlm} k_l k_m + \\ & + B_{ijl}(\omega) E_l^{(0)} + B'_{ijl}(\omega) H_l^{(0)} + B_{ijlm}^{(1)}(\omega) H_l^{(0)} k_m + B_{ijlm}^{(2)}(\omega) H_l^{(0)} E_m^{(0)} + \\ & + B_{ijlm}^{(3)}(\omega) E_l^{(0)} k_m + B_{ijlm}^{(4)}(\omega) H_l^{(0)} H_m^{(0)} + B_{ijlm}^{(5)}(\omega) E_l^{(0)} E_m^{(0)} + \\ & + B_{ijlmn}(\omega) E_l^{(0)} H_m^{(0)} k_n + \dots \end{aligned}$$

При этом, разумеется, остаются в силе все изложенные выше соображения об ограничениях, связанных с принципом симметрии кинетических коэффициентов и симметрией кристалла. Вместе с тем необходимо сделать следующее очень важное замечание. Разложения типа (3,59) или (3,61) справедливы лишь при условии достаточной малости коэффициентов $A_{ij} \dots (\omega)$ и $B_{ij} \dots (\omega)$. В противном случае ограничиться членами с низшими степенями поля $E^{(0)}$ уже нельзя. Именно такая ситуация возникает, например, для кубических кристаллов в окрестности вырожденного уровня, для которого имеет место линейный эффект Штарка *). Ниже предполагается, что используемые разложения применимы.

В условиях, когда тензоры $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}, E^{(0)} \dots)$ или $\epsilon_{ij}^{-1}(\omega, \mathbf{k}, E^{(0)} \dots)$ нельзя просто разлагать в ряд по соответствующей переменной, во всех известных нам случаях можно представить эти тензоры как отношение полиномов (в случае разложения по $\mathbf{k}$ см., например, (2,14)). Для вышеприведенного примера нужно, очевидно, базироваться на соотношении

$$\epsilon(\omega, E^{(0)}) = \frac{(\omega^2 - \omega_{j0}^2)^2 - 2a(\omega^2 - \omega_{j0}^2) - \mu^2 |E^{(0)}|^2}{(\omega^2 - \omega_{j0}^2)^2 - \mu^2 |E^{(0)}|^2}. \quad (3,61)$$

Как уже указывалось в § 1, б, знание прямого и обратного тензоров диэлектрической проницаемости позволяет определить дисперсию собственных частот кулоновской задачи, «фиктивные» продольные волны и «волны поляризации», которые, если не учитывать пространственную дисперсию, соответствуют полюсам $n^2(\omega)$ и, следовательно, определяют положение линии в спектре поглощения. При учете пространственной дисперсии определение положения линии поглощения, вообще говоря, усложняется, однако для случая слабых дипольных, а также квадрупольных линий поглощения, когда эффектом «смешивания» состояний поперечных фотонов и экситонов кулоновской задачи можно пренебречь, положение линии в спектре поглощения определяется значением собственной частоты кулоновской задачи, взятой при значении волнового вектора, равного волновому вектору света в пустоте $Q = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ с **) (более подробно см. в 63).

В присутствии рассматриваемых внешних воздействий зависимость частот «фиктивных» продольных волн и частот «волн поляризации» от волнового вектора, в соответствии с (1,35) и (1,37), определяется из уравнений

$$\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}, E^{(0)}, H^{(0)}) s_i s_j = 0, \quad D' \neq 0 \quad (3,62a)$$

и

$$|\epsilon_{ij}^{-1}(\omega, \mathbf{k}, E^{(0)}, H^{(0)})| = 0, \quad (kD') = 0, \quad D' \neq 0 \quad (3,62b)$$

соответственно.

Если присутствует только внешнее магнитное поле ($H^{(0)} \neq 0, E^{(0)} = 0$), то в кристаллах с центром инверсии $A_{ijlm}^{(1)} = B_{ijlm}^{(1)} = 0$, и пространственная дисперсия, как это следует из (3,59) и (3,61), проявляется только во втором

*) Чтобы пояснить сказанное, рассмотрим среду, для которой при $E^{(0)} = 0$ $\epsilon = 1 - \frac{2a}{\omega^2 - \omega_{j0}^2}$, а в присутствии поля $\omega_j = \omega_{j0} \pm \frac{\mu}{2\omega_{j0}} E^{(0)}$. Тогда в первом

приближении $\epsilon(E^{(0)}) = 1 - \frac{a}{\omega^2 - \omega_{j0}^2 + \mu |E^{(0)}|} - \frac{a}{\omega^2 - \omega_{j0}^2 - \mu |E^{(0)}|}$. Отсюда $\epsilon^{-1}(\omega, E^{(0)}) \approx 1 + \frac{2a}{\omega^2 - \omega_{j0}^2 - 2a} + \frac{2a\mu^2 |E^{(0)}|^2}{(\omega^2 - \omega_{j0}^2 - 2a)^2 (\omega^2 - \omega_{j0}^2)}$. Очевидно, что член

с $|E^{(0)}|^2$ в этом разложении неограниченно возрастает при $\omega \rightarrow \omega_{j0}$.

**) Здесь мы ради простоты не учитываем влияния других резонансов.

порядке по $\mathbf{k}$, тогда как в кристаллах без центра инверсии в разложениях (3,59) и (3,61) присутствуют также слагаемые, линейные по $\mathbf{k}$. Это обстоятельство приводит к «эффекту инверсии магнитного поля»: в этом случае, вообще говоря, $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}, \mathbf{H}^{(0)}) \neq \varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}, -\mathbf{H}^{(0)})$, так что частоты кулоновской задачи, а следовательно, и положение линий поглощения в спектре изменяется при инверсии магнитного поля.

Для дальнейшего рассмотрения удобно представить тензоры $A_{ijlm}^{(1)}$, а также $B_{ijlm}^{(1)}$ в виде суммы:

$$A_{ijlm}^{(1)} = A_{ijlm}^{(1)e} + A_{ijlm}^{(1)a}, \quad (3,63a)$$

$$B_{ijlm}^{(1)} = B_{ijlm}^{(1)e} + B_{ijlm}^{(1)a}, \quad (3,63б)$$

где

$$A_{ijml}^{(1)e} = A_{ijml}^{(1)e}, \quad A_{ijlm}^{(1)a} = -A_{ijml}^{(1)a} \text{ и т. д.}$$

Псевдотензоры $A_{ijlm}^{(1)e}$ и $B_{ijlm}^{(1)e}$ по своим свойствам симметрии относительно вращений и перестановки индексов совершенно аналогичны тензору α_{ijlm} (см. § 2, б, табл. III для классов без центра симметрии). Что же касается псевдотензоров $A_{ijlm}^{(1)a}$ и $B_{ijlm}^{(1)a}$, то их можно представить в следующем виде:

$$A_{ijlm}^{(1)a} = e_{lmn} C_{nij}, \quad (3,64a)$$

$$B_{ijlm}^{(1)a} = e_{lmn} D_{nij}. \quad (3,64б)$$

Поскольку полностью антисимметричная единичная матрица e_{lmn} является псевдотензором, C_{nij} и D_{nij} суть обычные тензоры третьего ранга, причем $C_{nij} = C_{nji}$ и $D_{nij} = D_{nji}$. Следовательно, свойства симметрии тензоров C_{nij} и D_{nij} полностью совпадают с таковыми у тензора, определяющего величину пьезоэлектрического эффекта (см. ²⁶, гл. VII). В связи с тем, что в ²⁶ для разных кристаллических классов указаны отличные от нуля компоненты тензора указанного типа, мы здесь на этом вопросе более подробно останавливаться не будем. Используя (3,63) и (3,64), находим, что

$$A_{ijlm}^{(1)} H_l^{(0)} k_m = C_{nij} [\mathbf{H}^{(0)} \mathbf{k}]_n + A_{ijlm}^{(1)e} H_l^{(0)} k_m, \quad (3,65a)$$

$$B_{ijlm}^{(1)} H_l^{(0)} k_m = D_{nij} [\mathbf{H}^{(0)} \mathbf{k}]_n + B_{ijlm}^{(1)e} H_l^{(0)} k_m. \quad (3,65б)$$

Рассмотрим прежде всего влияние внешнего магнитного поля на дисперсию частот «фиктивных» продольных волн. С этой целью, подставляя в (3,62a) выражение (3,59) при $\mathbf{E}^{(0)} = 0$, приходим к выводу, что искомые частоты удовлетворяют следующему уравнению:

$$s_i \varepsilon_{0ij}(\omega) s_j + s_i s_j \alpha_{ijlm} k_l k_m + (\mathbf{C} [\mathbf{H}^{(0)} \mathbf{k}]) + s_i s_j A_{ijlm}^{(1)e} H_l^{(0)} k_m + s_i s_j A_{ijlm}^{(1)a} H_l^{(0)} H_m^{(0)} = 0, \quad (3,66)$$

где компоненты вектора $\mathbf{C}$

$$C_n = C_{nij} s_i s_j, \quad n = 1, 2, 3. \quad (3,66a)$$

Ограничившись окрестностью одного из резонансов, положим

$$\varepsilon_{0ij}(\omega) = \varepsilon_{0ij}^0 + \frac{g_{ij}}{\omega^2 - \omega_L^2(0)}, \quad (3,67)$$

где $\hbar \omega_L(0)$ — энергия экситона в L -й зоне при $\mathbf{k} = 0$. Подставляя теперь (3,67) в (3,66) и ограничившись линейными по $H^{(0)}$ слагаемыми, находим, что искомая частота «фиктивной» продольной волны определяется

соотношением

$$\omega(\mathbf{k}, \mathbf{H}^0) = \omega_L(0) - \frac{1}{2\omega_L(0)\varepsilon_{0i_1j_1s_i}^0 s_{j_1}} \times \\ \times \{g_{ij}s_i s_j - (C[\mathbf{H}^{(0)}\mathbf{k}]) - \alpha_{ijlm}s_i s_j k_l k_m - A_{ijlm}^{(1)c} s_j H_l^{(0)} k_m\}, \quad (3,68)$$

и, таким образом, $\omega(\mathbf{k}, \mathbf{H}^0) \neq \omega(\mathbf{k}, -\mathbf{H}^{(0)})$.

Рассмотрим более подробно влияние инверсии магнитного поля на частоты «фиктивных» продольных волн в кристаллах типа CdS (пространственная группа C_{6v}^4). Характеры группы C_{6v} представлены в табл. VI (в обозначениях ^{4,5}).

Таблица VI

Характеры неприводимых представлений группы C_{6v}

Операции симметрии Неприводимые представления	E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3\sigma_v$	$3\sigma'_v$
$A_1; z$	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	-1	-1
B_2	1	-1	-1	-1	1	-1
B_1	1	-1	-1	-1	-1	1
E_2	2	2	-1	-1	0	0
$E_1; x, y$	2	-2	1	1	1	0

Из этой таблицы следует, что состояния механических экситонов при $\mathbf{k} = 0$, которые могут возбуждаться светом в дипольном приближении, имеют симметрию представлений A_1 и E_2 группы C_{6v} . Если волновые функции экситона в L -й зоне при $\mathbf{k} = 0$ преобразуются по представлению A_1 , то $g_{ij} = g_{A_1} \delta_{i3} \delta_{j3}$, если же по E_2 , то $g_{ij} = g_{E_2} (\delta_{i1} \delta_{j1} + \delta_{i2} \delta_{j2})$.

Для кристаллов, принадлежащих к классу C_{6v} , отличные от нуля компоненты тензора C_{nij} следующие:

$$C_{333}, C_{223} = C_{232} = C_{113} = C_{131}, C_{311} = C_{322}. \quad (3,69)$$

Используя далее табл. III, находим отличные от нуля компоненты псевдотензора $A_{ijlm}^{(1)c}$ в кристаллах класса C_{6v} *):

$$A_{1222}^{(1)c} = A_{1112}^{(1)c} = -A_{2212}^{(1)c} = -A_{1211}^{(1)c}, \\ A_{2313}^{(1)c} = -A_{1223}^{(1)c}. \quad (3,70)$$

*) Мы полагаем в (3,70), что оси x и y лежат во взаимно ортогональных плоскостях симметрии σ_v и σ'_v . Для того чтобы установить отличные от нуля компоненты псевдотензора $A_{ijlm}^{(1)c}$, можно поступить следующим образом. Прежде всего используем ограничения, наложенные на псевдотензор $A_{ijlm}^{(1)c}$, возникающие благодаря наличию оси шестого порядка. Эти ограничения приводят к тому, что отличные от нуля компоненты $A_{ijlm}^{(1)c}$ в классе C_{6v} соответствуют тем отличным от нуля компонентам тензора α_{ijlm} в кристаллическом классе C_6 , которые при отражении в плоскостях симметрии σ_v и σ'_v группы C_{6v} изменяют знак. Последнее связано с тем, что компоненты псевдотензора $A_{ijlm}^{(1)c}$ остаются при этом неизменными.

Из соотношений (3,66а) и (3,69) следует, что

$$C_1 = 2C_{113}s_1s_3, \quad C_2 = 2C_{223}s_2s_3, \quad C_3 = C_{311}(s_1^2 + s_2^2) + C_{333}s_3^2. \quad (3,71)$$

Таким образом, вектор C , являясь, подобно вектору гирации, функцией направления вектора s , вообще говоря, не направлен вдоль оптической оси. Последнее имеет место только в том случае, когда волновой вектор k либо перпендикулярен оптической оси, либо ей параллелен.

В работе ⁵² для интерпретации эффекта инверсии магнитного поля предполагается, что в выражении для энергии экситона возникает дополнительное слагаемое $\frac{\hbar}{cm_{\text{экс}}} (d[H^0k])$, соответствующее взаимодействию

дипольного момента экситона с электрическим полем $\frac{\hbar}{cm_{\text{экс}}} [k H^{(0)}]$, которое, по мнению авторов работы ⁵² (см. также ^{50, 51}), возникает в присутствии внешнего магнитного поля в системе координат, связанной с движущимся экситоном. Из формулы (3,68) следует, что в выражении для энергии экситона $\hbar\omega(k, H^{(0)})$ действительно возникает слагаемое вида $(C[H^0k])$, однако вектор $C(s)$ даже в одноосном кристалле не закреплен вдоль оптической оси. Из формулы (3,68) следует также, что эффект инверсии магнитного поля исчезает при $H^{(0)} \parallel k$, поскольку при этом $[H^0k] = 0$ и $A_{ijlm}^{(1)c} s_i s_j s_l s_m = 0$ (см. (3, 70)).

То же имеет место, если вектор k направлен вдоль оси x , а магнитное поле — вдоль оптической оси, поскольку при этом $A_{ijlm}^{(1)c} s_i s_j s_l H_m^{(0)} = 0$, $(C[H^{(0)}k]) = 0$.

Напомним, что частоты «фиктивных» продольных волн определяют положение линий поглощения света, распространяющегося только в таких направлениях, в которых световые волны не являются поперечными. Для кристаллов типа CdS это осуществляется, если волновой вектор k не направлен ни вдоль, ни перпендикулярно к оптической оси. В противном случае положение линий поглощения определяется значениями частот волн поляризации. Поэтому рассмотрим влияние внешнего магнитного поля на дисперсию частот волн поляризации, ограничившись одним частным случаем кристаллов типа CdS и предполагая, что векторы $H^{(0)}$, k и оптическая ось образуют тройку взаимно ортогональных направлений. Пусть, например, в соответствии с этим выбором $k_2 = k_3 = 0$, $H_1^{(0)} = H_3^{(0)} = 0$. Как уже указывалось в § 2, гиротропия кристаллов, принадлежащих к классу C_{6v} , приводит к эффектам второго порядка по степеням (a/λ) . Нас же здесь интересует вопрос о том, содержатся ли в выражении для частот волн поляризации слагаемые порядка $H^{(0)}$ и $kH^{(0)}$. Поэтому при изучении дипольных линий ограничимся следующим выражением для тензора ϵ_{ij}^{-1} :

$$\epsilon_{ij}^{-1}(\omega, k, H^{(0)}) = \epsilon_{0ij}^{-1} + B'_{ijl} H_l^{(0)} + B_{ijlm}^{(1)} H_l^{(0)} k_m. \quad (3,72)$$

В кристаллах класса C_{6v} тензор B_{ml} в (3,60а) диагонален, причем $B_{11} = B_{22} \neq B_{33}$. Поэтому, а также в силу соотношений (3,65б),

$$\epsilon_{ij}^{-1}(\omega, k, H^{(0)}) = \epsilon_{0ij}^{-1} + e_{ij2} B_{22} H^{(0)} + D_{3ij} H^{(0)} k + 2B_{ij12}^{(1)} H^{(0)} k. \quad (3,73)$$

Поскольку, подобно (3,69) и (3,70), $D_{3ij} \neq 0$, только если $i = j = 1$, или $i = j = 2$, или $i = j = 3$, а $B_{ij12}^{(1)} \neq 0$, только если $i = j = 1$ или $i = j = 2$, и, кроме того, $\epsilon_{0ij}^{-1} = \delta_{ij} \epsilon_{0jj}^{-1}$, уравнения (3,62б) для поперечных компонент вектора $D'(D'_2 \text{ и } D'_3)$ имеют следующий вид (см. также (1,37)):

$$\begin{aligned} (\epsilon_{022}^{-1} + D_{322} H^{(0)} k + 2B_{2212}^{(1)} H^{(0)} k) D'_2 &= 0, \\ (\epsilon_{033}^{-1} + D_{333} H^{(0)} k) D'_3 &= 0. \end{aligned} \quad (3,74)$$

Из (3,74) следует, что положение линии, поляризованной перпендикулярно оптической оси, в рассматриваемом случае определяется уравнением

$$\varepsilon_{022}^{-1}(\omega) + D_{322}H^{(0)}k + 2B_{2212}^{(1)e}H^{(0)}k = 0, \quad (3,74a)$$

тогда как положение линии, поляризованной вдоль оптической оси, определяется уравнением

$$\varepsilon_{033}^{-1}(\omega) + D_{333}H^{(0)}k = 0. \quad (3,74б)$$

Таким образом, эффект инверсии может иметь место как для линий, поляризованных перпендикулярно оптической оси (представление E_1), так и для линий, поляризованных вдоль оптической оси (представление A_1) (см. табл. VI).

Предположим теперь, что одновременно присутствуют внешние электрическое и магнитное поля. Рассмотрим, как и раньше, кристалл типа CdS и будем считать, что магнитное поле направлено вдоль оси y , вектор $\mathbf{k}$ — вдоль оси x , а внешнее электрическое поле — вдоль оптической оси. В этом случае вместо (3,73) на основании (3,61) с точностью до слагаемых, линейных по $H^{(0)}$, имеем

$$\varepsilon_{ij}^{-1}(\omega, \mathbf{k}, \mathbf{E}^{(0)}, \mathbf{H}^{(0)}) = \varepsilon_{0ij}^{-1} + e_{ij2}B_{22}H^{(0)} + (D_{3ij} + 2B_{ij12}^{(1)e})H^{(0)}k + B_{ij3}E^{(0)} + \\ + 2B_{ij23}^{(2)}H^{(0)}E^{(0)} + B_{ij21}^{(3)}E^{(0)}k + B_{ij33}^{(5)}(E^{(0)})^2 + B_{ij123}kH^{(0)}E^{(0)}. \quad (3,75)$$

Отметим, что тензор B_{ijl} по своим свойствам симметрии аналогичен тензору C_{lij} , псевдотензор $B_{ijlm}^{(2)}$ — псевдотензору $A_{ijlm}^{(1)}$, а тензоры $B_{ijlm}^{(3)}$ и $B_{ijlm}^{(5)}$ — тензору α_{ijlm} . Используя (3,69), (3,70) и табл. III, а также²⁶, приходим к выводу, что

$$B_{233} = B_{323} = 0, \quad B_{223} \neq 0, \quad B_{333} \neq 0, \\ B_{2223}^{(2)} = B_{3223}^{(2)} = B_{2323}^{(2)} = 0, \quad B_{2221}^{(3)} = B_{3321}^{(3)} = B_{2321}^{(3)} = 0, \\ B_{2333}^{(5)} = B_{3233}^{(5)} = 0, \quad B_{2333}^{(5)} \neq 0, \quad B_{3333}^{(5)} \neq 0.$$

Что же касается псевдотензора пятого ранга B_{ijlmn} , то здесь следует учесть, что при наложении внешнего электрического поля вдоль гексагональной оси симметрия кристалла CdS не изменяется, так что отличные от нуля компоненты псевдотензора B_{ijlm3} соответствуют отличным от нуля компонентам псевдотензора четвертого ранга $B_{ijlm}^{(1)}$. На основании сделанных замечаний приходим к выводу, что в рассматриваемом случае уравнения (3,62б) имеют следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{022}^{-1}(\omega) + (D_{322} + 2B_{2212}^{(1)e})H^{(0)}k + B_{223}E^{(0)} + \\ + B_{2233}^{(5)}(E^{(0)})^2 + B_{22123}kH^{(0)}E^{(0)} = 0, \\ D'_1 = D'_3 = 0, \quad D'_2 \neq 0; \end{aligned} \right\} \quad (3,76a)$$

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{033}^{-1}(\omega) + D_{333}H^{(0)}k + B_{333}E^{(0)} + B_{3333}^{(5)}(E^{(0)})^2 + B_{33123}kH^{(0)}E^{(0)} = 0, \\ D'_1 = D'_2 = 0, \quad D'_3 \neq 0. \end{aligned} \right\} \quad (3,76б)$$

Рассмотрим более подробно окрестность дипольной линии, поляризованной вдоль оптической оси. В этом случае, согласно (3,67), при $\omega \approx \omega_L(0)$

$$\varepsilon_{033}^{-1} \approx \frac{\omega^2 - \omega_L^2(0)}{g}.$$

Поэтому, как это следует из (3,76), положение линии поглощения определяется следующим соотношением:

$$\omega(\mathbf{k}, \mathbf{H}^{(0)}, \mathbf{E}^{(0)}) = \omega_L(0) - \frac{g}{2\omega_L(0)} \times \\ \times \{D_{333}H^{(0)}k + B_{333}E^{(0)} + B_{3333}^{(5)}(E^{(0)})^2 + B_{33123}kH^{(0)}E^{(0)}\}. \quad (3,77)$$

Из (3,77) следует, что при фиксированных значениях $\mathbf{k}$, $H^{(0)}$ и $E^{(0)}/E^{(0)}$, но при изменении $E^{(0)}$ частота линии поглощения смещается по параболе, положение которой изменяется, в частности, при инверсии направления магнитного поля. Такого рода эффект действительно наблюдался на кристалле CdS^{50, 51}. Согласно^{50, 51}, эффект сдвига частот поглощения интерпретируется следующим образом. В присутствии магнитного поля в системе координат, связанной с движущимся экситоном, возникает дополнительное электрическое поле, напряженность которого равна $\frac{\hbar}{cm_{\text{экс}}c} [\mathbf{k}H^{(0)}]$. Поэтому действующее в экситоне на электрон и дырку внешнее поле равно $E^{(0)} + \frac{\hbar}{cm_{\text{экс}}c} [\mathbf{k}H^{(0)}]$, что и приводит (в средах, где имеет место квадратичный эффект Штарка) при изменении $E^{(0)}$ к сдвигу энергии экситона вдоль параболы, подобной (3,77).

Если бы такая интерпретация эффекта была верна, то определение из экспериментальных данных той величины $E^{(0)}$, которой соответствует минимум смещения терма, позволило бы по известным $H^{(0)}$ и $\mathbf{k}$ определить «эффективную массу» кулоновского экситона $m_{\text{экс}}$. В действительности, как это следует из (3,77), на указанном пути можно было бы определить не «эффективную массу» экситона, а лишь соотношение между коэффициентами, входящими в (3,77), и, в частности, отношение $B_{33123}/B_{3333}^{(5)}$, которое хотя и имеет размерность отношения $\hbar/m_{\text{экс}}c$, но, вообще говоря, вовсе к нему не сводится. Отметим также, что упомянутая выше парабола должна смещаться при инверсии магнитного поля не только благодаря наличию в (3,77) слагаемого, пропорционального B_{33123} , но также из-за наличия слагаемого $D_{333}H^{(0)}k$, которое приводит к эффекту инверсии уже при $E^{(0)} = 0$. В этой связи следует иметь в виду, что в работе⁵¹ эффект инверсии магнитного поля в CdS при $E^{(0)} = 0$, в отличие от работы⁵², не наблюдался. Поэтому дальнейшие исследования в этой области представляются весьма желательными.

В заключение отметим, что для исследования тонких эффектов, связанных с влиянием внешних воздействий на спектры поглощения, можно использовать не только кристаллы, но также, например, гиротропные аморфные тела, если только в спектрах поглощения этих веществ при низких температурах наблюдаются достаточно узкие линии, подобные тем, которые наблюдались в⁵⁴ для молекул в замороженных растворах.

д) П р о б л е м а г р а н и ч н ы х у с л о в и й. Выше мы рассматривали только распространение волн в безграничной среде. Между тем в кристаллооптике всегда, строго говоря, приходится иметь дело с ограниченной средой, и поэтому возникают задачи с граничными условиями. Если использовать общую связь (1,3), то достаточно учитывать обычные электродинамические условия. С другой стороны, введение тензора $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ отвечает связи (1,4), строго справедливой только в неограниченной среде (наличие границы приводит к зависимости ядра $\hat{\epsilon}_{ij}$ в (1,3) не только от разности $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$). Вместе с тем из физических соображений представляется ясным, что тензором $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ фактически можно пользоваться и для ограниченной среды, если только ее характерные размеры $R \gg a \sim 3 \cdot 10^{-8}$ см. Такой вывод справедлив, но при этом может возникнуть необходимость в дополнительных граничных условиях (д.г.у.). Это обычно и имеет место при использовании разложений типа (2,12) и (2,13), с которыми явно связано повышение порядка уравнений для поля и появление новых волн (в частности, имеются в виду продольные волны).

Характер д.г.у. определяется физическими свойствами среды и ее поверхности и, следовательно, не универсален. Например, в случае связи типа (2,13) и зеркального отражения электронов от поверхности полубес-

конечной плазмы д.г.у. имеют вид $E_n = 0$, где E_n — нормальная составляющая поля $\mathbf{E}$ на внутренней поверхности плазмы (имеем в виду задачу о падении из вакуума на границу плазмы волны с полем $\mathbf{E}$, лежащим в плоскости падения⁸¹). В кристаллах вид д.г.у. оказывается различным в зависимости от рассматриваемой спектральной области. Так, в статье⁷ в качестве д.г.у. для окрестности линии поглощения, соответствующей возбуждению дипольных экситонов в негиротропных кристаллах, получено условие $\mathbf{P} = 0$, где $\mathbf{P}$ — часть поляризации, обусловленная вкладом рассматриваемой экситонной зоны. В⁸² метод работы⁷ использован для вывода д.г.у. в гиротропном кристалле, имеющем симметрию пространственной группы D_4^3 . При этом был рассмотрен случай распространения света вдоль оптической оси кристалла с граничными плоскостями, перпендикулярными оптической оси. Как оказалось, д.г.у. существенно зависят от того, на какой молекуле внутри элементарной ячейки обрывается кристалл и сводятся к обращению в нуль только одной из поперечных компонент вектора поляризации (например, $P_x(0) = 0$ и т. п.). Это приводит к нарушению оптической равноправности направлений x и y . Столь резкая зависимость д.г.у. от структуры поверхностного слоя либо не должна влиять на измеряемые физические величины, либо противоречит основным допущениям, лежащим в основе использования тензора $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ при рассмотрении конечных кристаллов.

Отметим также статью⁸³, в которой был предложен корректный по своей идее метод рассмотрения электромагнитных волн в конечных кристаллах с учетом пространственной дисперсии. Кроме того, в⁸³ проводится анализ вопроса о д.г.у. в окрестности дипольных и квадрупольных экситонных полос поглощения. При этом показано, что принятые в работе⁷ д.г.у., вообще говоря, несправедливы.

Рассмотрим проблему д.г.у. с несколько иных, чем в⁷ ⁸² ⁸³, позиций. Прежде всего отметим, что при учете пространственной дисперсии с точностью до членов порядка k^2 вдали от поверхности кристалла поляризация $\frac{\mathbf{D}' - \mathbf{E}}{4\pi} = \mathbf{P}'(\mathbf{r}, t) \equiv \mathbf{P}(\mathbf{r}) e^{i\omega t}$ в окрестности одной выделенной дипольной экситонной полосы поглощения удовлетворяет системе уравнений (см. ²⁴, ⁸⁶)

$$-\omega^2 P'_i(\mathbf{r}) + \beta_{ij} P'_j(\mathbf{r}) + \gamma_{ijl} \frac{\partial P'_j(\mathbf{r})}{\partial x_l} + \alpha_{ijlm} \frac{\partial^2 P'_j(\mathbf{r})}{\partial x_l \partial x_m} = \lambda_{ij} E_j(\mathbf{r}), \quad (3,78)$$

где тензоры β_{ij} , γ_{ijl} , α_{ijlm} и λ_{ij} в первом приближении не зависят от ω и определяются симметрией кристалла. В негиротропных кристаллах $\gamma_{ijl} = 0$, тогда как в гиротропных кристаллах в первом приближении можно положить $\alpha_{ijlm} = 0$. В системе уравнений (3,78) напряженность электрического поля $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ выступает как внешняя сила, в связи с чем величина $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ должна фигурировать в граничных условиях для поляризации $\mathbf{P}'(\mathbf{r})$ (эти граничные условия, собственно говоря, и есть д.г.у.). Общий вид граничных условий, которым должна удовлетворять поляризация $\mathbf{P}'(\mathbf{r})$ в присутствии $\mathbf{E}(\mathbf{r}) \neq 0$, очевидно, следующий (индекс 0 отвечает поверхности кристалла):

$$(-\omega^2 \delta_{ij} + \beta'_{ij}) P'_j(0) + \gamma'_{ijl} \left(\frac{\partial P'_j}{\partial x_l} \right)_0 = \lambda'_{ij} E_j(0), \quad (3,79)$$

при этом весьма существенно, что тензоры $\beta'_{ij} \neq \beta_{ij}$, $\lambda'_{ij} \neq \lambda_{ij}$, а тензор $\gamma'_{ijl} \neq \gamma_{ijl}$ (*). Поскольку д.г.у. служат только для установления соотно-

*) Так, в средах с центром инверсии, где $\gamma_{ijl} = 0$, тензор $\gamma'_{ijl} \neq 0$. Это связано с тем, что при наличии граничной поверхности даже негиротропный кристалл неинвариантен относительно инверсии. Проблему граничных условий и смысл уравнения (3,68) можно качественно понять на примере одномерной цепочки связанных осцилляторов.

шений между амплитудами волн, вкладом слагаемых, содержащих производные $\frac{\partial P'_j}{\partial x_l}$, в (3, 79) можно пренебречь (большие длины волн). Поэтому д.г.у. можно переписать в следующем виде:

$$P'_i(0) + \Gamma_{ij} E_j(0) = 0, \quad (3,80)$$

где тензор Γ_{ij} практически не зависит от частоты в рассматриваемой области спектра в силу того, что $\beta'_{ij} \neq \beta_{ij}$. Тензор Γ_{ij} для конкретных кристаллов может быть найден только на основе микротeorии. Свойства симметрии этого тензора определяются симметрией конечного кристалла. Так, например, в случае одноосного кристалла, ограниченного плоскостью, перпендикулярной оптической оси (оси z), единственно отличными от нуля компонентами являются компоненты $\Gamma_{xx} = \Gamma_{yy}$, Γ_{zz} . В том случае, когда ограничивающая кристалл плоскость параллельна оптической оси, $\Gamma_{xx} \neq \Gamma_{yy} \neq \Gamma_{zz}$. Соотношение (3,80) переходит в полученное в ⁷, если положить $\Gamma_{ij} = 0$, что, вообще говоря, незаконно. В случае гиротропных сред использование (3,80) не приводит к лишним условиям, если только переход $\alpha_{ijlm} \rightarrow 0$ делать в конечных выражениях для амплитуд.

Заметим, что все д.г.у., принимавшиеся в ^{5, 7}, относятся к типу (3,80). Выше рассматривались дипольные переходы, что отражалось в независимости от $\mathbf{k}$ тензора λ_{ij} в (3,78). Для квадрупольных переходов $\lambda_{ij} = \mu_{ijlm} k_l k_m$ и в качестве д.г.у. получаются условия (3,80) с заменой Γ_{ij} на некоторый тензор $\Gamma_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \Omega_{ijlm} k_l k_m$, так что при пренебрежении членами порядка k^2 вместо (3,80) имеют место условия

$$P'_i = 0, \quad i = 1, 2, 3.$$

Тензор $\Gamma_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ в рамках феноменологической теории равноправен с тензором $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ в том смысле, что оба эти тензора задаются и анализу подлежат только их общие свойства и выражения, получающиеся при их использовании в уравнениях поля. Вычисление же $\Gamma_{ij}(\omega, \mathbf{k})$, как и вычисление $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$, является задачей микротeorии.

Заметим, что при отсутствии новых волн уточнение граничных условий также может представлять интерес. Так, учет членов порядка a/λ при микроскопическом расчете отражения света от кубической решетки эквивалентен введению некоторого переходного слоя на поверхности кристалла (появление же переходного слоя приводит к отклонению от формул Френеля) ^{82а}.

В заключение нам хотелось бы подчеркнуть следующее. От конкретного вида д.г.у. зависят только отношения амплитуд различных волн. Последний момент существен (ряд конкретных результатов, полученных на основании некоторых частных д.г.у., можно найти в ^{7, 82, 83}), но в довольно широких пределах является все же второстепенным — с точки зрения изучения кристаллов основную роль играет определение самих дисперсионных кривых $n_i(\omega, s)$, а не коэффициентов отражения или прохождения. В этой связи заметим также, что зависимость $n_i(\omega, s)$, т. е. функцию $\omega_i(\mathbf{k})$, можно определять не только кристаллооптическими способами. Например, функцию $\omega_i(\mathbf{k})$ можно найти, изучая комбинационное рассеяние рентгеновских лучей ⁸⁰. В этом случае характер граничных условий для экситонов вообще не играет роли.

И, наконец, отметим, что при решении задачи об отражении и преломлении волн на границе, а также более общих электродинамических задач иногда бывает целесообразно использовать теорему взаимности (см., например, ¹, § 69 и ², § 29). При наличии внешнего магнитного поля

эта теорема в обычной форме несправедлива, но имеет место обобщенная теорема взаимности². Что же касается пространственной дисперсии, то при ее учете как обычная, так и обобщенная теорема взаимности полностью сохраняют силу².

е) Экспериментальные исследования эффектов пространственной дисперсии в кристаллооптике. Остановимся на результатах экспериментальных исследований пространственной дисперсии сначала в гиротропных, а затем в негиротропных кристаллах.

Гиротропные кристаллы. Вопрос о природе гиротропии кристаллов является отнюдь не новым — еще в работах^{65, 66} было указано, что речь в этом случае идет об эффекте пространственной дисперсии порядка a/λ . Тем не менее экспериментальные исследования оптических свойств гиротропных кристаллов весьма немногочисленны. В частности, весьма скудны данные о частотной зависимости угла поворота плоскости поляризации в кристаллах вблизи отдельных полос поглощения. Единственными в этом отношении являются результаты работ⁶⁷, в которых были исследованы некоторые кристаллы, имеющие симметрию кварца (кварц, киноварь, бензил). При этом было показано, что в окрестности исследованных отдельных полос поглощения (при распространении света вдоль оптической оси) величина вращения плоскости поляризации, отнесенная к единице длины пути светового луча в кристалле (величина удельного вращения), в зависимости от частоты света следует соотношению*)

$$\varrho(\omega) = \frac{K_{\parallel}\omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2}. \quad (3,81)$$

При распространении света под углом к оптической оси вместо волн, поляризованных по кругу, возникают эллиптически поляризованные волны с различным знаком вращения и различной ориентацией осей эллипса. В этом случае при прохождении волн через кристалл у них образуется разность фаз, которая определяется не только эффектом гирации, но и обычным двойным лучепреломлением, что, разумеется, несколько усложняет исследование дисперсии вращения. В работе⁶⁷ показано, что для кварца при распространении света, перпендикулярном оптической оси, дисперсия вращения также следует соотношению типа (3,81), но с другим коэффициентом $K_{\perp} \neq K_{\parallel}$.

Особый интерес представляют исследования эффектов гиротропии при низких температурах, когда только и можно ожидать проявления тонких эффектов пространственной дисперсии, связанных, в частности, со структурой экситонных зон, и т. п. Нам известна лишь одна работа такого рода⁷⁰, в которой при гелиевых и водородных температурах был исследован круговой дихроизм вблизи отдельных линий поглощения в кристалле натрийурилатацетата.

Для молекул в растворе величина кругового дихроизма обычно мала, порядка a/λ , где a — размер молекулы, а λ — длина волны света, так что $a/\lambda \approx 10^{-2} \div 10^{-3}$. Однако в натрийурилатацетате величина кругового дихроизма, т. е. отношение разности коэффициентов поглощения света, поляризованного по кругу вправо и влево, к их сумме, для отдельных линий оказалась близкой к единице, что соответствует сильному поглощению только одной из волн, поляризованных по кругу. Поскольку

*) Теория вращательной способности кристаллов в видимой области спектра и в ультрафиолете изложена в работах^{24, 68, 69}. Эта теория позволяет, в частности, интерпретировать результаты, полученные в работе⁶⁷.

натрийуранилацетат состоит из негиротропных молекул, обнаруженное явление характерно только для кристаллического состояния и является следствием различия структуры экситонных зон, соответствующих правой и левой круговым поляризациям вектора дипольного момента (см. ^{63, 71}). Исследования в этом направлении представляют несомненный интерес.

До настоящего времени отсутствуют экспериментальные исследования эффектов, связанных с новыми волнами в гиротропных кристаллах (см. § 3, а). В этой связи следует заметить, что такие исследования при низких температурах представляли бы большой интерес, поскольку наличие в кристалле трех волн, имеющих частоту и различные показатели преломления, коэффициенты поглощения и поляризацию, должно приводить к появлению своеобразной осциллирующей зависимости удельного вращения от толщины кристалла. Здесь естественно было бы в первую очередь исследовать гиротропные кубические кристаллы или распространение волн вдоль оптической оси в кристаллах более низкой симметрии (в этих случаях нормальные волны поляризованы по кругу).

Негиротропные кристаллы. Экспериментальные исследования оптических эффектов, связанных с пространственной дисперсией тензора диэлектрической проницаемости, были выполнены на неорганических кристаллах Cu_2O ^{37, 46-48} и CdS ⁵⁰⁻⁵², а также на органических кристаллах (антрацен, стильбен и др.) ⁷²⁻⁷⁴. Ранее мы уже упоминали (см. введение и § 3, в, г) об исследованиях оптической анизотропии в кубическом кристалле Cu_2O в окрестности квадрупольной линии поглощения, а также об исследованиях влияния внешних воздействий на оптические свойства Cu_2O и CdS .

В работе ⁷⁴ был предложен способ экспериментального доказательства существования добавочных (новых или аномальных) световых волн. Метод сводится к измерению интенсивности монохроматического света, прошедшего сквозь плоскопараллельную пластинку кристалла, в зависимости от толщины пластинки. Признаком существования в кристалле двух волн явилось бы наблюдение их интерференции по выходе из кристалла, которая должна привести к осцилляции интенсивности в зависимости от толщины. При этом предполагается, что осцилляции, связанные с отражением и трехкратным прохождением одной из волн, или несущественны, или могут быть соответствующим образом учтены.

Экспериментальные данные, полученные в ⁷⁴, показывают, что поглощение света в пластинках антрацена в области полосы собственного поглощения с максимумом при $\omega_j = 25\,200\text{ см}^{-1}$ при $T = 20^\circ\text{ К}$ действительно осциллирует с изменением толщины. При этом для $\ln I/I_0$ (I — интенсивность прошедшего, а I_0 — падающего света) в области толщин $0,05\text{—}0,3\text{ м}$ получается осциллирующая зависимость с расстоянием (разностью толщин пластинок) между абсциссами максимумов $\Delta d \cong 0,06\text{ м}$. Наиболее отчетливо осцилляции наблюдались при частоте света, равной $\omega = 25\,108\text{ см}^{-1}$. Авторы работы ⁷⁴ предполагают, что факт осцилляций свидетельствует о наличии двух одинаково поляризованных волн с разностью коэффициентов преломления, равной 6,9.

Следует, однако, отметить, что такая интерпретация осцилляций противоречит приведенным в § 3, в результатам расчета кривых поглощения и дисперсии. Действительно, согласно данным работы ⁷², а также ³³, в антрацене рассматриваемому переходу соответствует значение $A \approx 0,1$ (см. (3,12)); такое значение A при $\xi = \frac{\omega - \omega_j}{\omega_j} \approx 4 \cdot 10^{-3}$ дает $n^2 = -\frac{A}{\xi} = 25$ в соответствии с ⁷², что при $\delta = 10^{-3}$, $\xi = -4 \cdot 10^{-3}$ (рис. 5, г) для аномальной волны дает $n_+ \approx 35$, $n_- \approx 9$. Следовательно, аномальная волна даже при $d \approx 0,1\text{ м}$ не может практически «добраться» до другой поверхности

пленки, ибо при $\lambda_0 = 0,4 \text{ м}$ множитель $\exp(-2\pi kd/\lambda_0) \approx 10^{-6} \ll 1$. Проведенные оценки соответствуют $|\beta'| = 10^{-5}$. В действительности же величина $|\beta'|$, по-видимому (см. § 3,б), значительно меньше этого значения, так что роль поглощения повышается еще больше.

Происхождение обнаруженных в ⁷⁴ осцилляций неясно. Возможно, что они объясняются интерференцией луча, однократно прошедшего через пластинку с лучом, прошедшим ее три раза. Другая возможность, по-видимому, — непроконтролированное в ⁷⁴ влияние интерференции лучей, отраженных от передней и задней сторон пленки. Если считать, что имеет место интерференция одно- и трехкратно прошедших лучей и пренебречь поглощением, то антрацену пришлось бы приписать коэффициент преломления $n = \lambda_0/2\Delta d \approx 3,45$ (см. ⁷⁴ ⁷⁵ и ниже). Это, противоречит значению $n \gtrsim 5$, полученному в ⁷², но расхождение еще не показательно, поскольку соотношение $n = \lambda_0/2\Delta d$ при наличии заметного поглощения несправедливо.

Аналогичные эксперименты были проведены в ⁷⁶ на кристалле закиси меди (см. в этой связи также теоретическую работу ⁷⁷). Отличие этих экспериментов от проведенных в ⁷⁴ состоит в том, что на закиси меди осцилляции наблюдались в области квадрупольного экситонного поглощения для квадрупольной линии $\lambda_0 = 6125 \text{ Å}$ при $T = 77^\circ \text{ K}$; эту линию относят к «желтой» экситонной серии Cu_2O , приписывая ей $n = 1$. Измерения велись при $T = 93^\circ \text{ K}$, причем расстояние между абсциссами максимумов осцилляций оказалось равным примерно $0,2 \text{ мм}$, что на три порядка больше периода осцилляций, который имел бы место, если бы осуществлялась интерференция многократно отраженных волн ($\Delta d = \lambda_0/2n \approx 10^{-4} \text{ мм}$). Если же допустить, что наблюдаемые в этом случае осцилляции вызваны проявлением аномальной волны, следует предположить, что расстояние между максимумами*) $\Delta d = \lambda_0/2(n_1 - n_2)$, где n_1 и n_2 — коэффициенты преломления обычной и аномальной волн. Поэтому при $\Delta d \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ см}$ и $\lambda_0 \approx 6 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ получаем, что $n_1 - n_2 \approx 10^{-3}$.

В окрестности изолированного квадрупольного резонанса, согласно (2,14), без учета поглощения, коэффициент преломления удовлетворяет уравнению

$$\hat{n}^2 = \epsilon_0(\omega) + \frac{v_1 \hat{n}^2}{\xi - \mu_1 \hat{n}^2}, \quad (3,82)$$

где $v_1 = v \frac{\omega^2}{c^2}$, $\mu_1 = \mu \frac{\omega^2}{c^2}$, $\xi = \frac{\omega - \omega_j}{\omega_j}$, причем $v_1 \sim \mu_1 \sim (a/\lambda_0)^2 \sim 10^{-6}$.

Из (3,82) следует, что

$$\hat{n}_{1,2}^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\xi}{\mu_1} + \epsilon_0 - \frac{v_1}{\mu_1} \right) \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{\xi}{\mu_1} + \epsilon_0 - \frac{v_1}{\mu_1} \right)^2 - 4\epsilon_0 \frac{\xi}{\mu_1}}.$$

При $\xi = 0$ имеем: $\hat{n}_1^2 = 0$, $\hat{n}_2^2 = \epsilon_0 - v_1/\mu_1$. Поэтому, если величина ϵ_0 примерно равна отношению v_1/μ_1 , разность $\hat{n}_1 - \hat{n}_2$ может быть очень малой. Поскольку как величина ϵ_0 , так и отношение v_1/μ_1 для различных

*) Речь, очевидно, идет о сложении двух колебаний $A \cos(\omega t - \omega n_1 d/c)$ и $B \cos(\omega t - \omega n_2 d/c)$. Средний по времени квадрат амплитуды результирующего колебания равен $I = \frac{A^2 + B^2}{2} + AB \cos \frac{2\pi}{\lambda_0} (n_1 - n_2) d$; при изменении толщины пластинки d на величину Δd значение I изменяется так, что для соседних минимумов или максимумов $\Delta d = \lambda_0/2(n_1 - n_2)$. Этот результат мало изменяется, если только поглощение достаточно слабо.

квадрупольных линий, а также в различных кристаллах могут, вообще говоря, независимо принимать различные значения, получающееся в Cu_2O малое значение $n_1 - n_2 \approx 10^{-3}$, вероятно, не является характерным. В этом смысле изучение аналогичных эффектов в окрестности других квадрупольных линий представляет большой интерес. В выражении (3,82) v_1 есть на самом деле некоторая комбинация компонент тензора четвертого ранга (см. 2,14) — (2,15) и (2,33а)). Поэтому, очевидно, $v_1 \neq 0$ лишь для волн, которые испытывают квадрупольное поглощение. Так, например, для волны, распространяющейся вдоль диагонали грани, новая волна в окрестности экситонного перехода, соответствующего представлению F_2 , может появиться, только если вектор E перпендикулярен к плоскости грани куба (см. (3,49) и (3,50); это и имеет место в Cu_2O ⁷⁶).

Заметим, что в гиротропных кристаллах в области квадрупольного поглощения, когда волновой вектор света направлен вдоль оптической оси, вообще говоря,

$$\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \epsilon_{0ij}(\omega) + \alpha_{ijklm}(\omega) k_l k_m [\omega^2 - \omega_l^2(0) - g_l k_l + g_{nn'} k_n k_{n'}]^{-1} + \\ + \alpha_{ijklm}(\omega) k_l k_m [\omega^2 - \omega_l^2(0) + g_l k_l + g_{nn'} k_n k_{n'}]^{-1}.$$

Отсюда следует, что уравнению типа (3,82) в определенной области частот могут соответствовать не два, а три решения. Поэтому изучение дисперсии волн в области квадрупольных линий поглощения в гиротропных кристаллах также может оказаться весьма перспективным.

В заключение отметим, что попытка обнаружить осцилляции в интенсивности прошедшего света была предпринята и в работе ⁷⁸. Однако никаких явлений, которые нельзя было бы объяснить на основе законов обычной кристаллооптики, не было обнаружено.

Для того чтобы выявить роль пространственной дисперсии в некоторых условиях, можно использовать дисперсионные соотношения. Так, для оптически изотропной среды при отсутствии пространственной дисперсии и внешнего магнитного поля дисперсионные соотношения (1,12) имеют вид

$$\epsilon'_0(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon''(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}, \quad \epsilon''_0(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon'_0(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (1,12a)$$

С другой стороны, в обсуждаемых условиях $\epsilon_0 = \epsilon'_0 + i\epsilon''_0 = (n + i\kappa)^2$. Поэтому, подставляя в (1,12a) получаемые на опыте значения $\epsilon'_0 = n^2 - \kappa^2$ и $\epsilon''_0 = 2n\kappa$, мы можем убедиться в справедливости или нарушении этих связей между ϵ'_0 , ϵ''_0 и n и κ (при наличии пространственной дисперсии формулы $\epsilon'_0(\omega) = n^2 - \kappa^2$ и $\epsilon''_0(\omega) = 2n\kappa$, конечно, уже не справедливы; см., например, формулу (1,29) для поперечных волн в изотропной среде). Попытка выявить роль пространственной дисперсии указанным способом была предпринята в ⁷³. Для ряда кристаллов при низких температурах было обнаружено нарушение дисперсионных соотношений типа (1,12a), не учитывающих пространственную дисперсию, причем с повышением температуры эти нарушения постепенно исчезали. Представляется очевидным, что эти исследования следовало бы продолжить.

Отметим также возможность обнаружения аномальных волн путем их возбуждения заряженными частицами ^{5, 79}, а также указанную в ⁸⁰ возможность исследования закона дисперсии световых волн (экситонов) в кристаллах посредством изучения угловой зависимости неупруго рассеянного кристаллом рентгеновского излучения, сопровождающегося возбуждением экситонов. При этом речь в первую очередь идет об экс-

тонах, связанных с возбуждением преимущественно электронов. Что же касается экситонов, с которыми связаны в основном колебания решетки, то они могут исследоваться также по рассеянию нейтронов и некоторыми другими методами.

§ 4. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕНЗОРА $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ КВАНТОМЕХАНИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

а) К в а н т о м е х а н и ч е с к о е выражение для $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$. Вычисление тензора $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ для кристалла или какой-либо его модели является задачей микротeorии. Для ионных кристаллов такая теория в инфракрасной части спектра была развита уже давно (ее подробное изложение имеется в книге ¹²; см. также ¹⁷). При этом был выяснен также ряд важных методических моментов, имеющих отношение к кристаллам любой природы. В частности, на примере ионных кристаллов был рассмотрен вопрос о зависимости частот нормальных колебаний (волн) от направления волнового вектора $\mathbf{k}$ при $k \rightarrow 0$. Было показано, например, что при полном учете кулоновского взаимодействия, но при пренебрежении запаздыванием, частоты нормальных колебаний могут быть неаналитическими функциями $\mathbf{k}$ (при $k \rightarrow 0$). В этой связи нужно отметить, что в плане общего исследования подобных проблем рассмотрение гайтлер-лондоновской модели кристалла ^{53, 54} не вносит ничего нового. Достаточно сказать, что при расчете энергии экситонов в такой модели возникают (см., например, ⁴³) суммы диполь-дипольных, диполь-квадрупольных и других членов, зависимость которых от $\mathbf{k}$ уже была рассмотрена (см. ¹², § 30, а также ^{55, 56}). Мы уже не говорим о том, что ряд моментов вообще не нуждается в микроскопическом анализе, поскольку соответствующие выводы непосредственно следуют из уравнений поля и факта существования тензора $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$. В качестве примера можно указать на соотношение (1,35) или (1,39), из которого очевидно зависимость частоты «фиктивных» продольных волн ω'_l от направления $\mathbf{k}$ при $k \rightarrow 0$. На всех этих моментах мы, по существу, уже останавливались во введении к статье.

Перейдем поэтому непосредственно к получению квантовомеханическим способом общего выражения для $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$. Соответствующая процедура хорошо известна и состоит в нахождении плотности тока, индуцированного внешним классическим электромагнитным полем. Удобно при этом выбрать калибровку потенциалов, в которой скалярный потенциал возмущающего поля равен нулю, и, таким образом, $\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \delta \mathbf{A}}{\partial t}$, где $\delta \mathbf{A}$ —

векторный потенциал поля, индуцированного в среде внешними источниками. Векторный потенциал полного поля $\mathbf{E} + \mathbf{E}_\mu$ обозначим через $\mathbf{A}_\mu + \delta \mathbf{A}$ ($\mathbf{E}_\mu$ — микрополе, существующее в среде и при $E = 0$). Обозначим, далее, через $\Psi_{n0}(\mathbf{r}, t)$ волновые функции среды при отсутствии или при неучете поля $\mathbf{E}$, а через $\Psi_n = \Psi_{n0} + \delta \Psi_n$ — соответствующие функции при наличии поля $\mathbf{E}$. Оператор взаимодействия зарядов с внешним полем в линейном приближении равен

$$U = - \sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}}{2m_{\alpha}c} \{ \hat{\mathbf{P}}^{\alpha} \delta \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha}, t) + \delta \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha}, t) \hat{\mathbf{P}}^{\alpha} \},$$

где $\mathbf{r}_{\alpha}$ — радиус-вектор α -й частицы с зарядом e_{α} и массой m_{α} , $\sum_{\alpha}$ означает суммирование по всем частицам кристалла и

$$\hat{\mathbf{P}}^{\alpha} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{\alpha}} - \frac{e_{\alpha}}{c} \mathbf{A}_{\mu}(\mathbf{r}_{\alpha}, t).$$

Полагая (см. (1,40))

$$\delta A = -\frac{ic}{2\omega} [E_0 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r}-\omega t)} - \mathbf{E}_0^* e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{r}-\omega t)}],$$

находим, что

$$U = \hat{F} e^{-i\omega t} + \hat{G} e^{i\omega t},$$

где

$$\begin{aligned} \hat{F}(\mathbf{k}) &= \hat{G}^*(\mathbf{k}) = -\frac{ic}{2\omega} \hat{M}(\mathbf{k}) \mathbf{E}_0, \\ \hat{M}(\mathbf{k}) &\equiv -\sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}}{2m_{\alpha}c} \{ \hat{P}^{\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\alpha}} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\alpha}} \hat{P}^{\alpha} \}. \end{aligned} \quad (4,1)$$

Поэтому, используя теорию возмущений, в первом приближении получаем (см. 45)

$$\Psi_n = \Psi_{n0} - \sum_{m \neq n} \left\{ \frac{F_{mn} e^{-i\omega t}}{\hbar(\omega_{mn} - \omega)} + \frac{F_{nm}^* e^{i\omega t}}{\hbar(\omega_{mn} + \omega)} \right\} \Psi_{m0} = \Psi_{n0} + \delta \Psi_n,$$

где

$$F_{mn} = \int \Psi_{m0}^* \hat{F} \Psi_{n0} d\tau, \quad \hbar\omega_{mn} \equiv W_m - W_n \equiv \hbar(\omega_m - \omega_n),$$

(W_m — собственное значение энергии, отвечающее функции Ψ_{m0}).

Среднее значение плотности тока в состоянии Ψ_n равно

$$\begin{aligned} \mathbf{j}^{(n)}(\mathbf{r}, t) &= \langle \Psi_n^* | \sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}}{2m_{\alpha}} \left\{ \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{\alpha}} - \frac{e_{\alpha}}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha}, t) \right] \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}) + \right. \\ &\quad \left. + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}) \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{\alpha}} - \frac{e_{\alpha}}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha}, t) \right] \right\} | \Psi_n \rangle, \end{aligned}$$

где

$$\langle \Psi_n^* | \hat{O} | \Psi_n \rangle = \int \Psi_n^* \hat{O} \Psi_n d\tau, \quad d\tau = d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N.$$

В линейном приближении среднее значение плотности индуцированного полем $\mathbf{E}$ тока $\delta \mathbf{j}^{(n)}$ имеет вид

$$\begin{aligned} \delta \mathbf{j}^{(n)} &= \langle \delta \Psi_n^* | \sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}}{2m_{\alpha}} \{ \hat{P}^{\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}) \hat{P}^{\alpha} \} | \Psi_{n0} \rangle + \\ &\quad + \langle \Psi_{n0}^* | \sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}}{2m_{\alpha}} \{ \hat{P}^{\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}) \hat{P}^{\alpha} \} | \delta \Psi_n \rangle - \\ &\quad - \langle \Psi_{n0}^* | \sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}^2}{m_{\alpha}c} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}) \delta \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha}, t) | \Psi_{n0} \rangle. \end{aligned} \quad (4,2)$$

Прежде чем переходить к фурье-компонентам плотности тока, укажем правила отбора для величины F_{mn} .

Поскольку волновые функции Ψ_{m0} имеют симметрию неприводимых представлений пространственной группы кристалла, действие на волновую функцию Ψ_{m0} оператора $\hat{T}_{\mathbf{a}}$ трансляции всех координат электронов на целочисленный вектор решетки $\mathbf{a}$ приводит к следующему результату:

$$\hat{T}_{\mathbf{a}} \Psi_{m0} = e^{-i\mathbf{q}_m \mathbf{a}} \Psi_{m0},$$

где вектор $\mathbf{q}_m$ определяет соответствующее неприводимое представление подгруппы трансляций (см., например, ⁴²).

Согласно (4,1)

$$\hat{T}_a \hat{M}(\mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}} \hat{M}(\mathbf{k}), \quad (4,3)$$

в силу чего приходим к выводу, что матричные элементы $M_{mn}(\mathbf{k})$ и, следовательно, $F_{mn}(\mathbf{k})$ отличны от нуля, только если $\mathbf{q}_m = \mathbf{q}_n - \mathbf{k} + 2\pi\mathbf{b}$; матричные элементы $M_{nm}(\mathbf{k})$ и $F_{nm}(\mathbf{k})$ отличны от нуля, если $\mathbf{q}_m = \mathbf{q}_n + \mathbf{k} + 2\pi\mathbf{b}$, где $\mathbf{b}$ — произвольный целочисленный вектор обратной решетки.

Учитывая сказанное и используя выражение $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}'(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha)}$, где

V — объем кристалла, из (4,2) находим, что

$$j_i^{(n)}(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{\mathbf{b}} \sigma_{ij}^{(n), \mathbf{b}}(\omega, \mathbf{k}) E_j(\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{b}, \omega). \quad (4,4)$$

При получении соотношения (4,4) существенными, разумеется, оказываются указанные правила отбора для матричных элементов оператора $\hat{M}(\mathbf{k}')$, в силу которых, например,

$$\langle \Psi_{n0}^* | \sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}}{2m_{\alpha}} \{ \hat{\mathbf{p}}^{\alpha} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\alpha}} + e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}_{\alpha}} \hat{\mathbf{p}}^{\alpha} \} | \delta \Psi_n \rangle \neq 0,$$

если только

$$\mathbf{k}' = \pm \mathbf{k} + 2\pi\mathbf{b}.$$

В результате находим, что тензор*)

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}^{(n), \mathbf{b}}(\omega, \mathbf{k}) = & \frac{i\delta_{ij}}{V\omega} \sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}^2}{m_{\alpha}} \delta_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} + \frac{i}{V\hbar\omega} \sum_{m \neq n} \frac{e_{\alpha} e_{\beta}}{4m_{\alpha} m_{\beta}} \times \\ & \times \left\{ \frac{(P_i^{\alpha} e^{-i\tilde{\mathbf{k}}\mathbf{r}_{\alpha}} + e^{-i\tilde{\mathbf{k}}\mathbf{r}_{\alpha}} P_i^{\alpha})_{nm}}{\omega - \omega_m + \omega_n} (P_j^{\beta} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\beta}} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\beta}} P_j^{\beta})_{mn} - \right. \\ & \left. - \frac{(P_i^{\alpha} e^{-i\tilde{\mathbf{k}}\mathbf{r}_{\alpha}} + e^{-i\tilde{\mathbf{k}}\mathbf{r}_{\alpha}} P_i^{\alpha})_{mn} (P_j^{\beta} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\beta}} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\beta}} P_j^{\beta})_{nm}}{\omega + \omega_m - \omega_n} \right\}, \quad (4,4a) \end{aligned}$$

где $\tilde{\mathbf{k}} = \mathbf{k} + 2\pi\mathbf{b}$, $\delta_q = 1$, $\mathbf{q} = 0$; $\delta_q = 0$, $\mathbf{q} \neq 0$. Зная тензор проводимости, можно найти и тензор диэлектрической проницаемости, если воспользоваться соотношением

$$\epsilon_{ij}^{(n)}(\omega, \mathbf{k}) = \delta_{ij} + i \frac{4\pi}{\omega} \sigma_{ij}^{(n)}(\omega, \mathbf{k}). \quad (4,4b)$$

Таким образом, соотношение (4,4) эквивалентно связи типа (2,4). По определению тензора ϵ_{ij} он связывает вектор $\mathbf{D}'$ с макроскопическим электрическим полем $\mathbf{E}$, фигурирующим в уравнениях Максвелла (1,1). Поэтому, используя выражения (4,4) и (4,4b), мы должны под $\mathbf{E}$ понимать макроскопическое поле. В этом случае, следовательно, при вычислении частот и волновых функций механических экситонов нужно учитывать также ту часть взаимодействия, которая связана с отличием поля $\mathbf{E}$ от так называемого действующего $\mathbf{E}_g$ (в простейшем случае точечных диполей, расположенных в узлах кубической решетки, как известно,

*) Из этого соотношения непосредственно следует, что компоненты тензора $\sigma_{ij}^{(n), \mathbf{b}}$ с ростом $|\mathbf{b}|$ убывают как фурье-компоненты плавной функции.

$E_g = E + \frac{4\pi}{3} P$). Если же под E в выражениях (4,1) и (4,4) понимать действующее поле E_g , то получим соотношение, связывающее D' с E_g . При этом частоты и волновые функции механических экситонов нужно вычислять иначе, чем в предыдущем случае (т. е. без учета поляризационной поправки типа $\frac{4\pi}{3} P$). Нужно подчеркнуть, что, вычисляя характеристики механических экситонов с учетом поляризационной поправки, мы тем самым в известном отношении принимаем во внимание и некоторую часть длинноволнового поля*). Это обстоятельство, однако, не приводит к неаналитической зависимости частот механических экситонов от k .

Выше частоты механических экситонов ω_m считаются вещественными и предполагается, что знаменатели в (4,4а) не обращаются в нуль. Другими словами, поглощение здесь не рассматривается (см. § 4,в). В силу сказанного в § 2,а в соотношении (4,4) будем учитывать только слагаемое с $b = 0$. Кроме того, поскольку мы здесь не интересуемся инфракрасной областью спектра, не будем принимать во внимание вклад в тензор σ_{ij} , обусловленный прямым взаимодействием ионов с полем электромагнитной волны (это означает, что в выражении (4,4а) масса m_α для ионов полагается равной бесконечности). При сделанных предположениях тензор $\epsilon_{ij}^{(n)}(\omega, k)$ для основного состояния ($n = 0$) непроводящего кристалла принимает следующий вид:

$$\epsilon_{ij}(\omega, k) = \delta_{ij} \left(1 - \frac{4\pi e^2 N_0}{m\omega^2} \right) - \frac{4\pi e^2}{\hbar\omega^2 V} \sum \times \left\{ \frac{M_{0m}^i(-k) M_{m0}^j(k)}{\omega - \omega_m} - \frac{M_{m0}^i(-k) M_{0m}^j(k)}{\omega + \omega_m} \right\}, \quad (4,5)$$

где N_0 — полная концентрация электронов. Отметим, что полюс второго порядка при $\omega = 0$ в выражении для $\epsilon_{ij}(\omega, k)$ является кажущимся, поскольку путем использования правила сумм он может быть исключен (см. ⁵⁹). Так как нас здесь область малых ω не интересует, мы исключать полюс при $\omega = 0$ не будем.

В основном состоянии диэлектрика квазиимпульс равен нулю, поскольку волновая функция этого состояния инвариантна относительно всех операций симметрии кристалла. С другой стороны, заметим, что нас здесь будет интересовать вклад в тензор диэлектрической проницаемости кристалла, обусловленный наличием только экситонных состояний. Эти состояния, как известно (см., например, ^{57, 58}), характеризуются единственным непрерывным квантовым числом — квазиимпульсом q , а также, вообще говоря, набором дискретных квантовых чисел s . Поэтому

$$\Psi_{m0}(r_1, r_2, \dots) \equiv \Psi_{qs}(r_1, r_2, \dots),$$

причем (см. также (3))

$$\hat{T}_a \Psi_{qs} = e^{-iqa} \Psi_{qs}. \quad (4,6)$$

Если вектор q выбирать внутри основной ячейки обратной решетки, то при малых $|k|$ легко убедиться в том, что

$$\begin{aligned} M_{m0}^i(k) &\equiv M_{qs;0}^i(k) = M_{-ks,0}^i(k) \delta_{q+k}, \\ M_{0m}^i(k) &\equiv M_{0;qs}^i(k) = M_{0;ks}^i(k) \delta_{k-q}. \end{aligned} \quad (4,7)$$

*) В этом смысле различие между реальным и механическим экситоном состоит именно в учете или неучете в уравнениях движения макроскопического поля E (см. также ¹², § 30).

Используя (4,7), на основании (4,5) находим, что

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \delta_{ij} \left(1 - \frac{4\pi e^2 N_0}{m\omega^2} \right) - \frac{4\pi c^2}{Vh\omega^2} \times \\ \times \sum_s \left\{ \frac{M_{0; -ks}^i(-\mathbf{k}) M_{-ks; 0}^j(\mathbf{k})}{\omega - \omega_s(-\mathbf{k})} - \frac{M_{ks; 0}^i(-\mathbf{k}) M_{0, ks}^j(\mathbf{k})}{\omega + \omega_s(\mathbf{k})} \right\}. \quad (4,8)$$

В окрестности изолированной s -й линии поглощения изменение тензора $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ в зависимости от частоты ω в основном определяется одним из резонансных слагаемых в дисперсионной формуле (4,8). В этом случае приближенно

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon_{ij}^{(0)}(\omega) - \frac{4\pi c^2}{Vh\omega^2} \left\{ \frac{M_{0; -ks}^i(-\mathbf{k}) M_{-ks; 0}^j(\mathbf{k})}{\omega - \omega_s(-\mathbf{k})} - \frac{M_{ks; 0}^i(-\mathbf{k}) M_{0, ks}^j(\mathbf{k})}{\omega + \omega_s(\mathbf{k})} \right\}, \quad (4,8a)$$

где $\varepsilon_{ij}^{(0)}(\omega)$ — плавная функция ω в рассматриваемом интервале частот. Для тех экситонных состояний $(\mathbf{q}, s)$, волновые функции которых при $\mathbf{q} = 0$ преобразуются так же, как компоненты полярного вектора, матричные элементы $M_{0s; 0}^i(0)$, $i = 1, 2, 3$ (по крайней мере некоторые из них) отличны от нуля. Ясно, что только эти экситонные состояния (мы их ранее называли дипольными экситонными состояниями) дают вклад в тензор диэлектрической проницаемости без учета пространственной дисперсии. Поскольку при этом

$$M_{0s; 0}^i(0) = i \frac{\omega_s(0)}{c} \sqrt{N} D_{s0; 0}^i,$$

где $D_{s0; 0}^i$ — матричный элемент оператора дипольного момента элементарной ячейки кристалла, а N — число элементарных ячеек в основном объеме кристалла,

$$\varepsilon_{ij}(\omega, 0) = \left(1 - \frac{4\pi e^2 N_0}{m\omega^2} \right) \delta_{ij} - \frac{8\pi}{\Omega h \omega^2} \sum_s \frac{D_{0; 0s}^i(0) D_{0s; 0}^j(0)}{\omega^2 - \omega_s^2(0)} \omega_s^3(0), \quad (4,8б)$$

где Ω — объем элементарной ячейки кристалла. Соответственно, вместо (4,8a) в рассматриваемом случае имеем

$$\varepsilon_{ij}(\omega, 0) \cong \varepsilon_{ij}^{(0)}(\omega) - \frac{8\pi}{\Omega h} \frac{D_{0; 0s}^i(0) D_{0s; 0}^j(0)}{\omega^2 - \omega_s^2(0)} \omega_s(0). \quad (4,8в)$$

Среди прочих экситонных состояний удобно выделить квадрупольные экситонные состояния, волновые функции которых при $\mathbf{q} = 0$ преобразуются как произведения компонент двух полярных векторов. Подобно тому как это было сделано в работе ³¹, можно показать, что для таких состояний в первом приближении по $\mathbf{k}$

$$M_{ks; 0}^i(\mathbf{k}) = -i \frac{e}{2mc} \sum_{l=1}^3 \langle 0, s | (P_i^\alpha r_l^\alpha + r_l^\alpha P_i^\alpha) | 0 \rangle k_l. \quad (4,9)$$

Отличие формулы (4,9) от аналогичной формулы работы ³⁴ состоит в том что (4,9) получена для волновых функций «механических», а не «кулоновских» экситонов, волновые функции которых, вообще говоря, неаналитичны

ческим образом зависят от квазимпульса, что не было учтено в работе ³⁴. Учитывая обозначение (3,33б), находим, что *)

$$M_{0; -ks}^i(-\mathbf{k}) M_{-ks; 0}^j(\mathbf{k}) = -\frac{e^2}{4m^2c^2} \sum_{l, m=1}^3 \langle 0 | \hat{T}_{il} | 0s \rangle \langle 0s | \hat{T}_{jm} | 0 \rangle k_l k_m \equiv \\ \equiv -\frac{e^2}{8m^2c^2} \sum_{l, m=1}^3 \{ \langle 0 | \hat{T}_{il} | 0s \rangle \langle 0s | \hat{T}_{jm} | 0 \rangle + \langle 0 | \hat{T}_{im} | 0s \rangle \langle 0s | \hat{T}_{jl} | 0 \rangle \} k_l k_m.$$

Если частота $\omega \approx \omega_s(0)$, основной вклад в сумме (4,8) дает s -е слагаемое, пропорциональное $\frac{1}{\omega - \omega_s(0)}$. Так как экситонный терм $\hbar \omega_s(0)$ может быть вырожденным ($s = s_1, s_2, \dots$), приходим к соотношению (3,43), которое мы уже ранее использовали.

В связи с проведенным вычислением $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ сделаем одно замечание, которое, впрочем, относится к самому введению этой величины и поэтому могло быть сделано еще в § 1. Тензор $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$, по определению, устанавливает связь между гармоническими полями $\mathbf{D}$ и $\mathbf{E}$:

$$D_i(\mathbf{r}, t) = D_i(\mathbf{k}, \omega) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} = \epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) E_j(\mathbf{r}, t) = \epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) E_j(\mathbf{k}, \omega) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}. \quad (4,10)$$

Но если рассматриваются волны в среде, то в силу уравнений поля $\omega = \omega(\mathbf{k})$ и, таким образом, кажется невозможным считать ω и $\mathbf{k}$ независимыми переменными. Если же ω и $\mathbf{k}$ связаны между собой, то тензор $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ зависит только от ω и непонятно, в чем же состоит пространственная дисперсия. Ответ на этот вопрос, который довольно часто задают, заключается в следующем. Уравнения (1,17) и (1,18) получаются, только если исходить из уравнений (1,4) или (1,14) для свободного поля, справедливых при отсутствии сторонних плотностей тока и заряда j_0 и ρ_0 . При наличии же сторонних тока и заряда поле $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ определяется значениями $j_0(\mathbf{r}, t)$ и $\rho_0(\mathbf{r}, t)$. В частности, j_0 и ρ_0 можно подобрать так, что поле имеет вид $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}$ с какими-то ω и $\mathbf{k}$, которые никак между собой не связаны (в качестве простого примера укажем на очевидную возможность создать статическое электрическое поле с любым $\mathbf{k}$ с помощью систем внешних зарядов). Тензор $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ определяет тогда $\mathbf{D}'(\mathbf{k}, \omega)$ через $\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega)$ и является функцией независимых переменных ω и $\mathbf{k}$.

б) Механические экситоны и тензор $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ в молекулярных кристаллах и в случае классической модели осцилляторов. Для вычисления тензора $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ нужно, очевидно, знать волновые функции Ψ_{m0} и собственные значения энергии W_m для механических экситонов. При этом в соответствии со сказанным во введении и в § 4,а возбужденные состояния, называемые механическими экситонами, отвечают решению задачи при неучете действия макроскопического (длинноволнового) поля.

Изложим здесь теорию механических экситонов в случае молекулярных кристаллов в приближении закрепленных молекул.

Заметим, что приближение Гайтлера—Лондона может быть использовано для этой цели только при достаточно слабом взаимодействии между молекулами. В действительности же встречается целый ряд молекулярных кристаллов, где силы осцилляторов велики, а взаимодействие между мо-

*) Отметим, что в работе ¹⁰, гл. 5, разложение тензора $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ в ряд по степеням $\mathbf{k}$ произведено неточно, ибо при этом не была учтена зависимость от квазимпульса волновых функций возбужденных состояний кристалла.

лекулами в ряде спектральных областей не может считаться слабым (хотя это взаимодействие и не приводит к нарушению нейтральности отдельных молекул, оно вызывает интенсивное смешивание электронных конфигураций). Соответствующая теория, не использующая приближение Гайтлера—Лондона, была развита в работе ⁶². Здесь мы, однако, ради простоты, воспользуемся методом Гайтлера—Лондона, так как уточнение полученных ниже результатов может быть достигнуто подобно тому, как это было сделано в работе ⁶².

Предположим, что в элементарной ячейке кристалла содержится σ молекул. Гамильтониан полной кулоновской задачи

$$\hat{H} = \sum_{n\alpha} \hat{H}_{n\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{n\alpha \neq m\beta} V_{n\alpha, m\beta}, \quad (4,11)$$

где n, m — целочисленные узлы кристаллической решетки; $\alpha, \beta = 1, 2, \dots, \sigma$; $\hat{H}_{n\alpha}$ — гамильтониан молекулы (n, α) , $\hat{V}_{n\alpha, m\beta}$ — оператор кулоновского взаимодействия между молекулами $n\alpha$ и $m\beta$. При построении волновых функций основного и возбужденных состояний кристалла не будем учитывать межмолекулярный обмен электронами, поскольку в области низших возбужденных состояний такой обмен не играет сколько-нибудь существенной роли. Введем нормированные антисимметризованные по всем координатам электронов функции $\Phi_{n\alpha}^+$:

$$\hat{H}_{n\alpha} \Phi_{n\alpha}^+ = E_f^0 \Phi_{n\alpha}^+ \quad (4,12)$$

(здесь $f=0$ соответствует основному состоянию молекулы; в том случае, когда молекулярный терм вырожден, индекс f следует считать сложным: $f \rightarrow (f, r)$, $r = 1, 2, \dots, t$, где t — кратность вырождения).

В приближении Гайтлера—Лондона волновая функция основного состояния кристалла

$$\Phi_0 = \prod_{n\alpha} \Phi_{n\alpha}^0, \quad (4,13)$$

а для возбужденного состояния

$$\Phi^f = \sum_{n\alpha, r} a_{n\alpha}^{fr} \chi_{n\alpha}^{fr}, \quad (4,14)$$

где

$$\chi_{n\alpha}^{fr} = \Phi_{n\alpha}^{fr} \prod_{m\beta \neq n\alpha} \Phi_{m\beta}^0. \quad (4,15)$$

Энергия основного состояния $E_0 = \langle \Phi_0, \hat{H} \Phi_0 \rangle$. Минимизируя $H = (\Phi^f, \hat{H} \Phi^f)$ по совокупности $\{a_{n\alpha}^{fr}\}$ при дополнительном условии

$$\sum_{n\alpha r} |a_{n\alpha}^{fr}|^2 = 1,$$

находим, что величины $a_{n\alpha}^{fr}$ удовлетворяют системе уравнений

$$\sum_{m\beta \neq n\alpha} M_{m\beta, n\alpha}^{fr, rr'} a_{m\beta}^{fr'} - \varepsilon^f a_{n\alpha}^{fr} = 0, \quad \varepsilon^f = E - E_0 - \Delta_f, \quad (4,16)$$

где $\Delta_f \equiv E_f^0 - E_0^0$ — энергия возбуждения изолированной молекулы,

$$M_{m\beta, n\alpha}^{fr, rr'} = \int \Phi_{n\alpha}^{*fr} \Phi_{m\beta}^{*0} \hat{V}_{n\alpha, m\beta} \Phi_{n\alpha}^0 \Phi_{m\beta}^{fr'} d\tau. \quad (4,17)$$

Из соображений трансляционной симметрии ясно, что

$$a_{n\alpha}^{fr} = \frac{1}{\sqrt{N}} a_{\alpha}^{fr}(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}r_{n\alpha}}, \quad (4,18)$$

где N — полное число ячеек в основном объеме. Поэтому вместо (4,16) получаем

$$\sum'_{\beta \neq \alpha} \Gamma_{\beta\alpha}^{frr'}(\mathbf{k}) a_{\beta}^{fr'}(\mathbf{k}) - \varepsilon^f a_{\beta}^{fr}(\mathbf{k}) = 0, \quad (4,19)$$

где штрих у знака суммы означает, что слагаемое $\mathbf{n} = \mathbf{m}$, $\alpha = \beta$ опущено,

$$\Gamma_{\beta\alpha}^{frr'}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{m}}' M_{\mathbf{m}\beta, \mathbf{n}\alpha}^{frr'} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{\mathbf{m}\beta} - \mathbf{r}_{\mathbf{n}\alpha})}. \quad (4,20)$$

Из (4,19) следует, что значения энергии возбуждения в полной кулоновской задаче являются собственными значениями эрмитовской матрицы $\hat{\Gamma}_{ij}(\mathbf{k})$, а числа $a_{\alpha}^r(\mathbf{k})$, $\alpha = 1, 2, \dots, \sigma$, $r = 1, 2, 3, \dots, t$ — соответствующими компонентами собственных векторов.

Для того чтобы перейти к задаче о механическом экситоне, выделим из матрицы взаимодействия $\hat{\Gamma}(\mathbf{k})$ взаимодействие, обусловленное длинноволновым макроскопическим полем (нас, по существу, интересует только область малых значений $|\mathbf{k}|$; именно для этих значений волнового вектора используется процедура Эвальда и приводит к выделению длинноволнового поля).

С этой целью представим оператор взаимодействия между молекулами $(\mathbf{n}\alpha)$ и $(\mathbf{m}\beta)$ в виде суммы

$$\hat{V}_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} = \hat{V}_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}^{\text{I}} + V_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}^{\text{II}}, \quad (4,21)$$

где индексом I отмечен оператор диполь-дипольного взаимодействия между молекулами, а индексом II отмечена сумма операторов взаимодействия более высокой мультипольности. Аналогично в силу (4,17) и (4,20)

$$M_{\mathbf{m}\beta, \mathbf{n}\alpha}^{frr'} = M_{\mathbf{m}\beta, \mathbf{n}\alpha}^{\text{I}frr'} + M_{\mathbf{m}\beta, \mathbf{n}\alpha}^{\text{II}frr'}, \quad (4,22)$$

$$\Gamma_{\beta\alpha}^{frr'}(\mathbf{k}) = \Gamma_{\beta\alpha}^{\text{I}frr'}(\mathbf{k}) + \Gamma_{\beta\alpha}^{\text{II}frr'}(\mathbf{k}). \quad (4,23)$$

Оператор диполь-дипольного взаимодействия

$$\hat{V}_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}^{\text{I}} = \frac{1}{|\mathbf{r}_{\mathbf{n}\alpha} - \mathbf{r}_{\mathbf{m}\beta}|^3} \left\{ \hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{n}\alpha} \hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{m}\beta} - \frac{1}{|\mathbf{r}_{\mathbf{n}\alpha} - \mathbf{r}_{\mathbf{m}\beta}|^2} (\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{n}\alpha}, \mathbf{r}_{\mathbf{n}\alpha} - \mathbf{r}_{\mathbf{m}\beta}) (\mathbf{P}_{\mathbf{m}\beta}, \mathbf{r}_{\mathbf{n}\alpha} - \mathbf{r}_{\mathbf{m}\beta}) \right\}, \quad (4,24)$$

где $\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{n}\alpha}$ — оператор дипольного момента молекулы $(\mathbf{n}\alpha)$. Поэтому, используя также (4,17), находим, что

$$\Gamma_{\beta, \alpha}^{\text{I}rr'}(\mathbf{k}) = -\mathbf{P}_{\alpha}^{0fr} \mathbf{E}_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}^{r'f0}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\mathbf{n}\alpha}}, \quad (4,25)$$

где

$$\mathbf{P}_{\alpha}^{0fr} = \int \Phi_{\mathbf{n}\alpha}^{*fr} \hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{n}\alpha} \Phi_{\mathbf{n}\alpha}^0 d\tau, \quad (4,26)$$

$$\mathbf{E}_{\mathbf{n}\alpha, \beta}^{r'f0}(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{m}}' \frac{e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{\mathbf{m}\beta} - \mathbf{r}_{\mathbf{n}\alpha})}}{|\mathbf{r}_{\mathbf{n}\alpha} - \mathbf{r}_{\mathbf{m}\beta}|^3} \left\{ \mathbf{P}_{\beta}^{r'f0} - \frac{\mathbf{r}_{\mathbf{n}\alpha} - \mathbf{r}_{\mathbf{m}\beta}}{|\mathbf{r}_{\mathbf{n}\alpha} - \mathbf{r}_{\mathbf{m}\beta}|^2} (\mathbf{P}_{\beta}^{r'f0}, \mathbf{r}_{\mathbf{n}\alpha} - \mathbf{r}_{\mathbf{m}\beta}) \right\}. \quad (4,27)$$

Из вида (4,27) ясно, что $E_{\mathbf{n}\alpha, \beta}^{f0}(\mathbf{k})$ суть электрическое поле в точке $\mathbf{r} = \mathbf{r}_{\mathbf{n}\alpha}$, создаваемое диполями, расположенными в узлах решетки сорта β , причем величина диполей от узла к узлу изменяется по закону

$$\mathbf{P}(\mathbf{m}\beta) = \mathbf{P}_{\beta}^{r'f0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\mathbf{m}\beta}}. \quad (4,28)$$

Поскольку операция выделения макроскопической части поля из полного поля (4,27) подробно изложена в книге ¹², § 30, мы здесь приведем

только окончательный результат:

$$[E_{n\alpha, \beta}^{r'f0}(\mathbf{k})]_j = E_j^{r'f} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_{n\alpha}} + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_{n\alpha}} \sum_{j'} Q_{jj'} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ \alpha \quad \beta \end{smallmatrix} \right) P_{\beta j'}^{r'f0}, \quad (4,29)$$

где $E_j^{r'f}$ — амплитуда макроскопической части поля $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$:

$$E_j^{r'f} = -\frac{4\pi}{\Omega} \frac{k_j}{|\mathbf{k}|} \left(\frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} \sum_{\alpha} P_{\alpha}^{r'f0} \right). \quad (4,30)$$

Коэффициенты $Q_{jj'} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ \alpha \quad \beta \end{smallmatrix} \right)$ при заданном значении волнового вектора $\mathbf{k}$ определяются только структурой ячейки (их вид определяется формулой (30.31) в книге ¹²). Существенным является то, что коэффициенты $Q_{jj'} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ \alpha \quad \beta \end{smallmatrix} \right)$ при $\mathbf{k}=0$ являются аналитическими функциями волнового вектора, так что вся неаналитичность суммы (4,27) сосредоточена в (4,30). Коэффициенты $Q_{jj'} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ \alpha \quad \beta \end{smallmatrix} \right)$ удовлетворяют следующим соотношениям:

$$Q_{jj'} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ \alpha \quad \beta \end{smallmatrix} \right) = Q_{j'j} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ \alpha \beta \end{smallmatrix} \right), \quad (4,31)$$

$$Q_{jj'} \left(\begin{smallmatrix} -\mathbf{k} \\ \alpha \beta \end{smallmatrix} \right) = Q_{jj'}^* \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ \alpha \beta \end{smallmatrix} \right), \quad (4,32)$$

$$Q_{jj'} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ \alpha \quad \beta \end{smallmatrix} \right) = Q_{jj'}^* \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ \beta \quad \alpha \end{smallmatrix} \right). \quad (4,33)$$

Опуская в (4,29) первое слагаемое в правой части равенства, мы видим, что часть матрицы взаимодействия $\Gamma_{\beta\alpha}^I(\mathbf{k})$ в задаче о механическом экситоне имеет следующий вид:

$$\tilde{\Gamma}_{\beta\alpha}^{Irr'}(\mathbf{k}) = - \sum_{jj'} Q_{jj'} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ \alpha \quad \beta \end{smallmatrix} \right) P_{\alpha j}^{0fr} P_{\beta j'}^{r'f0}. \quad (4,34)$$

Таким образом, полная матрица взаимодействия в задаче о механическом экситоне, в отличие от матрицы взаимодействия в задаче, где полностью учтено кулоновское взаимодействие, является аналитической функцией волнового вектора, причем

$$\tilde{\Gamma}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \tilde{\Gamma}_{\alpha\beta}^I(\mathbf{k}) + \Gamma_{\alpha\beta}^{II}(\mathbf{k}). \quad (4,35)$$

Ясно, что в задаче о механическом экситоне соотношение (4,18) также имеет место, однако амплитуды $a_{\alpha}^{rf}(\mathbf{k})$ удовлетворяют, в отличие от (4,19), системе уравнений

$$\sum_{\beta \neq \alpha} \tilde{\Gamma}_{\beta\alpha}^{r'rf}(\mathbf{k}) \tilde{a}_{\beta}^{r'f}(\mathbf{k}) - \tilde{\epsilon}^f \tilde{a}_{\alpha}^{rf}(\mathbf{k}) = 0. \quad (4,36)$$

Для каждого $\mathbf{k}$ оператор $\tilde{\Gamma}^f(\mathbf{k})$ имеет st собственных значений $\tilde{\epsilon}_{\mu}^f$, $\mu = 1, 2, \dots, st$. Соответствующие ортонормированные собственные векторы будем обозначать через $\{\tilde{a}_{\alpha}^{\mu f}\}$. Ясно, что в рассматриваемом приближении дискретное квантовое число $s \equiv (f, \mu)$. В кристаллах, содержащих одну молекулу в элементарной ячейке, f -му невырожденному молекулярному терму соответствует только одна зона экситонов. В этом случае

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}^f &= \tilde{\Gamma}_{11}^f(\mathbf{k}), \\ \tilde{a}_1^f &= 1. \end{aligned} \quad (4,37)$$

В кристаллах более сложных, например содержащих две молекулы в элементарной ячейке, значения $\tilde{\epsilon}'_{\mu}$, $\mu = 1, 2$, определяются как корни уравнения (молекулярный терм предполагается невырожденным)

$$(\tilde{\Gamma}'_{11}(\mathbf{k}) - \tilde{\epsilon}')(\tilde{\Gamma}'_{22}(\mathbf{k}) - \tilde{\epsilon}') - \tilde{\Gamma}'_{12}\tilde{\Gamma}'_{21} = 0. \quad (4,38)$$

Используя соотношения (4,25), (4,29), (4,30), а также учитывая аналитичность коэффициентов $Q_{jj'}\left(\frac{\mathbf{k}}{\alpha\beta}\right)$ при $\mathbf{k} \rightarrow 0$, легко убедиться в том, что $\tilde{\Gamma}'_{11}(0) = \tilde{\Gamma}'_{22}(0)$, тогда как $\Gamma'_{11}(\mathbf{k})|_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \neq \Gamma'_{22}(\mathbf{k})|_{\mathbf{k} \rightarrow 0}$. Именно в силу этого молекулярному терму f соответствуют при $\mathbf{k} = 0$ два состояния механических экситонов, для которых

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}'_1(0) &= \tilde{\Gamma}'_{11}(0) + \tilde{\Gamma}'_{12}(0), & \tilde{a}'_1(0) &= -\tilde{a}'_2(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}, \\ \tilde{\epsilon}'_2(0) &= \tilde{\Gamma}'_{22}(0) - \tilde{\Gamma}'_{12}(0), & \tilde{a}'_2(0) &= \tilde{a}'_1(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (4,39)$$

Знание волновых функций механических экситонов позволяет непосредственно представить все величины, фигурирующие в выражении для тензора диэлектрической проницаемости, через характеристики отдельных молекул. Используя (4,13) и (4,14), а также (4,2), легко показать, что

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{V}} M^i_{0; -\mathbf{k}s}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\alpha} a'^{\mu}_{\alpha}(-\mathbf{k}) \int \Phi^*_{n\alpha} \sum_{\mathbf{v} \in n\alpha} (P^{\mathbf{v}}_i e^{i\mathbf{k}\mathbf{Q}_{\mathbf{v}}} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{Q}_{\mathbf{v}}} P^{\mathbf{v}}_i) \varphi^0_{n\alpha} d\tau, \\ \frac{1}{\sqrt{V}} M^i_{0; -\mathbf{k}s}(-\mathbf{k}) &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\alpha} a'^{\mu}_{\alpha}(-\mathbf{k}) \int \Phi^0_{n\alpha} \sum_{\mathbf{v} \in n\alpha} (P^{\mathbf{v}}_i e^{-i\mathbf{k}\mathbf{Q}_{\mathbf{v}}} + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{Q}_{\mathbf{v}}} P^{\mathbf{v}}_i) \varphi^f_{n\alpha} d\tau, \end{aligned} \quad (4,40)$$

где $\mathbf{v}$ — номер электрона, принадлежащего молекуле $n\alpha$, $\mathbf{Q}_{\mathbf{v}}$ — радиус-вектор этого электрона относительно узла решетки $\mathbf{r}_{n\alpha}$. Что же касается фигурирующих в (4,8) частот $\omega_s(\mathbf{k})$, то, согласно (4,16), эти частоты в приближении Гайтлера—Лондона определяются соотношением

$$\omega_s(\mathbf{k}) \equiv \omega'_s(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} [E_0 + \Delta_f + \tilde{\epsilon}'_s(\mathbf{k})]. \quad (4,41)$$

Рассмотренная выше модель молекулярного кристалла содержит в себе как предельный случай классическую модель кристалла, в узлах которого находятся точечные диполи.

Для того чтобы убедиться в справедливости сделанного замечания, следует учесть, что в кристалле наряду с постоянной решетки a имеется еще целый набор параметров a_i , равных эффективным размерам атомов и молекул в различных состояниях. Значения a_i определяют величину матричных элементов для различных мультипольных (дипольных, квадрупольных и т. д.) переходов. Вместо параметров a и a_i можно поэтому использовать a и значения некоторых эффективных мультипольных моментов (точнее, их матричных элементов), считая эти мультиполи точечными и находящимися в узлах решетки. В окрестности интенсивных дипольных линий можно ограничиться только дипольными моментами, и мы, таким образом, приходим к модели кристалла, состоящего из точечных диполей. При этом единственным видом взаимодействия оказывается диполь-дипольное взаимодействие, так что $\Gamma^{\Pi}(\mathbf{k}) = 0$ и в силу (4,35)

$$\tilde{\Gamma}^f_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \tilde{\Gamma}^I_{\alpha\beta}(\mathbf{k}).$$

Наряду с этим вместо (4,40) имеют место следующие соотношения:

$$\frac{1}{\sqrt{V}} M_{0; -\mathbf{k}; 0}^j(-\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{V}} M_{-\mathbf{k}; 0}^j(\mathbf{k}) = -\frac{i}{V\Omega} \sum_{\alpha r} a_{\alpha}^{rj\mu}(-\mathbf{k}) \omega_{\mu}^f(-\mathbf{k}) P_{\alpha j}^{rf},$$

где $P_{\alpha j}^{rf}$ — j -я компонента амплитуды r -го дипольного момента, расположенного в узле типа α . Предположим, например, что решетка Бравэ кристалла — кубическая и что в элементарной ячейке содержится одна изотропная молекула. У такой молекулы возбужденные состояния, в которые разрешены переходы в дипольном приближении, трижды вырождены. Выберем соответствующие три волновые функции так, чтобы векторы $\mathbf{P}^{rf}$, $r = 1, 2, 3$, были направлены вдоль осей куба. В этом случае, очевидно,

$$\frac{1}{\sqrt{V}} M_{s-\mathbf{k}; 0}^j(\mathbf{k}) = -\frac{1}{\sqrt{V}} M_{0; s-\mathbf{k}}^j(-\mathbf{k}) = \frac{1}{V\Omega} \omega_{\mu}^f(\mathbf{k}) a^{*j\mu}(\mathbf{k}) P_j^{rf}.$$

Но тогда

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} M_{s-\mathbf{k}; 0}^i(\mathbf{k}) M_{0; s-\mathbf{k}}^j(-\mathbf{k}) &= \frac{1}{\Omega} [\omega_{\mu}^f(-\mathbf{k})]^2 a^{i\mu}(-\mathbf{k}) a^{*j\mu}(-\mathbf{k}) P_i^{if} P_j^{jf} = \\ &= \frac{1}{\Omega} [\omega_{\mu}^f(-\mathbf{k})]^2 a^{*i\mu}(-\mathbf{k}) a^{j\mu}(-\mathbf{k}) P_j^2. \end{aligned}$$

Если пренебречь анизотропией эффективной массы механических экситонов, то с точностью до членов $\sim k^2$

$$\omega_1^f(\mathbf{k}) = \omega_2^f(\mathbf{k}) = \omega_3^f(\mathbf{k}) = \omega_f(\mathbf{k}).$$

В этом приближении для рассматриваемой модели тензор диэлектрической проницаемости

$$\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \delta_{ij} \epsilon(\omega, \mathbf{k}) = \left\{ 1 - \frac{4\pi e^2 N_0}{m\omega^2} - \frac{8\pi}{e^2 \hbar \Omega \omega^2} \sum_f \frac{P_f^2 \omega_f^2(k)}{\omega^2 - \omega_f^2(k)} \right\} \delta_{ij}$$

сводится к скаляру*). Подобное выражение для тензора диэлектрической проницаемости, но с $\omega_f = \text{const}$, следует также из работы¹⁵, где была использована аналогичная модель, однако пространственная дисперсия не принималась во внимание. В рассмотренной модели коэффициент преломления для поперечных волн, очевидно, $n = \sqrt{\epsilon\left(\omega, \frac{\omega}{c} n\right)}$. Нормальные волны

в любом направлении являются либо продольными, либо поперечными. Частоты поперечных волн без учета запаздывания, т. е. частоты «волн поляризации» (см. введение и § 1), соответствуют полюсам $\epsilon(\omega, \mathbf{k})$, тогда как на частотах продольных волн величина $\epsilon(\omega, \mathbf{k})$ обращается в нуль.

Как уже указывалось в § 1, в, для вычисления коэффициентов преломления света может быть также использован тензор**) $\epsilon_{\perp, ij}(\omega, \mathbf{k})$, с по-

*) При выводе этой формулы следует учесть, что

$$\sum_{\mu} a^{*if\mu}(\mathbf{k}) a^{j\mu}(\mathbf{k}) = \delta_{ij}.$$

**) Из соотношений (1,58) следует, что детерминант матрицы η_{ij} равен нулю, а следовательно (см. (1,57)), равен нулю также детерминант матрицы $\epsilon_{\perp, ij}^{-1}$. Легко видеть, например, что в системе координат, где ось z направлена вдоль вектора $\mathbf{k}$, у тензора $\epsilon_{\perp, ij}^{-1}$ равны нулю все компоненты, для которых по крайней мере один из индексов i или j соответствует оси z . Поэтому этот тензор может быть рассмотрен как тензор в двумерном пространстве, т. е. как $\epsilon_{\perp, \alpha\beta}^{-1}$, $\alpha, \beta = x, y$. Тензор $\epsilon_{\perp, \alpha\beta}$, введенный в (1,61), является обратным тензору $\epsilon_{\perp, \alpha\beta}^{-1}$ в том же двумерном пространстве: $\epsilon_{\perp, \alpha\beta} \epsilon_{\perp, \alpha'\beta'}^{-1} = \delta_{\alpha\alpha'}$, так что в соотношении (1,61) индексы i, j могут

мощью которого поперечный вектор индукции $\mathbf{D}'$ выражается через поперечную часть напряженности электрического поля $\mathbf{E}_\perp^*$). Тензор $\varepsilon_{\perp,ij}(\omega, \mathbf{k})$ может быть получен на основании (1,66) и выражения для тензора $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$. Однако более просто выражение для этого тензора можно найти, если в качестве системы невозмущенных функций использовать функции полной кулоновской задачи (без учета запаздывания), а в качестве возмущения — поперечную часть электрического поля. В этом случае, в полной аналогии с тензором $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$, тензор $\varepsilon_{\perp,ij}(\omega, \mathbf{k})$ получается сразу в виде разложения по полюсам. Следует при этом иметь в виду, что как в приведенном выводе выражения для $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$, так и при выводе выражения для $\varepsilon_{\perp,ij}$ (см. ²⁵) не принимается во внимание некоторая поперечная часть действующего поля (см. ¹², § 44). Как уже указывалось в § 4, а, разность между действующим и макроскопическим полем должна быть учтена в задаче о механическом экситоне. Метод Эвальда, использованный нами ранее, позволяет выделить только продольную часть этого поля. Что же касается поперечной части действующего поля, то она связана с запаздывающим взаимодействием в ограниченной области. До тех пор, пока время, необходимое для прохождения такого расстояния со скоростью света c , мало по сравнению с периодом рассматриваемых колебаний, поперечной частью внутреннего поля в немагнитных кристаллах можно пренебречь. Для расстояний порядка 10^{-8} — 10^{-7} см требуемое время $\sim 10^{-17}$ сек, тогда как период колебаний в видимой области спектра имеет порядок 10^{-15} сек. Таким образом, а priori не ясно, можно ли пренебрегать вкладом поперечной части внутреннего поля в теории, учитывающей пространственную дисперсию, величина которой также связана с малым параметром $\frac{a}{\lambda} \approx 10^{-3}$. Вся эта проблема недостаточно ясна и, видимо, нуждается в специальном анализе. Заметим, однако, что в микротeorии⁵⁹ указанных затруднений не возникает. В рамках этой теории дисперсия электромагнитных волн в кристаллах может быть развита с любой степенью точности.

В заключение приведем общую формулу для показателя преломления света в кристалле ⁵⁹, которая могла бы быть получена, если в формулу (1,66) подставить выражение для $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$, а затем представить тензор $\varepsilon_{\perp,ij}(\omega, \mathbf{k})$ в виде разложения по полюсам. С точностью до малых $\sim (a/\lambda)^2$ в кристаллах с центром инверсии

$$n_{1,2}^2(\omega, \mathbf{s}) = 1 - \frac{1}{2} \sum_s \frac{\omega_0^2 F_s(s) \sin^2 \varphi(s, \mathbf{s})}{\omega^2 - \Omega_s^2(\mathbf{k})} \pm \pm \frac{1}{2} \left\{ \left[\sum_s \frac{\omega_0^2 F_s(s) (\cos^2 \varphi_1(s, \mathbf{k}) - \cos^2 \varphi_2(s, \mathbf{q}))}{\omega^2 - \Omega_s^2(\mathbf{k})} \right]^2 + + 4 \left[\sum_s \frac{\omega_0^2 F_s(s) \cos \varphi_1(s, \mathbf{k}) \cos \varphi_2(s, \mathbf{k})}{\omega^2 - \Omega_s^2(\mathbf{k})} \right]^2 \right\}^{1/2}, \quad (4,42)$$

принимать только значения x, y (это, к сожалению, не было подчеркнуто в части I). Ясно, что в трехмерном пространстве тензор $\varepsilon_{\perp,ij}$ имеет структуру, подобную той, которой обладает тензор $\varepsilon_{\perp,ij}^{-1}$, и не является обратным тензору $\varepsilon_{\perp,ij}^{-1}$ просто по той причине, что последний вообще не существует, так как $\|\varepsilon_{\perp,ij}^{-1}\| = 0$.

*) Именно по той же причине тензор $\varepsilon_{\perp,ij}$ непригоден для рассмотрения энергетических потерь заряда, движущегося в среде, так как электрическое поле заряда, действующее на кристалл, не удовлетворяет условию $\text{div } \mathbf{D}' = 0$.

где ω_0^2 — квадрат плазменной частоты, $\Omega_s(\mathbf{k}) = E_s(\mathbf{k})/\hbar$, а $E_s(\mathbf{k})$ — энергия кулоновского экситона*) в s -й зоне при полном учете кулоновского взаимодействия, $\varphi(s, \mathbf{s})$ — угол, образованный вектором $\mathbf{s}$ и вектором дипольного момента $\mathbf{D}_{0;0s}$ перехода из основного состояния (0) в состояние с экситоном (0, s); далее $\varphi_i(s, \mathbf{k})$, где $i = 1, 2$, — угол, образованный вектором $\mathbf{D}_{0;0s}$ с двумя ортами, перпендикулярными $\mathbf{k}$. В выражении (4,42) пространственная дисперсия учтена только в резонансных знаменателях, что оказывается достаточным при рассмотрении эффектов пространственной дисперсии в окрестности дипольных экситонных полос поглощения. Формула (4,42) позволяет анализировать зависимость величины n^2 от направления распространения света в кристалле и может быть использована для определения направления вектора перехода $\mathbf{D}_{0;0s}$ при экспериментальном изучении зависимости $n^2(\omega, \mathbf{s})$. Так, например, в окрестности изолированного экситонного перехода

$$n_1^2(\omega, \mathbf{s}) = \varepsilon^{(0)} - \frac{\omega_0^2 F(\mathbf{s})}{\omega^2 - \Omega^2(\mathbf{k})} \sin^2 \varphi(\mathbf{s}),$$

$$n_2^2(\omega, \mathbf{s}) = \varepsilon^{(0)}. \quad (4,42a)$$

Соотношения (4,42a) могут быть, разумеется, установлены непосредственно на основа соотношений (1,33) и (4,8a, в), если только пренебречь недиагональными элементами тензора $\varepsilon_{ij}^{(0)}(\omega)$ и считать, что $\varepsilon_{ij}^{(0)}(\omega) = \varepsilon^{(0)}(\omega)\delta_{ij}$. Действительно, в этом случае приближенное выражение тензора диэлектрической проницаемости имеет симметрию этого тензора в одноосном кристалле, причем

$$\varepsilon_{\perp} = \varepsilon^{(0)}, \quad \varepsilon_z = \varepsilon^{(0)} - \frac{8\pi |\mathbf{D}_{0;0s}|^2}{\Omega \hbar (\omega^2 - \omega_s^2(0))} \omega_s(0).$$

Отсюда, имея в виду соотношения (1,31), сразу находим, что для волны, поляризованной перпендикулярно вектору $\mathbf{D}_{0;0s}$, $n^2 = n_1^2 = \varepsilon^{(0)}$, тогда как для волны, поляризованной в плоскости, образованной векторами $\mathbf{s}$ и $\mathbf{D}_{0;0s}^{(0)}$,

$$n^2 = n_2^2 = \varepsilon^{(0)} - \frac{8\pi |\mathbf{D}_{0;0s}|^2 \omega_s(0) \sin^2 \varphi(\mathbf{s})}{\Omega \hbar (\omega^2 - \omega_s^2(0))}.$$

Аналогично из (4,42) могут быть получены выражения для $n^2(\omega, \mathbf{s})$ в таких спектральных областях, где проявляется не один, а несколько экситонных переходов. Следует при этом иметь в виду, что зависимость частот $\Omega_s(\mathbf{q})$ от $\mathbf{q}$ при малых $|\mathbf{q}|$ может быть легко установлена, если известен тензор $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{q})$. В простейшем случае, когда в рассматриваемой спектральной области достаточно учесть одну из невырожденных при $\mathbf{q} = 0$ зон механического экситона, используя уравнение (1,39) и (4,8a, в), находим, что **)

$$\Omega^2(\mathbf{k}) = \omega_s^2(\mathbf{k}) + f_s(\mathbf{k}) \cos^2 \varphi, \quad (4,43)$$

где φ — угол, образованный векторами $\mathbf{D}_{0;0s}(\mathbf{k})$ и $\mathbf{s}$, а $f_s(\mathbf{k}) = \frac{8\pi}{\Delta \hbar} |\mathbf{D}|^2 \omega_s(\mathbf{k})$. Если в выражении для ε_{ji} следует принимать во внимание не одну, а несколько зон механического экситона, угловая зависимость $\Omega(\mathbf{s})$ усложняется.

*) Кулоновским называем экситон, отвечающий точному решению кулоновской задачи. Согласно терминологии, использованной ранее, кулоновскими экситонами являются продольные и «фиктивные» продольные волны, а также «волны поляризации».

**) Не следует забывать, что величины $\omega_s(\mathbf{k})$ и $f_s(\mathbf{k})$ при $\mathbf{k} \rightarrow 0$ не зависят от направления $\mathbf{s}$.

В некоторых случаях интересно знать не только угловую зависимость $\Omega(\mathbf{k})$ при $\mathbf{k} = 0$, но и форму зоны кулоновского экситона при малых $|\mathbf{k}|$. В случае дипольных экситонных зон следует использовать разложение

$$\epsilon_{ij}^{-1}(\omega, \mathbf{q}) = \epsilon_{ij}^{-1}(\omega, 0) + \beta_{ijlm} q_l q_m, \quad (4,44)$$

а затем частоты $\Omega_\mu(\mathbf{q})$ определить из уравнения (1,60), которое получается, если приравнять нулю детерминант тензора $\hat{\eta} \hat{\epsilon}^{-1}(\omega, \mathbf{k}) \hat{\eta}^*$.

в) Механизм и расчеты поглощения. Затухание электромагнитных волн в кристаллах связано прежде всего с возможностью необратимого перехода энергии рассматриваемых волн в энергию других степеней свободы. В неметаллах поглощение электромагнитных волн в видимой области спектра и ультрафиолете в основном обусловлено превращением энергии электронного возбуждения в энергию колебаний ядер кристаллической решетки (см., например, ⁴³). Возможность этого процесса приводит к тому, что состояния фотона в среде (реального экситона) становятся квазистационарными, а тензор $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ — неэрмитовым уже при вещественных ω и $\mathbf{k}$. Тензор диэлектрической проницаемости при наличии поглощения как без учета, так и при учете пространственной дисперсии для некоторых частных моделей кристалла был вычислен в целом ряде работ (см., например, ⁸⁷). Процедура определения этого тензора совершенно аналогична изложенной в § 4,а, и основное отличие здесь возникает в связи с тем, что при учете колебаний решетки состояние кристалла характеризуется не только состоянием электронов, но также состоянием движения ядер.

Необходимость учитывать наряду с движением электронов также движение ядер кристалла, вообще говоря, существенно усложняет проблему отыскания стационарных состояний невозмущенной задачи (т. е. задачи, в которой не учтено запаздывание и макроскопическое электрическое поле). Еще далеко не все аспекты теории поглощения света в кристаллах достаточно полно изучены, и она нуждается в обсуждении. Однако в настоящей статье мы делать этого не имеем возможности. Ниже сделано поэтому лишь несколько замечаний, причем стационарные состояния невозмущенной задачи, по крайней мере приближенно, считаются известными**). В этом предположении расчет индуцированного тока под действием внешнего электромагнитного поля позволяет получить выражение для тензора диэлектрической проницаемости, подобное (4,5). Соответствующее выражение следует, кроме того, усреднить по возможным начальным состояниям невозмущенной системы, т. е. практически по начальной функции распределения фононов (для частной модели молекулярного кристалла см. об этом подробнее в работе ⁸⁷).

Особенно простой картина является в случае слабой связи экситонов с фотонами, когда в исходном (нулевом) приближении поперечное электромагнитное поле можно считать таким же, как в вакууме. Это значит, что нормальными волнами невозмущенной задачи являются фотоны в вакууме с законом дисперсии***) $\omega = k_0 c = \frac{2\pi c}{\lambda_0}$, кулоновские экситоны

*) Заметим, что указанная процедура определения зависимости $\Omega(s)$, а также формы экситонных зон при малых значениях волнового вектора пригодна независимо от того, будет ли экситон типа Френкеля или Мотта.

**) Обсуждение связанных с этим вопросов можно найти в работах ^{63,43,13}.

***) Для того чтобы учесть влияние прочих резонансов, здесь и ниже следует вместо λ_0 писать λ_0/n_{00} , где коэффициент преломления n_{00} в рассматриваемой области частот определяется вкладом резонансов, отличных от рассматриваемого. В кубических кристаллах $n_{00} = \sqrt{\epsilon_{00}}$ (см. (3, 12)).

и фононы*). Под влиянием возмущающего электромагнитного поля фотона, а также благодаря связи кулоновских экситонов с фононами, возникают переходы между состояниями невозмущенной задачи, в результате чего энергия, например, фотона может перейти в энергию колебаний решетки и т. д.

Анализ выражений для вероятности поглощения фотонов или же для антиэрмитовой части тензора $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ показывает, что в области экситонного поглощения затухание световых волн (фотонов) связано главным образом с процессами, соответствующими превращению фотона с энергией $\hbar\omega = \hbar \frac{2\pi c}{\lambda_0}$ в кулоновский экситон с энергией $E_s(\mathbf{k})$ и один или несколько фононов.

В тех случаях, когда в операторе слабого экситон-фононного взаимодействия можно ограничиться слагаемыми, линейными относительно смещений ядер от своих равновесных положений, основными оказываются процессы с участием только одного фонона с энергией $\hbar\Omega_l(\mathbf{q})$ и импульсом $\mathbf{q}$.

$$\hbar \frac{2\pi c}{\lambda_0} \equiv \hbar\omega(\mathbf{k}_0) = E_s(\mathbf{k}) \pm \hbar\Omega_l(\mathbf{q}), \quad (4,45)$$

где λ_0 — длина волны падающего извне на кристалл монохроматического света, причем с точностью до целочисленного вектора обратной решетки

$$\mathbf{k}_0 = \mathbf{k} \pm \mathbf{q}. \quad (4,46)$$

Знаки $\pm$ в (4,45) и (4,46) отвечают испусканию или поглощению фонона.

Соотношение (4,45) непосредственно определяет ту область частот $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda_0}$, которая в рассматриваемом приближении соответствует экситонной линии поглощения, однако это соотношение позволяет рассмотреть вопрос о форме экситонной полосы поглощения лишь приближенно. Действительно, предположим ради простоты, что кристалл находится при температуре абсолютного нуля, так что распад фотона может идти только с испусканием фонона (знак $+$ в (4,45)). Будем, кроме того, считать, что у рассматриваемой экситонной зоны минимум энергии соответствует квазиимпульсу $\mathbf{k} = 0$. В этом случае, как это легко видеть, соотношение (4,45) может выполняться только для частот $\omega \geq E_s(0)/\hbar$. Это значит, что частота $E_s(0)/\hbar$ в рассматриваемом приближении оказывается длинноволновым краем экситонной полосы поглощения. Но такое заключение применительно к не очень слабым дипольным линиям поглощения оказывается неверным, поскольку в окрестности этих линий реальный экситон существенно отличается и от фотона, и от кулоновского экситона. Такой же недостаток — неправильное определение хода поглощения вблизи длинноволнового края — присущ расчетам, в которых сначала вычисляется тензор $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ с использованием в качестве ω_m (см. (4,5)) частот механических или кулоновских экситонов (см., в частности, ^{87, 25}).

Довольно ясно, как более корректно подойти к вопросу о поглощении световых волн в кристаллах.

Пренебрежем сначала взаимодействием с фононами и рассмотрим в этом приближении реальные экситоны (фотоны в среде). Это значит, что рассматриваются нормальные электромагнитные волны в кристалле при пренебрежении поглощением**), но при полном учете всего остального

*) Фононы, как и кулоновские экситоны, принадлежат к числу решений кулоновской задачи. Мы называем фононами те квазичастицы, рассмотрение которых существенно связано с учетом движения ядер (атомов). Условность разделения возбуждений на фононы и кулоновские экситоны для дальнейшего совершенно не существенна.

**) Поглощение, таким образом, считается, для простоты, связанным только с передачей энергии фононам.

электромагнитного взаимодействия. Частота реального экситона $\omega_j(\mathbf{k})$ является при этом вещественной. Разумеется, в случае падения на кристалл света с частотой ω образующийся и распространяющийся в кристалле реальный экситон имеет ту же частоту, т. е.

$$\omega_j(\mathbf{k}) = \omega(\mathbf{k}_0) = \frac{2\pi c}{\lambda_0}.$$

При учете взаимодействия реального экситона с фононами происходит процесс расщепления экситона на другой реальный экситон и фононы, т. е. имеет место как бы комбинационное рассеяние реальных экситонов^{14, 87a}. Если излучается лишь один фонон, то

$$\hbar\omega = \hbar\omega_j(\mathbf{k}) = \hbar\omega_j(\mathbf{k}') + \hbar\Omega_l(\mathbf{q}), \quad \hbar\mathbf{k} = \hbar\mathbf{k}' + \hbar\mathbf{q}. \quad (4,47)$$

Закон дисперсии реальных экситонов — зависимость $\omega_j(\mathbf{k})$ — для экситонных зон, соответствующих большим силам осциллятора, существенно отличается от закона дисперсии для кулоновских или механических экситонов (см., например, рис. 1 и 2). Это обстоятельство, в частности, приводит к тому, что соотношение (4,47) может выполняться также в области $\omega < E_s(0)/\hbar$, в результате в области частот $\omega < E_s(0)/\hbar$ появляется длинноволновое поглощение. При больших силах осциллятора (в тех случаях, когда точка $\mathbf{k} = 0$ соответствует минимуму экситонной зоны) это длинноволновое поглощение полностью определяет форму длинноволнового спада экситонной полосы поглощения^{63, 64}.

Итак, указанным способом можно найти показатель поглощения κ в случае достаточно слабого поглощения нормальных волн (реальных экситонов) в кристаллах.

Вычисления $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ в аналогичном приближении, т. е. при более точном учете взаимодействия реальных экситонов с фононами, особенно в области частот, меньших чем предельные частоты механических или кулоновских экситонов, насколько нам известно, не производились. Вычисление $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ в этом и более высоких приближениях можно осуществить, используя температурные функции Грина^{88, 89}.

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

При изучении экситонов оптическим методом до сих пор в большинстве случаев проводились лишь измерения поглощения и при этом без анализа вопроса о форме линий поглощения. Такой путь естествен, пока речь идет о самом нахождении более или менее резких возбужденных уровней в кристаллах, о выяснении соответствующих сериальных закономерностей и т. п. Положение здесь (особенно если можно считать кристалл оптически изотропным) в известной мере аналогично имевшему место при определении атомных уровней в случае газов. Совершенно очевидно, однако, что при детальном исследовании энергетического спектра кристаллов в области оптических частот приходится сталкиваться с более общей постановкой задачи. С одной стороны, подлежит анализу форма линий поглощения; с другой стороны, помимо поглощения, можно и нужно изучать дисперсию, т. е. измерять показатель преломления. При этом нельзя ограничиться оптически изотропной средой, тем более, что даже кубические кристаллы при учете пространственной дисперсии оптически анизотропны. Другими словами, изучение экситонов оказывается неразрывно связанным как с классической кристаллооптикой, так и кристаллооптикой с учетом пространственной дисперсии. В этом направлении уже проведена определенная работа и в области эксперимента, и особенно в области теории, но еще многое предстоит сделать. В частности, заслуживают внимания

вопросы о новых волнах в гиротропных и негиротропных кристаллах, о дисперсии и поглощении вблизи квадрупольных линий поглощения в кристаллах, о влиянии на оптические свойства кристаллов внешних электрического и магнитного полей, а также напряжений и деформаций.

Для правильного анализа экспериментальных данных и извлечения из них вполне определенных сведений о свойствах кристалла нужно учитывать и использовать формулы и результаты кристаллооптики. Насколько нам известно, при учете пространственной дисперсии эти результаты не были до сих пор изложены достаточно подробно и с единой точки зрения. В этой связи и была написана настоящая статья, которая содержит довольно большой материал. Вместе с тем не может быть и речи о том, что в рамках кристаллооптики с учетом пространственной дисперсии уже исследованы все интересные вопросы. Достаточно сказать, что даже в классической кристаллооптике, которая развивается много десятилетий, до сих пор встречаются новые моменты и еще недостаточно изученные случаи (упомянем, например, о сингулярных оптических осях). Число кристаллооптических задач, которые можно было бы решать с учетом пространственной дисперсии, очень велико. Однако решение многих таких задач далеко не всегда будет оправдано с точки зрения реальных требований, которые определяются экспериментальными возможностями и ценностью той или иной информации для теории кристаллов. Поэтому, как нам представляется, проводить дальнейшее развитие теории (речь сейчас идет о расчетах, аналогичных изложенным в § 3) в первую очередь нужно в тесной связи с анализом данных и возможностей эксперимента. Впрочем, и вне непосредственной связи с экспериментом вряд ли можно считать излишним исследование влияния слабой пространственной дисперсии на распространение электромагнитных волн в кристаллах разных классов, вблизи оптических осей, для кристаллических пластинок и т. д.

Важный момент, который мы уже подчеркивали в статье и упомянем еще раз здесь, состоит в полной необоснованности пренебрежения или противопоставления макроскопической (феноменологической) кристаллооптики, использующей тензор $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$, и микроскопической теории. На первый взгляд может показаться, что микроскопические расчеты (например, вычисление $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ или $\hat{n}(\omega, \mathbf{s})$ для той или иной модели) сразу же дают больше, чем макроскопическая теория (в данном случае кристаллооптика). И действительно, результаты корректного расчета для данной разумной модели не только не могут противоречить макротeorии и не содержать все ее следствия в применении к этой модели, но позволяют конкретизировать ряд зависимостей, например частотную зависимость $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$. При этом, однако, остается неясным, что зависит от данной модели и что должно получиться для любой модели (т. е. вообще не зависит от модели). Совершенно очевидно, что использование модели или приближения и сопоставление результатов соответствующих расчетов с опытом имеет ценность, только если речь идет о следствиях или моментах специфичных для данной модели, а не являющихся общими и не зависящими от выбора модели. Таким образом, использование макротeorии, вообще говоря, не только целесообразно, но и нужно для решения вопроса о ценности модели или приближения. Кроме того, при такой постановке вопроса мы избавляемся от необходимости проводить микрорасчеты для величин, являющихся по существу производными от более фундаментальных величин (например, целесообразно вычислять $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$, а не $\hat{n}_i(\omega, \mathbf{s})$). Сказанное, конечно, не специфично для макро- и микротeorии оптических свойств кристаллов, а имеет общий (и хорошо известный) характер. Но, как уже указывалось ранее, в теории экситонов по ряду причин не было достигнуто гармоничного сочетания макро- и микроподходов. Цель настоящей

статьи в значительной мере будет достигнута, если этот важный и простой момент окажется в должной степени осознанным. В результате широкого использования кристаллооптики с учетом пространственной дисперсии и ее правильного сочетания с микротеорией экситонов дальнейшее развитие исследований в области оптических и некоторых других свойств кристаллов во многом облегчится и пойдет более быстрыми темпами.

Примечание при корректуре. После выхода в свет первой части настоящей статьи (пят. ниже как I) в УФН опубликован доклад С. И. Пекара⁹⁰, посвященный тому же кругу вопросов. Сопоставление этого доклада с нашей статьей может вызвать у читателей некоторое недоумение в связи с различной оценкой и различным освещением ряда моментов. Поэтому представляется необходимым указать, что в статьях авторов^{5,8,24} (список литературы приведен в I) как в явном, так и в неявном виде уже был сделан целый ряд критических замечаний, касающихся статей Пекара^{7,14,25} и др. Поскольку в литературе нам не пришлось встречаться с возражениями против этих замечаний, мы сочли излишним повторять критику с конкретным указанием на источники неверных или неточных утверждений. Существо же дела в нашей статье освещено достаточно подробно, и поэтому мы надеемся, что читатели сами смогут оценить характер различных работ (в том числе Пекара и наших), особенно если они дадут себе труд прочесть работы Пекара^{7,25}, а не только обзорные статьи^{14,90}, в которых в известной мере учтены мнения и результаты как наши, так и других авторов.

Здесь же мы имеем возможность сделать лишь следующие конкретные замечания, касающиеся доклада⁹⁰.

1. Утверждение Пекара о том, что в магнитоактивной плазме при учете пространственной дисперсии не появляется новых волн, ошибочно. При отсутствии пространственной дисперсии уравнение для $\hat{n}^2$ в анизотропной среде (в частности, в магнитоактивной плазме) является квадратным и имеет два корня $\hat{n}_1^2$ и $\hat{n}_2^2$, соответствующих обыкновенной и необыкновенной волнам. Если не говорить о направлении вдоль магнитного поля или переходе к изотропной плазме при отсутствии поля, когда появляется продольная (плазменная) волна, никакой третьей волны не существует. При наличии же пространственной дисперсии уравнение для $\hat{n}^2$ становится уравнением 3-й степени и появляется новая волна — новый конечный корень $\hat{n}_3^2$ (подробно см., например, ², § 12). Впрочем, продольная волна в изотропной среде также является новой, поскольку без учета пространственной дисперсии существует не корень, а одно дискретное колебание. Вообще нужно заметить, что появление новых волн — новых корней дисперсионного уравнения является очевидным и хорошо известным следствием учета пространственной дисперсии.

2. В статье одного из авторов⁵, как и в первой работе Пекара⁷, речь шла лишь о дипольных линиях. В этом случае учет пространственной дисперсии в кристаллооптике полностью осуществляется путем разложения тензора $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ или $\epsilon_{ij}^{-1}(\omega, \mathbf{k})$ в ряд по k_i с оставлением лишь первых существенных членов ряда. Если же рассматриваются квадрупольные или более высокие мультипольные переходы, то может возникнуть необходимость представления ϵ_{ij} или ϵ_{ij}^{-1} в виде отношения двух полиномов относительно k_i . Об этом сказано в статье⁸ и еще подробнее в I. Важно то, что с нашей точки зрения функции $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ и $\epsilon_{ij}^{-1}(\omega, \mathbf{k})$ в оптике кристаллов можно считать не имеющими существенно особых точек и точек ветвления. Между тем в статьях Пекара^{7, 25} и др. в качестве «механических экситонов» выбирались точные решения кулоновской задачи («кулоновские экситоны»), которые в некоторых случаях (для «фиктивных» продольных волн) имеют особенность при $\mathbf{k}=0$. Поэтому создавалось впечатление, что существенными особенностями при $\mathbf{k}=0$ могут обладать и функции ϵ_{ij} или ϵ_{ij}^{-1} .

Сказанное позволяет читателям судить, в какой мере не обосновано замечание в конце доклада⁹⁰ о «противоречии» между выводами работы⁵ и данными⁷⁸ о новой волне вблизи квадрупольной линии поглощения. Вопросы о поглощении и о новой волне вблизи квадрупольной линии освещены в § 3, в и 3, е настоящей статьи.

3. В § 3, е настоящей статьи мы указывали на то, что поглощение вблизи исследованной в⁷⁴ дипольной линии в антрацене должно приводить к затуханию новой волны по крайней мере в 10^8 раз даже в пленке толщиной $d=0,1\mu$. Поэтому мы не видим, как наблюдавшиеся в статье⁷⁴ осцилляции можно связать с появлением новой волны, если только не произвести радикального изменения параметров (оснований для этого мы не знаем). В докладе же⁹⁰ при обсуждении опытов⁷⁴ этот важный момент полностью обойден молчанием.

Недавно появилась еще одна обзорная статья С. И. Пекара⁹¹, посвященная тем же вопросам. Здесь нет возможности на ней останавливаться. Одна из нас надеется на страницах журнала «Физика твердого тела» показать неправильность ряда утверждений, содержащихся в статье⁹¹.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА II

1. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред. М., Физматгиз, 1957.
2. В. Л. Гинзбург, Распространение электромагнитных волн в плазме. М., Физматгиз, 1960.
3. H. A. Lorentz, Collected Papers, Vol. 2, 1936, стр. 79; Vol. 3, 1936, стр. 314.
4. K. H. Hellwege, Zs. Phys. **129**, 626 (1951).
5. В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ **34**, 1593 (1958); см. также Proc. Intern. Conf. Semiconductor Physics, Prague, 1961, стр. 394.
6. Е. Ф. Гросс и А. А. Каплянский, ДАН СССР **132**, 98 (1960); **139**, 75 (1961).
7. С. И. Пекар, ЖЭТФ **33**, 1022 (1957); **34**, 1176 (1958).
8. В. Л. Гинзбург, А. А. Рухадзе и В. П. Силин, Физ. тв. тела **3**, 1835 (1961); J. Phys. Chem. Sol., 2890 (1961).
9. Ю. Л. Климонтович и В. П. Силин, УФН **70**, 247 (1960).
10. А. А. Рухадзе и В. П. Силин, УФН **74**, 223 (1961); «Электромагнитные свойства плазмы и плазмоподобных сред». М., Госатомиздат, 1961.
11. В. Л. Гинзбург, УФН **69**, 537 (1959).
12. М. Борни Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, М., ИЛ, 1958.
13. H. Naken, Fortschr. Phys. **6**, 271 (1958); УФН **68**, 565 (1959).
14. С. И. Пекар, ЖЭТФ **38**, 1787 (1960).
- 14a. I. I. Norfield, Phys. Rev. **112**, 1555 (1958).
15. U. Fano, Phys. Rev. **118**, 451 (1960).
16. К. Б. Толпыго, ЖЭТФ **20**, 497 (1950).
17. К. Б. Толпыго, УФН **74**, 269 (1961).
18. М. А. Леонтович, ЖЭТФ **40**, 907 (1961).
19. Б. Н. Гершман и В. Л. Гинзбург, Изв. вузов (Радиофизика) **5** (1962).
- 19a. В. Л. Гинзбург, Изв. вузов (Радиофизика) **5** (1962).
20. В. Л. Гинзбург, Изв. вузов (Радиофизика) **4**, 74 (1961).
21. С. Богуславский, Ann. d. Phys. **44**, 1077 (1914).
22. G. Szivessy, Hand. d. Phys. **20**, 635 (1928).
23. N. G. van Kampen, Math. Rev. **20**, 1227 (1959).
24. В. М. Агранович и А. А. Рухадзе, ЖЭТФ **35**, 982 (1958).
25. С. И. Пекар, ЖЭТФ **36**, 451 (1959).
26. Дж. Най, Физические свойства кристаллов, М., ИЛ, 1960.
27. Ф. И. Федоров, Опт. и спектр. **6**, 85, 377 (1959).
28. G. N. Ramachandran und S. Ramaseshan, Hand. d. Phys. **25/1**, 1 (1961).
29. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред. Часть II, § 10, М., Гостехиздат, 1953.
30. Л. Н. Овандер, Физ. тв. тела **3**, 2394 (1961); **4**, 157 (1962); **4**, 294 (1962).
31. А. В. Шубников, Основы оптической кристаллографии. М., АН СССР, 1958.
32. S. Ramchanganam, Proc. Indian. Acad. Sci. **48**, 227 (1958).
- 32a. А. П. Хапалюк, Кристаллография (в печати).
33. И. В. Обреимов, А. Ф. Прихотько, Сборник «Памяти С. И. Вавилова», М., 1952, стр. 197.
34. W. R. Heller, A. Marcus, Phys. Rev. **84**, 809 (1951).
35. Е. Ф. Гросс, А. А. Каплянский, Физ. тв. тела **2**, 379 (1960).
36. В. И. Черепанов, В. С. Галишев, Физ. тв. тела **3**, 1085 (1961).
- 36a. А. Г. Жилич, В. И. Черепанов, Ю. А. Каргаполов, Физ. тв. тела **3**, 1808 (1961).
- 36b. В. И. Черепанов, Физ. тв. тела **3**, 1493 (1961).
37. Е. Ф. Гросс, А. Г. Жилич, Б. Н. Захарченя, А. В. Варфоломеев, Физ. тв. тела **3**, 1445 (1961).
38. А. Г. Жилич, Физ. тв. тела **3**, 2041 (1961).
39. В. И. Черепанов, Физ. тв. тела **3**, 2183 (1961).
40. С. И. Пекар, Б. Е. Цеквава, Физ. тв. тела **2**, 261 (1960).
41. Б. Е. Цеквава, Физ. тв. тела **3**, 1164 (1961).
42. Г. Я. Любарский, Теория групп и ее применение в физике. М., Физматгиз, 1958.
43. А. С. Давыдов, Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Киев, Изд. АН УССР, 1951.
44. H. Winston, J. Chem. Phys. **19**, 156 (1951).

45. Л. Ландау, Е. Лифшиц, Квантовая механика. М., Гостехиздат, 1948.
46. Е. Ф. Гросс, УФН 63, 575 (1957).
47. Е. Ф. Гросс, А. А. Каплянский, Физ. тв. тела 2, 1676, 2963 (1960).
48. Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя, Л. М. Канская, ФТТ, 3, 972 (1961).
49. С. А. Москаленко, Физ. тв. тела 2, 1755 (1960).
50. D. G. Thomas, I. I. Hopfield, Phys. Rev. Lett. 5, 505 (1960).
51. D. G. Thomas, I. I. Hopfield, Phys. Rev. Lett. 4, 357 (1960); Phys. Rev. 124, 657 (1961).
52. Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя, О. В. Константинов, Физ. тв. тела, 3, 305 (1961).
53. D. Foks, S. Yatsiv, Phys. Rev. 108, 938 (1957).
54. С. И. Пекар, ЖЭТФ 35, 522 (1958).
55. M. H. Cohen, F. Keffer, Phys. Rev. 99, 1128 (1955).
56. B. A. Nuyboer, F. W. De Wette, Physica 24, 422 (1958).
57. Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела. М., Гостехиздат, 1949.
58. Л. Ландау, Е. Лифшиц, Статистическая физика. М., Гостехиздат, 1951.
59. В. М. Агранович, ЖЭТФ 37, 430 (1959).
60. Я. И. Френкель, Phys. Rev. 37, 17, 1276 (1931).
61. В. М. Агранович, А. А. Рухадзе, ЖЭТФ, 35 (1958).
62. В. М. Агранович, Физ. тв. тела 3, 811 (1961).
63. В. М. Агранович, УФН 71, 141 (1960).
64. В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев, Физ. тв. тела 3, 360 (1961).
65. M. Born, Phys. Zs. 16, 251, 437 (1915); Ann. d. Phys. 55, 177 (1917).
66. С. Осеен, Ann. d. Phys. 48, 1 (1915).
67. S. Chandrasekhar, Proc. Indian. Acad. Sci. A 36, 103 (1952); A 37, 468, 697 (1953); A 39, 243 (1954).
68. В. М. Агранович, ДАН СССР 97, 797, 1954; Опт. и спектр. 1, 338 (1956), 2, 738 (1957).
69. Ю. А. Цвирко, ЖЭТФ 38, 1615 (1960).
70. Б. Н. Самойлов, ЖЭТФ 18, 1030 (1948).
71. В. М. Агранович, Физ. тв. тела 2, 1197 (1960).
72. М. С. Бродин, А. Ф. Прихотько, Опт. и спектр. 7, 132 (1959).
73. М. С. Бродин, А. Ф. Прихотько, М. С. Соскин, Опт. и спектр. 6, 28 (1959).
74. М. Б. Бродин, С. И. Пекар, ЖЭТФ 38, 71, 1910 (1960).
75. Г. Б. Дубровский, Физ. тв. тела 3, 1305 (1961).
76. И. С. Горбань, В. Б. Тимофеев, ДАН СССР 140, 791 (1961).
77. Б. Е. Цеквава, Физ. тв. тела 3, 1164 (1961).
78. S. Nikitine, Proc. Intern. Conf. Semiconductor Physics, Prague, 1961, стр. 442.
79. В. М. Агранович, А. А. Рухадзе, ЖЭТФ 35, 1171 (1958); В. М. Агранович, В. Е. Пафомов, А. А. Рухадзе, ЖЭТФ 36, 238 (1959).
- 79а. Ф. Г. Басс, М. И. Каганов, В. М. Яковенко, ЖЭТФ (в печати).
80. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ 40, 913 (1961).
81. В. П. Сидин, Е. П. Фетисов, ЖЭТФ 40, № 6 (1961).
82. Ю. А. Цвирко, М. А. Толмазина, Физ. тв. тела 3, 1384 (1961).
83. В. С. Машкевич, ЖЭТФ 38, 906 (1960); 40, 1803, (1960); 42, 135 (1962).
- 83а. Д. В. Сивухин, ЖЭТФ 18, 976 (1948); 30, 374 (1956).
84. Э. В. Шпольский, УФН 73, 187 (1961).
85. П. П. Феофилов, А. А. Каплянский, УФН 76, 201 (1962).
86. В. М. Агранович, М. И. Каганов, Физ. тв. тела 4, № 6 (1962).
87. А. С. Давыдов, А. Ф. Лубченко, ЖЭТФ 35, 1499 (1958).
- 87а. В. М. Агранович, А. А. Рухадзе, Физика твердого тела, Сб. статей, т. 2, 235 (1959).
88. В. Л. Бонч-Бруевич, С. В. Тябликов, Метод функций Грина в статистической физике. М., Физматгиз, 1961.
89. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, Л. П. Питаевский, Методы квантовой теории поля в статистической физике. М., Физматгиз, 1962 (в печати).
90. С. И. Пекар, УФН 77, 309 (1962).
91. С. И. Пекар, ФТТ 5, 1301 (1962).

ПОПРАВКИ К I ЧАСТИ ОБЗОРА (УФН 76, 643 (1962))

В табл. II (стр. 675) в столбце «Главные оси тензора» указывается, какие оси фиксированы из соображений симметрии. Но, конечно, это не всегда относится к главным осям тензора второго ранга $\epsilon_{ij}(\omega)$. Например, для кубических кристаллов этот тензор имеет вид $\epsilon_{ij} = \epsilon \delta_{ij}$ в любой системе осей. Мы надеемся, что это не приведет к недоразумениям, поскольку в тексте статьи все по существу объяснено. Стр. 650 (7-я строка снизу). Напечатано $\epsilon_y(\omega)$, нужно $\epsilon_y(\omega_{\parallel})$. Стр. 659 (11-я строка сверху). Напечатано (1,23), нужно (1,22a). Стр. 660 (3-я строка снизу). Напечатано «показатели $\epsilon'_{\perp}$ и ...», нужно «величины $\epsilon'_{\perp}$ и ...». Стр. 663. Две верхние строчки являются лишними. Стр. 664. Уравнение (1,49). Напечатано

$\frac{\partial}{\partial t} \frac{B^2}{4\pi}$, нужно $\frac{\partial}{\partial t} \frac{B^2}{8\pi}$. Стр. 674, (1-я строка снизу). Напечатано $\begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_3 \end{pmatrix}$,

нужно $\begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{pmatrix}$. Стр. 667. Вместо ϵ_{ij} в формуле (1,66) везде должно быть ϵ_{ij} .