

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКМЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

535.33

ЭФФЕКТЫ ВНУТРЕННЕГО ПОЛЯ В СПЕКТРАХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ И ТЕОРИЯ ЭКСИТОНОВ*В. М. Агранович*

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение. Метод действующего поля	143
2. Диэлектрическая проницаемость кубических кристаллов	146
3. Диэлектрическая проницаемость анизотропных кристаллов	150
4. Диэлектрическая проницаемость смешанных кристаллических растворов и поляризация полос примесного поглощения	152
5. Оптические свойства смешанных кристаллических растворов	158
6. Поляризуемость среды и энергия резонансного взаимодействия молекул примеси друг с другом	161
7. Заключительные замечания	164
Приложения	165
1. Об учете высших мультиполей в методе действующего поля (165). 2. Расчет действующего на примесную молекулу поля при использовании кулоновской калибровки потенциалов (167).	
Цитированная литература	170

1. ВВЕДЕНИЕ. МЕТОД ДЕЙСТВУЮЩЕГО ПОЛЯ

Как известно, изучение свойств длинноволновых нормальных электромагнитных волн в конденсированных средах наиболее просто может быть осуществлено в рамках макроскопической электродинамики, основанной на использовании тензора диэлектрической проницаемости $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$. Вычисление же этого тензора для той или иной среды является уже задачей микротeorии. В частности, для экситонной области спектра в кристаллах методы расчета тензора $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ обсуждаются в монографиях ^{1,2}. В основе этих методов лежит использование различного рода экситонных состояний кристалла (кулоновских или механических экситонов), которые при нахождении линейного отклика на внешнее электромагнитное возмущение рассматриваются в качестве состояний нулевого приближения. Разумеется, упомянутые выше методы являются достаточно общими. Это, однако, не означает, что вообще для расчета тензора $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ знание экситонных состояний кристалла является обязательным. Ниже мы поясним сказанное, рассматривая, для определенности, молекулярные кристаллы (чистые, кристаллы с примесями и кристаллические растворы) в области нижайших синглетных электронных (или колебательных) внутримолекулярных возбуждений, где их взаимодействие друг с другом не приводит к нарушению нейтральности молекул. В этом случае межмолекулярное взаимодействие имеет чисто классическую природу и определяется силами Ван-дер-Ваальса, приводящими лишь к смешиванию молекулярных конфигураций ².

Отметим, что исследованию таких сред посвящено огромное количество работ, как экспериментальных, так и теоретических, в основном и составляющих содержание целого раздела молекулярной оптики — оптики молекулярных кристаллов и молекулярных жидкостей. Еще до появления идеи Френкеля об экситоне в рамках этого раздела был разработан целый ряд как точных, так и приближенных теоретических методов описания оптических явлений, многие из которых были также подтверждены и экспериментально. Однако после открытия экситонов эти методы стали использоваться все реже и реже, а полученные с их помощью многие результаты в рамках теории экситонов не были в должной мере осознаны. Это обстоятельство привело к тому, что был приостановлен процесс их дальнейшего развития и обобщения. С другой стороны, из-за недооценки результатов доэкситонной молекулярной оптики, только на языке теории экситонов оптические свойства кристаллов обсуждались даже в тех случаях, когда это значительно проще можно было выполнить с использованием прежних, более простых и не менее наглядных физических представлений. Такая ситуация не могла, конечно, не отразиться на развитии теории оптических свойств кристаллов, и попытке ее анализа как раз и посвящена эта статья. В ней основное внимание уделено расчету тензора диэлектрической проницаемости кристаллов, состоящих из одинаковых или различных молекул, и обсуждению их оптических свойств (дисперсии и поглощения света).

Для нахождения тензора диэлектрической проницаемости такого рода систем может быть использован метод действующего поля, восходящий еще к Лорентцу и приведший его к известной формуле для коэффициента преломления света в изотропных средах (формула Лорентц — Лоренца). Напомним вывод этой формулы.

Согласно Лорентцу, в изотропных средах действующее на произвольную молекулу электрическое поле E' , вызывающее ее поляризацию, не равно среднему (макроскопическому) полю E , удовлетворяющему феноменологическим уравнениям Максвелла, а определяется соотношением

$$E' = E + \frac{4\pi}{3} P = \frac{\epsilon + 2}{3} E,$$

где P — поляризация единицы объема, $P = (\epsilon - 1) E / 4\pi$, ϵ — диэлектрическая проницаемость среды. С другой стороны, так как поляризация единицы объема $P = N_0 a E'$ (a — поляризуемость молекулы, N_0 — число молекул в единице объема), вектор индукции D определяется соотношением

$$D = E + 4\pi P = \left[1 + \frac{4\pi}{3} N_0 a (\epsilon + 2) \right] E = \epsilon E,$$

откуда как раз и следует формула Лорентц — Лоренца

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N_0 a.$$

Однако даже для кубических кристаллов, состоящих из изотропных молекул, взаимодействующих друг с другом посредством сил Ван-дер-Ваальса, эта формула, выражающая диэлектрическую проницаемость среды через поляризуемость отдельной молекулы, является весьма приближенной. В частности, в ней совершенно не учтена пространственная дисперсия и, кроме того, не принят во внимание вклад высших мультиполей молекулы в энергию межмолекулярного взаимодействия, как раз приводящего к отличию оптических свойств кристалла от оптических свойств молекул в разреженных газах.

В дальнейшем (см. гл. 2 и приложение 1) будет показано, каким образом эти неточности формулы Лорентц — Лоренца могут быть устранены. Кроме того, мы обобщим, с использованием метода действующего поля, эту формулу на случай анизотропных молекулярных кристаллов сложной структуры и обсудим целый ряд их оптических свойств, которые в менее общем виде ранее рассматривались только в рамках теории экситонов.

Здесь же лишь покажем, каким образом с помощью метода действующего поля может быть найден тензор диэлектрической проницаемости анизотропного молекулярного кристалла при учете пространственной дисперсии.

Пусть в элементарной ячейке кристалла содержится σ одинаковых молекул, различно ориентированных относительно кристаллографических осей. При распространении в кристалле плоской электромагнитной волны с амплитудой $\mathbf{E}(\omega, \mathbf{k})$, согласно Борну и Эвальду (см. ³, § 30), действующее на молекулу α электрическое поле \mathbf{E}^α не равно среднему полю \mathbf{E} , а определяется соотношением

$$E_i^\alpha = E_i + \sum_{\beta j} Q_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) p_j^\beta, \quad (1)$$

где \mathbf{p}^α — амплитуда дипольного момента, индуцированного в молекулах сорта α , а коэффициенты $Q_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ (коэффициенты внутреннего поля) определяются только структурой решетки. Если $a_{ij}^\alpha(\omega)$ — поляризуемость молекулы при ее ориентации α (здесь и везде ниже ради простоты предполагаем, что молекулы не обладают статическими дипольными моментами *)), то

$$p_i^\alpha = a_{ij}^\alpha(\omega) E_j^\alpha. \quad (2)$$

Подставляя (2) в (1), получаем соотношение

$$E_i^\alpha = E_i + \sum_{\beta j_1} Q_{ij_1}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) a_{j_1 j}^\beta(\omega) E_j^\beta, \quad (3)$$

позволяющее выразить величины локальных полей \mathbf{E}^α через \mathbf{E} :

$$E_i^\alpha(\omega, \mathbf{k}) = A_{ij}^\alpha(\omega, \mathbf{k}) E_j(\omega, \mathbf{k}). \quad (4)$$

Знание тензора A_{ij}^α сразу же приводит к выражению для тензора диэлектрической проницаемости кристалла. Действительно, если учесть, что поляризация единицы объема

$$P_i = \frac{1}{v} \sum_{\alpha j_1} a_{ij_1}^\alpha E_{j_1}^\alpha = \frac{1}{v} \sum_{\alpha j_1} a_{ij_1}^\alpha A_{j_1 j}^\alpha E_j, \quad (5)$$

где v — объем элементарной ячейки, для тензора $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ получаем

$$\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \delta_{ij} + \frac{4\pi}{v} \sum_{\alpha j_1} a_{ij_1}^\alpha A_{j_1 j}^\alpha. \quad (6)$$

Соотношение (6) позволяет очень просто рассмотреть вопрос о том, как поправка на внутреннее поле влияет на оптические свойства кристаллов.

*) В то же время молекулы могут, конечно, как в основном, так и в возбужденном состоянии обладать статическими моментами более высокой мультипольности. Для основного и возбужденного состояний эти моменты, вообще говоря, различны. Различными в этих состояниях становятся также и энергии взаимодействия молекулы с окружением, что приводит к некоторому смещению частот внутримолекулярных переходов по сравнению с частотами переходов в вакууме. В дальнейшем предполагаем, что тензор $a_{ij}^\alpha(\omega, \mathbf{k})$ отличается от соответствующего тензора для молекулы в вакууме учетом только этого смещения.

Обсуждение этого вопроса представляется уместным, ибо в существующей на эту тему научной литературе имеется изрядная путаница. Во многих журнальных статьях и даже монографиях совершенно не учтен различный характер влияния поправки на внутреннее поле в чистых кристаллах и в кристаллах с примесями. Имеются также работы, выполненные в рамках микроскопической теории экситонов, в которых при интерпретации результатов не были распознаны элементарные проявления эффектов внутреннего поля и т. п.

Наряду с упомянутыми выше вопросами ниже мы обсудим оптические свойства смешанных кристаллических растворов, при рассмотрении оптических свойств примеси учтем некоторые эффекты пространственной дисперсии среды, а также коснемся теории резонансного взаимодействия молекул примеси друг с другом. Здесь же лишь отметим, что, используя в (2) для поляризуемости отдельной молекулы не зависящий от \mathbf{k} тензор a_{ij}^α , мы тем самым ограничиваемся учетом лишь дипольной поляризации молекулы. Такое приближение вполне обосновано, когда речь идет об оптических свойствах негиротропного кристалла в области резонансов молекулы, которым отвечают достаточно большие силы осциллятора. Однако это приближение никоим образом не является принципиальным для всего последующего изложения*). Так как ниже поляризуемость молекулы в вакууме предполагается известной, в (2) для нее можно было бы использовать и более общее выражение $a_{ij}^\alpha(\omega, \mathbf{k})$. При этом, конечно, в выражение для внутреннего поля, наряду с членом, приведенным в работе³ и отвечающим внутреннему полю в решетке диполей, должны быть также включены слагаемые, отвечающие внутреннему полю в решетке квадрупольей, октупольей и т. д. Поскольку электрическое поле, создаваемое этими мультиполями, убывает с расстоянием быстрее, чем поле диполя, при выделении для них внутреннего поля уже не возникают известные трудности с суммированием рядов, которые для сетки диполей столь эффективно были преодолены Эвальдом. Это обстоятельство делает процедуру выделения внутреннего поля для высоких мультиполей более или менее тривиальной, в связи с чем мы на ней, впрочем, так же как и для диполей, останавливаться не будем**).

Из сказанного, таким образом, следует, что использование в (2) тензора $a_{ij}^\alpha(\omega)$, а не тензора $a_{ij}^\alpha(\omega, \mathbf{k})$ совершенно непригодно для области дипольно-запрещенных переходов. В связи с этим ниже, обсуждая, ради простоты, оптические свойства негиротропных чистых и примесных кристаллов, везде будем иметь в виду только область спектра дипольно-разрешенных переходов. Как это подчеркивалось, более общее рассмотрение может быть проведено аналогичным образом (см. приложение 1).

2. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

В кубических кристаллах с одной молекулой в элементарной ячейке при неучете пространственной дисперсии, как это показано в книге³, тензор $Q_{ij}^{\alpha\beta}$ сводится к скаляру $Q_{ij} = (4\pi/3v) \delta_{ij}$, где v — объем элементарной ячейки. Так как, кроме того, $a_{ij} = a\delta_{ij}$, из (3) следует, что тензор $A_{ij} = A\delta_{ij}$, где $A = [1 - (4\pi a/3v)]^{-1}$. Подставляя это соотношение в (6).

*) Такое рассмотрение с использованием тензора $a_{ij}(\omega, \mathbf{k})$, отнюдь не является более феноменологическим, чем теория экситонов малого радиуса, где вместо тензора $a_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ также предполагаются известными (заданными) волновые функции и энергии изолированной молекулы. Структура же тензора $a_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ в области тех или иных резонансов молекулы может быть рассмотрена с помощью теории точечных групп.

**) В наиболее общей форме имеющиеся здесь результаты отражены в статье Хохлова⁴. Там же имеются ссылки и на более старые работы.

находим, что $\varepsilon_{ij} = \varepsilon \delta_{ij}$, где

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi}{v} a \left(1 - \frac{4\pi}{3v} a \right)^{-1}, \quad (7)$$

так что $A = (\varepsilon + 2)/3$. Из (7) как раз и следует соотношение Лорентц — Лоренца

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3v} a. \quad (7a)$$

Рассмотрим дисперсию величины ε , принимая во внимание только один из резонансов $a(\omega)$. В этом приближении

$$a(\omega) = \frac{f_1}{\omega_1^2 - \omega^2}, \quad f_1 = \frac{2p_1^2 \omega_1}{h}, \quad (8)$$

где ω_1 — частота $0 \rightarrow 1$ -перехода в изолированной молекуле, p_1 — соответствующий дипольный момент перехода. Подставляя (8) в (7), находим

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{(4\pi/v) f_1}{\omega_1^2 - \omega^2 - (8\pi/3v\hbar) p_1^2 \omega_1}. \quad (9)$$

Из этого соотношения следует, что учет поправки на внутреннее поле, т. е. учет того, что $A \neq 1$, не изменяет силу осциллятора перехода, а лишь смещает частоту резонанса: резонанс $\varepsilon(\omega)$ оказывается сдвинутым в область меньших частот по сравнению с частотой перехода в изолированной молекуле на величину

$$\Delta\omega = \frac{4\pi}{3v\hbar} p_1^2.$$

Учет затухания осуществляется добавлением в знаменатель выражения (9) мнимой добавки $i\delta(\omega)$. Так как $\varepsilon = (n - i\kappa)^2$, где n и κ — коэффициенты преломления и поглощения, для интеграла $\int_{-\infty}^{+\infty} 2n\kappa d\omega$ при малых $\delta \rightarrow 0$ получаем (см. также, например, ¹)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} 2n(\omega)\kappa(\omega) d\omega = \frac{2\pi^2 f_1}{\omega_1 v}. \quad (10)$$

Само же выражение $\kappa(\omega)$ в рассматриваемом случае имеет вид

$$\kappa(\omega) = \frac{(2\pi/v) f_1 \delta(\omega)}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \delta^2(\omega)} \frac{1}{n(\omega)}. \quad (10a)$$

где $\omega_1^2 = \omega_1^2 - (4\pi/3v) f_1$.

Перейдем теперь к случаю кристалла с некоторым количеством примесных молекул замещения (обобщение на случай примесей внедрения тривиально). В этом случае внутреннее поле, очевидно, зависит от распределения примесей в объеме. Если флуктуациями этого распределения пренебречь и заменить внутреннее поле его средним значением, получим *)

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi N_0 a(\omega) \frac{\varepsilon + 2}{3} + 4\pi N_1 [\tilde{a}(\omega) - a(\omega)] \frac{\varepsilon + 2}{3}, \quad (11)$$

где $N_0 \equiv 1/v$, N_1 — концентрация примесных молекул. Если $\delta\varepsilon$ — малое изменение величины ε , $\delta\varepsilon \sim N_1$, то из (11) получаем, что

$$\delta\varepsilon = \left(1 - \frac{4\pi N_0 a}{3} \right)^{-1} 4\pi N_1 (\tilde{a} - a) \frac{\varepsilon_0 + 2}{3},$$

*) О точности этого приближения см. ниже, в гл. 4.

где $\varepsilon_0 = \varepsilon$ при $N_1 = 0$. Следовательно (см. также (7а)),

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0(\omega) + 4\pi N_1 [\tilde{a}(\omega) - a(\omega)] \left(\frac{\varepsilon_0 + 2}{3} \right)^2. \quad (12)$$

Это соотношение, принимая во внимание (7а), можно также представить в виде

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 - \frac{\rho}{3} (\varepsilon_0 + 2) (\varepsilon_0 - 1) + 4\pi N_1 \tilde{a}(\omega) \left(\frac{\varepsilon_0 + 2}{3} \right)^2, \quad (12а)$$

где $\rho = N_1 v$.

Полагая, что для примесной молекулы вместо (8) имеет место соотношение (при учете затухания)

$$\tilde{a}(\omega) = \frac{2\tilde{p}_1^2 \tilde{\omega}_1 / \hbar}{\tilde{\omega}_1^2 - \omega^2 + i\delta}$$

и что частота $\tilde{\omega}_1$ лежит в области прозрачности растворителя, для частот $\omega \sim \tilde{\omega}_1$ находим

$$2n\kappa = 8\pi N_1 \left(\frac{\varepsilon_0 + 2}{3} \right)^2 \tilde{p}_1^2 \frac{\tilde{\omega}_1 \delta / \hbar}{[(\tilde{\omega}_1)^2 - \omega^2]^2 + \delta^2}, \quad (10б)$$

так что интегрирование в области полосы поглощения $\omega \sim \tilde{\omega}_1$ дает

$$\int 2n\kappa d\omega = 4\pi^2 N_1 \left(\frac{\varepsilon_0(\tilde{\omega}_1) + 2}{3} \right)^2 \frac{\tilde{p}_1^2}{\hbar}. \quad (13)$$

Таким образом, коэффициент поглощения света примесью, находящейся в среде с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_0(\omega)$, и интеграл, стоящий в левой части соотношения (13) (интеграл Кравца), пропорциональны квадрату лорентцова множителя. Изменение силы осциллятора формально означает, что под влиянием среды у примеси вместо дипольного момента перехода \tilde{p}_1 возникает некоторое новое эффективное значение этой величины $(\tilde{p}_1)_{\text{eff}} = \tilde{p}_1 [(\varepsilon_0 + 2)/3]$. Поскольку экспериментально измеряемой в равенстве (13) является его левая часть, правильный учет поправки на внутреннее поле (в данном случае учет лорентцова множителя) позволяет на основе данных по дисперсии и поглощению молекул в растворе восстановить силу осциллятора для изолированной молекулы. Разумеется, сказанное справедливо, и это обстоятельство хорошо известно и используется лишь в таких случаях, когда между молекулами растворенного вещества и растворителя не возникает химических связей, не образуются агрегаты из молекул примеси и т. д.

Однако выше для молекул примеси и растворителя использовалась двухуровневая схема. Естественно поэтому рассмотреть вопрос о том, как влияет наличие многих резонансов поляризуемости молекул на сделанные выше выводы. В полученном выше соотношении (12) не предполагалось, что молекулы растворителя или примеси описываются двухуровневой схемой. Поэтому это соотношение остается справедливым и при учете многих резонансов. Изменяется лишь правая часть равенства (13). Именно, при учете многих уровней, $i = 1, 2, \dots$, она переходит в сумму вкладов от отдельных резонансов:

$$\sum_i 4\pi^2 N_1 \left(\frac{\varepsilon_0(\tilde{\omega}_i) + 2}{3} \right)^2 \frac{\tilde{p}_i^2}{\hbar}. \quad (13а)$$

Перейдем теперь к случаю кристалла без примесей и допустим ради простоты, что молекулы кристалла в изолированном состоянии характеризуются поляризуемостью

$$a(\omega) = a_0 + a_1(\omega), \quad (14)$$

где функции $a_1(\omega)$ отвечает соотношение (8), тогда как величина a_0 определяется вкладом в поляризуемость молекулы удаленных резонансов и в области частот $\omega \approx \omega_1$ может считаться постоянной величиной, не зависящей от ω . Подставляя (14) в (7), для тензора $\varepsilon(\omega)$ в рассматриваемом случае получаем выражение

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\Phi + \frac{(4\pi/\nu) f_1 [(\varepsilon_\Phi + 2)/3]^2}{\omega_\perp^2 - \omega^2}, \quad (15)$$

где

$$\varepsilon_\Phi = 1 + \frac{4\pi}{\nu} a_0 \left(1 - \frac{4\pi}{3\nu} a_0 \right)^{-1} \quad (16)$$

— величина (см. также (7)), которой была бы равна диэлектрическая проницаемость кристалла при условии, что резонансный член на частоте ω_1 в поляризуемости составляющих его молекул отсутствует (т. е. что $a_1(\omega) \equiv 0$); фигурирующее в (15) значение резонансной частоты ω_\perp определяется теперь соотношением

$$\omega_\perp^2 = \omega_1^2 - \frac{4\pi}{3\nu} f_1 \left(\frac{\varepsilon_\Phi + 2}{3} \right).$$

Если в (15) ввести слабое затухание, то вместо (10) получаем следующее равенство:

$$2 \int n(\omega) \kappa(\omega) d\omega = \frac{2\pi^2}{\nu\omega_\perp} f_1 \left(\frac{\varepsilon_\Phi + 2}{3} \right)^2. \quad (17)$$

По отношению к резонансу на частоте ω_\perp величину ε_Φ можно было бы назвать фоновой диэлектрической проницаемостью. Так как, вообще говоря, $\varepsilon_\Phi \neq 1$, наличие фоновой диэлектрической проницаемости приводит к изменению силы осциллятора перехода, что особенно существенно для области спектра молекулярных переходов малой интенсивности.

Если в рассматриваемой области частот у молекулы имеются два или более близких резонанса, то в (14), наряду с указанными там слагаемыми, должны быть выделены также слагаемые $a_2(\omega)$, $a_3(\omega)$ и т. д. Их учет также элементарен, хотя и приводит к несколько менее наглядным формулам для $\varepsilon(\omega)$.

Соотношения (15) и (17), являющиеся частным случаем более общих соотношений, полученных в книге ², показывают, каким образом для рассматриваемой модели кристалла смешивание молекулярных конфигураций, обусловленное в кристалле межмолекулярным взаимодействием, влияет на силы осцилляторов дипольных переходов. Для нас же здесь важным является лишь то, что эти соотношения существенным образом отличаются от аналогичных соотношений (13), (13а) для молекул примеси в растворах. В том случае, когда речь идет о молекулах примеси в растворе, в правой части соотношения (13) в лорентцовом множителе фигурирует диэлектрическая проницаемость растворителя на частоте перехода в примеси. Для чистых же веществ (см. (17)) вместо этой величины в лорентцовом множителе фигурирует фоновая диэлектрическая проницаемость, которая отнюдь не равна квадрату коэффициентов преломления света в кристалле на частоте перехода. В двухуровневом же приближении вообще $\varepsilon_\Phi = 1$; при этом соотношение (15) переходит в (9), а (17) — в (10).

Наконец, отметим, что формула (7а) может быть (см. ⁵) использована для нахождения на основании данных о дисперсии и поглощении света в кристалле резонансов молекулярной поляризуемости. Так как $\varepsilon = (n - i\kappa)^2$, где n и κ — коэффициенты преломления и поглощения света в кристалле, из (7а) следует, что

$$\text{Im } a(\omega) = \frac{9n\kappa/2\pi N_0}{(n^2 - \kappa^2 + 2)^2 + 4n^2\kappa^2},$$

где N_0 — число молекул в единице объема. Как показано в работе⁵ на ряде примеров, максимумы функции $\text{Im } a(\omega)$, которая пропорциональна молекулярному коэффициенту поглощения, могут быть весьма существенно смещены относительно максимумов величины $\kappa(\omega)$. Следует, однако, отметить, что такой путь нахождения молекулярных частот может быть оправдан только в том случае, когда речь идет об окрестности достаточно интенсивных дипольных переходов и вкладом высших мультиполей можно пренебречь (об учете высших мультиполей см. приложение 1).

3. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ АНИЗОТРОПНЫХ КРИСТАЛЛОВ

В качестве примера анизотропного кристалла рассмотрим молекулярный кристалл с $\sigma \geq 1$ молекулами в элементарной ячейке. Если интересоваться оптическими свойствами кристалла в области частот $\omega \gtrsim \omega_1$, где ω_1 — одна из собственных невырожденных частот дипольных колебаний изолированной молекулы, то для ее поляризуемости можно воспользоваться соотношением (более общие результаты см. в гл. 6)

$$a_{ij}(\omega) = \frac{f_1 l_i l_j}{\omega_1^2 - \omega^2}, \quad (18)$$

где f_1 — величина, пропорциональная силе осциллятора $0 \rightarrow 1$ -перехода, а \mathbf{l} — орт, направленный вдоль вектора дипольного момента того же перехода. Поскольку в элементарной ячейке различные молекулы отличаются друг от друга ориентацией, для них, очевидно, тензор поляризуемости

$$a_{ij}^\alpha(\omega) = \frac{f_1 l_i^\alpha l_j^\alpha}{\omega_1^2 - \omega^2} \quad (\alpha = 1, 2, \dots, \sigma). \quad (18a)$$

Подставляя это соотношение в (3) и умножая его скалярно слева на \mathbf{l}^α , для величин $(\mathbf{E}^\alpha \mathbf{l}^\alpha)$ ($\alpha = 1, 2, \dots, \sigma$) получаем систему σ уравнений

$$(\mathbf{E}^\alpha \mathbf{l}^\alpha) - \sum_{\beta} M_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{k}) (\mathbf{E}^\beta \mathbf{l}^\beta) = (\mathbf{E}^\alpha \mathbf{l}^\alpha), \quad (19)$$

где

$$M_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{f_1}{\omega_1^2 - \omega^2} \sum_{ij} Q_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) l_i^\alpha l_j^\beta. \quad (20)$$

Для кристалла с одной молекулой в элементарной ячейке из (19) сразу находим, что

$$(\mathbf{E}^1 \mathbf{l}^1) = [1 - M_{11}(\omega, \mathbf{k})]^{-1} (\mathbf{E}^1 \mathbf{l}^1),$$

так что поляризация единицы объема равна

$$P_i = \frac{1}{v} a_{ij}^{(1)}(\omega) E_j^{(1)} = \frac{f_1 l_i^{(1)} l_j^{(1)}}{v(\omega_1^2 - \omega^2)} \frac{E_j}{1 - M_{11}(\omega, \mathbf{k})}.$$

Используя это соотношение, а также (20), для тензора диэлектрической проницаемости $\epsilon_{ij}^0(\omega, \mathbf{k})$ получаем следующее выражение:

$$\epsilon_{ij}^0(\omega, \mathbf{k}) = \delta_{ij} + \frac{(4\pi f_1/v) l_i l_j}{\omega_1^2 - \omega^2 - f_1 \sum_{i_1 j_1} Q_{i_1 j_1}(\mathbf{k}) l_{i_1} l_{j_1}}. \quad (21)$$

Резонанс этого выражения осуществляется при $\omega = \Omega_1(\mathbf{k})$, где

$$\Omega_1^2(\mathbf{k}) = \omega_1^2 - f_1 \sum_{i_1 j_1} Q_{i_1 j_1}(\mathbf{k}) l_{i_1} l_{j_1}. \quad (22)$$

Тензор (24) отвечает одноосному кристаллу. Если одну из осей координат, например ось x , направить вдоль \mathbf{L} , тензор (24) оказывается приведенным к диагональному виду с отличными от нуля компонентами:

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = 1 \text{ и } \varepsilon_1 = 1 + \frac{4\pi f_1/v}{\omega_1^2 - \omega^2} (1 - M_{11})^{-1}.$$

Перейдем теперь к рассмотрению кристаллов с двумя молекулами в элементарной ячейке. Оптические свойства такого рода молекулярных кристаллов в настоящее время изучены особенно подробно, и именно к этой группе кристаллов относятся кристаллы антрацена, нафталина и многие другие кристаллы ароматического ряда, которым посвящено подавляющее большинство наиболее искусных экспериментальных исследований. В кристаллах типа кристалла антрацена имеются операции симметрии, переводящие молекулы с $\alpha = 1$ в молекулы с $\alpha = 2$. Поэтому при $\mathbf{k} = 0$ либо же векторах $\mathbf{k} \neq 0$ и направленных вдоль или перпендикулярно моноклинной оси имеют место соотношения $M_{11}(\omega, \mathbf{k}) = M_{22}(\omega, \mathbf{k})$ и $M_{12}(\omega, \mathbf{k}) = M_{21}(\omega, \mathbf{k})$. Для таких \mathbf{k} решение системы уравнений (19) менее громоздко. Легко убедиться, что в этом случае

$$(\mathbf{E}^{(\alpha)} \mathbf{I}^{(\alpha)}) = \frac{1}{2} \left[\frac{L_j^{(\alpha)}}{1 - M_{11}(\omega, \mathbf{k}) - M_{12}(\omega, \mathbf{k})} - \frac{(-1)^\alpha L_j^{(\beta)}}{1 - M_{11}(\omega, \mathbf{k}) + M_{12}(\omega, \mathbf{k})} \right] E_j \quad (\alpha = 1, 2), \quad (23)$$

где

$$\mathbf{L}^{(1)} = \mathbf{I}^{(1)} + \mathbf{I}^{(2)}, \quad \mathbf{L}^{(2)} = \mathbf{I}^{(1)} - \mathbf{I}^{(2)}. \quad (23a)$$

Подставляя эти соотношения в выражение для поляризации \mathbf{P} (см. (5)), находим также и выражение для тензора диэлектрической проницаемости *):

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \delta_{ij} + \frac{2\pi}{v} f_1 \left[\frac{L_i^{(1)} L_j^{(1)}}{\Omega_1^2(\mathbf{k}) - \omega^2} + \frac{L_i^{(2)} L_j^{(2)}}{\Omega_2^2(\mathbf{k}) - \omega^2} \right], \quad (24)$$

где

$$\Omega_1^2(\mathbf{k}) = \omega_1^2 - f_1 \sum_{ij} Q_{ij}^{11}(\mathbf{k}) l_i^{(1)} l_j^{(1)} - f_1 \sum_{ij} Q_{ij}^{12}(\mathbf{k}) l_i^{(1)} l_j^{(2)}, \quad (25)$$

$$\Omega_2^2(\mathbf{k}) = \omega_1^2 - f_1 \sum_{ij} Q_{ij}^{11}(\mathbf{k}) l_i^{(1)} l_j^{(1)} + f_1 \sum_{ij} Q_{ij}^{12}(\mathbf{k}) l_i^{(1)} l_j^{(2)}.$$

Так как величины $Q_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ являются аналитическими функциями \mathbf{k} , то же свойство имеет место и для частот $\Omega(\mathbf{k})$ (см. также (22)). Сказанное, конечно, не является удивительным. Как это подчеркивалось в ¹, резонансы тензора $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ осуществляются на так называемых частотах механических экситонов, которые, независимо от модели, являются аналитическими функциями \mathbf{k} . Векторы $\mathbf{L}^{(1)}$ и $\mathbf{L}^{(2)}$ ортогональны. Поэтому, если, например, оси координат x и y направить вдоль направлений $\mathbf{L}^{(1)}$ и $\mathbf{L}^{(2)}$, тензор ε_{ij} оказывается приведенным к диагональному виду с отличными от нуля компонентами:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{xx}(\omega, \mathbf{k}) &= 1 + \frac{2\pi}{v} \frac{F_1}{\Omega_1^2(\mathbf{k}) - \omega^2}, \\ \varepsilon_{yy}(\omega, \mathbf{k}) &= 1 + \frac{2\pi}{v} \frac{F_2}{\Omega_2^2(\mathbf{k}) - \omega^2}, \\ \varepsilon_{zz}(\omega, \mathbf{k}) &= 1, \quad F_1 = f_1 |L^{(1)}|^2, \quad F_2 = f_1 |L^{(2)}|^2. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

*) В рамках теории экситонов Френкеля тензор $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ был вычислен в работе ¹. В этой связи см. также работу ⁴.

Из этих соотношений следует, что для света, распространяющегося вдоль оси z с направлением электрического вектора $\mathbf{E} \parallel \mathbf{L}^{(1)}$, его поглощение должно происходить на частоте $\Omega_1(\mathbf{k})$. Если же направление электрического вектора $\mathbf{E} \parallel \mathbf{L}^{(2)}$, поглощение света имеет место при $\omega = \Omega_2(\mathbf{k})$. Таким образом, хотя колебание в изолированной молекуле на частоте ω_1 предполагалось невырожденным, в спектре поглощения кристалла с двумя молекулами в элементарной ячейке должны появиться две различно поляризованные линии поглощения света *). В настоящее время это явление (давыдовское расщепление) изучено на многочисленных объектах. Интересно, что, хотя оно было обнаружено Давыдовым при обобщении на случай кристаллов с несколькими молекулами френкелевской теории экситонов, для его понимания, а также для объяснения известных экспериментов Обреимова и Прихотько с сотрудниками теория экситонов малого радиуса не являлась необходимой. Как это было показано выше, достаточно было для этого лишь обобщить формулу Лорентц — Лоренца на случай анизотропных кристаллов. В отношении же экситонных спектров в полупроводниках такого уже сказать нельзя. Для их объяснения, как известно, потребовалось создание теории экситонов большого радиуса. Сказанное, конечно, никоим образом не умаляет значения, стимулированного работами Френкеля, Пайерлса, Давыдова и др., развития теории экситонов малого радиуса. Как известно, только в рамках этой теории удается в той или иной мере разобраться в таком явлении, как перенос энергии электронного возбуждения в кристаллах, в оптических свойствах кристаллов при высоких уровнях возбуждения, в нелинейных оптических эффектах, в тонких деталях структуры спектров поглощения и люминесценции света в кристаллах и во многом другом.

Продолжим теперь обсуждение оптических свойств кристаллов в области примесного поглощения света. Ранее, в гл. 2, мы рассматривали только кубические кристаллы. Здесь же, используя полученные выше соотношения для связи действующего поля со средним, исследуем кристаллы анизотропные. Говоря об оптике примесных центров в кристаллах, следует иметь в виду, что, несмотря на то, что эта область спектроскопии твердого тела имеет уже богатую историю, интерес к ней все же не ослабевает. И это обусловлено не только тем, что многие кристаллы с примесями используются в качестве материалов при создании оптических приборов, но и в связи с открытием оптического аналога эффекта Мёссбауэра, эффекта Шпольского, захвата экситонов примесями и многих других интересных оптических явлений. Их анализ выходит за рамки этой методической заметки. Возвращаясь же к ее основной теме, рассмотрим здесь вопрос о том, как диэлектрические свойства матрицы влияют на оптические свойства примеси в анизотропной среде.

4. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ И ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПОЛОС ПРИМЕСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Опять начнем с простейшей модели кристалла, в котором поляризуемость молекул основного вещества в вакууме определяется соотношением (18а). Примесь же, ради простоты, будем считать примесью замещения, для которой тензор поляризуемости $\tilde{a}_{ij}^\alpha(\omega)$ отличается от (18а) лишь

*) Знание тензора ϵ_{ij} (см. (24), (26)) позволяет, конечно, найти положение линий поглощения для произвольных поляризаций и направлений распространения света, а также учесть и эффекты пространственной дисперсии.

значением резонансной частоты и силой осциллятора, так что

$$\tilde{a}_{ij}^{\alpha}(\omega) = \frac{\tilde{f}_{1i}^{(\alpha)} l_j^{(\alpha)}}{(\tilde{\omega}_1)^2 - \omega^2}. \quad (27)$$

Если считать, что примесь распределена равномерно, действующее поле в среднем можно приближенно представить в следующем виде (приближение средней поляризуемости):

$$E_i^{\alpha} = E_i + \sum_{\beta j} Q_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \bar{p}_j^{\beta}, \quad (28)$$

где \bar{p}_i^{β} — средняя поляризация узла β :

$$\bar{p}_i^{\beta} = (1-c) a_{ij}^{\beta} E_j^{\beta} + c \tilde{a}_{ij}^{\beta} E_j^{\beta}, \quad (29)$$

c — отношение числа примесных молекул к полному числу молекул кристалла. Используя теперь (28), (29), (18) и (27), получаем уравнение для величин $(E^{\alpha} I^{\alpha})$, $\alpha = 1, 2, \dots, \sigma$, аналогичное уравнению (19). Легко убедиться в том, что это уравнение имеет вид

$$(E^{\alpha} I^{\alpha}) - \sum_{\beta} \tilde{M}_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{k}) (E^{\beta} I^{\beta}) = (I^{\alpha} E^{\alpha}), \quad (30)$$

где

$$\tilde{M}_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{k}) = \sum_{ij} Q_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) l_i^{\alpha} l_j^{\beta} \left[\frac{(1-c) f_1}{\omega_1^2 - \omega^2} + \frac{c \tilde{f}_1}{\tilde{\omega}_1^2 - \omega^2} \right]. \quad (30a)$$

Для кристаллов с одной молекулой в элементарной ячейке поляризация единицы объема

$$P_i = \frac{1}{v} [(1-c) a_{ij}^{(1)}(\omega) E_j^{(1)} + c \tilde{a}_{ij}^{(1)}(\omega) E_j^{(1)}],$$

так что для тензора $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ получаем выражение

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \delta_{ij} + \frac{4\pi}{v} \left[\frac{(1-c) f_1}{\omega_1^2 - \omega^2} + \frac{c \tilde{f}_1}{(\tilde{\omega}_1)^2 - \omega^2} \right] [1 - \tilde{M}_{11}(\omega, \mathbf{k})]^{-1} l_i l_j. \quad (31)$$

При $c \rightarrow 0$ (31) переходит в (24). Нас же здесь оно интересует при $c \ll 1$, когда в разложении соотношения (31) по степеням c достаточно, наряду с ε_{ij}^0 , сохранить только линейное по c слагаемое. Легко убедиться, что в этом случае

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon_{ij}^0(\omega, \mathbf{k}) + 4\pi N_1 [\tilde{a}_{ij}(\omega) - a_{ij}(\omega)] [1 + \xi(\varepsilon_1^0 - 1)]^2, \quad (32)$$

где $\varepsilon_{ij}^0(\omega, \mathbf{k})$ — тензор диэлектрической проницаемости чистого кристалла, определяемый соотношением (21), множитель

$$= \sum_{ij} v Q_{ij}(\mathbf{k}) l_i l_j, \quad N_1 = \frac{c}{v}.$$

Таким образом, соотношение (32) аналогично полученному ранее соотношению (12a) для кубических кристаллов и является его обобщением на случай анизотропного кристалла рассматриваемого типа.

Прежде чем переходить к рассмотрению кристалла с двумя молекулами в элементарной ячейке, отметим, что так называемое приближение средней поляризуемости, позволяющее вместо неупорядоченной системы кристалл плюс примесь рассматривать идеальный кристалл со средней поляризуемостью молекул (29), является в действительности очень старым, и в прежние времена (см., например, ⁶, § 6) применительно к системам из молекул с вандерваальсовым взаимодействием этому приближению

отвечал термин «приближение аддитивности рефракций». Подчеркнем, однако, что, хотя соотношение (31) и является лишь некоторой весьма удобной экстраполяцией, ее точность при убывании c возрастает, так что линейное по c слагаемое в (32) уже оказывается найденным точно.

Перейдем теперь к кристаллам типа кристалла антрацена с двумя молекулами в ячейке. Поскольку система уравнений (30) отличается от системы уравнений (19) лишь заменой $M_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{k}) \rightarrow \tilde{M}_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{k})$, можем, используя (23), для величин $(E^\alpha I^\alpha)$, удовлетворяющих системе уравнений (30), сразу записать их значения:

$$(E^\alpha I^\alpha) = \frac{1}{2} \left[\frac{L_j^{(1)}}{1 - \tilde{M}_{11} - \tilde{M}_{12}} - \frac{(-1)^\alpha L_j^{(2)}}{1 - \tilde{M}_{11} + \tilde{M}_{12}} \right] E_j \quad (\alpha = 1, 2). \quad (33)$$

Далее, так как тензор диэлектрической проницаемости рассматриваемой среды определяется из соотношения

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) E_j = E_i + \frac{4\pi}{v} (1-c) \sum_{\alpha} a_{ij}^{\alpha} E_j^{\alpha} + \frac{4\pi}{v} c \sum_{\alpha} \tilde{a}_{ij}^{\alpha} E_j^{\alpha}, \quad (34)$$

подставляя (33) в (34), окончательно находим, что

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \delta_{ij} + \frac{2\pi}{v} \left[\frac{(1-c)f_1}{\omega_1^2 - \omega^2} + \frac{cf_1}{\tilde{\omega}_1^2 - \omega^2} \right] \times \\ \times \left(\frac{L_i^{(1)} L_j^{(1)}}{1 - \tilde{M}_{11}(\omega, \mathbf{k}) - \tilde{M}_{12}(\omega, \mathbf{k})} + \frac{L_i^{(2)} L_j^{(2)}}{1 - \tilde{M}_{11}(\omega, \mathbf{k}) + \tilde{M}_{12}(\omega, \mathbf{k})} \right). \quad (35)$$

Соотношение (35), если учесть (30а), в рассматриваемом приближении («приближение аддитивности рефракций» или «приближение средней поляризуемости») полностью определяет зависимость тензора диэлектрической проницаемости от концентрации примеси c . Об оптических свойствах смешанных кристаллов при немалых значениях концентрации c пойдет речь в гл. 5. Здесь же, как и ранее для кристаллов с одной молекулой в элементарной ячейке, рассмотрим случай малых c , когда в разложении по степеням c тензора (35) могут быть опущены слагаемые порядка c^2 , c^3 и т. д. В этом случае, как это следует из (35) (здесь и ниже, ради простоты, полагаем $\tilde{f}_1 = f_1$, что оправдано для изотопической примеси),

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon_{ij}^0(\omega, \mathbf{k}) + \frac{2\pi}{v} cf_1 \left(\frac{1}{\tilde{\omega}_1^2 - \omega^2} - \frac{1}{\omega_1^2 - \omega^2} \right) \times \\ \times \left[\frac{L_i^{(1)} L_j^{(1)}}{(1 - M_{11} - M_{12})^2} + \frac{L_i^{(2)} L_j^{(2)}}{(1 - M_{11} + M_{12})^2} \right]. \quad (36)$$

Если принять во внимание (20), то легко убедиться в том, что фигурирующее в (36) слагаемое порядка $c/(\omega_1^2 - \omega^2)$ при $\omega \rightarrow \omega_1$ тождественно обращается в нуль (аналогичная ситуация имеет место и для ранее рассмотренных кубических кристаллов и анизотропных кристаллов с одной молекулой в элементарной ячейке; см. (12а) и (32) соответственно). Таким образом, в области частоты примесного поглощения, т. е. поглощения, интенсивность которого пропорциональна концентрации примеси, единственный резонирующий член в (36) имеет вид

$$\delta\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{2\pi}{v} c \frac{f_1}{\omega_1^2 - \omega^2} \left[\frac{L_i^{(1)} L_j^{(1)}}{(1 - M_{11} - M_{12})^2} + \frac{L_i^{(2)} L_j^{(2)}}{(1 - M_{11} + M_{12})^2} \right]. \quad (37)$$

Если, однако, вспомнить сказанное в гл. 2 о роли поправки на локальное поле в спектрах примеси, соотношение (37) можно было бы написать сразу, не прибегая к разложению выражения (35) в ряд по степеням c .

Действительно, в изолированной молекуле изотопической примеси с ориентацией α дипольный момент перехода $\mathbf{p}^\alpha = \mathbf{p}l^\alpha$. Отвечающее этому дипольному моменту его эффективное значение должно быть определено из условия

$$-\mathbf{p}^\alpha \mathbf{E}^\alpha = -\mathbf{p}_{\text{eff}}^\alpha \mathbf{E}. \quad (38)$$

Используя теперь соотношения (23), находим, что

$$\mathbf{p}_{\text{eff}}^\alpha = \frac{p}{2} \left(\frac{L^{(1)}}{1-M_{11}-M_{12}} - \frac{(-1)^\alpha L^{(2)}}{1-M_{11}+M_{12}} \right). \quad (39)$$

Так как, с другой стороны, по определению

$$\delta \varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{4\pi}{v} c \frac{f_1}{p^2} \sum_{\alpha} \frac{(\mathbf{p}_{\text{eff}}^\alpha)_i (\mathbf{p}_{\text{eff}}^\alpha)_j}{\tilde{\omega}_1^2 - \omega^2}, \quad (40)$$

подстановка (39) в (40) сразу приводит к соотношению (37).

Соотношение (37) позволяет провести анализ зависимости интенсивности примесного поглощения от поляризации падающего света. В рамках теории экситонов малого радиуса и как раз для примесей рассматриваемого типа (т. е. для изотопических примесей замещения) этот вопрос обсуждался в работах Рашбы (о них см. в работах ⁷, а также ²). Для обсуждаемой модели кристалла тензор $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ оказывается приведенным к диагональному виду, если координатные оси, например оси x и y , направить вдоль направлений векторов $\mathbf{L}^{(1)}$ и $\mathbf{L}^{(2)}$. В этом случае

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{11}(\omega, \mathbf{k}) &= \varepsilon_{11}^0(\omega, \mathbf{k}) + \frac{2\pi}{v} c \frac{f_1}{\tilde{\omega}_1^2 - \omega^2 + i\delta} \frac{|\mathbf{L}^{(1)}|^2}{(1-M_{11}-M_{12})^2}, \\ \varepsilon_{22}(\omega, \mathbf{k}) &= \varepsilon_{22}^0(\omega, \mathbf{k}) + \frac{2\pi c}{v} \frac{f_1}{\tilde{\omega}_1^2 - \omega^2 + i\delta} \frac{|\mathbf{L}^{(2)}|^2}{(1-M_{11}+M_{12})^2}, \\ \varepsilon_{33}(\omega, \mathbf{k}) &= 1, \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

где учтена также возможность слабого затухания. Допустим, например, что свет поляризован вдоль оси x . Предполагая, что на частоте $\omega \approx \tilde{\omega}_1$ матрица прозрачна, для коэффициента поглощения примеси κ_I находим

$$\kappa_I(\omega) = \frac{\pi c}{2v\tilde{\omega}_1} \frac{1}{n_1^0(\omega)} \frac{f_1 |\mathbf{L}^{(1)}|^2 \delta(\omega - \tilde{\omega}_1)}{(1-M_{11}-M_{22})^2}, \quad (42)$$

где $n_1^0(\omega) = \sqrt{\varepsilon_{xx}^0(\omega, \mathbf{k})}$ — коэффициент преломления матрицы для света, поляризованного вдоль оси x (см. (26)). Аналогично, для света, поляризованного вдоль оси y ,

$$\kappa_{II}(\omega) = \frac{\pi c}{2v\tilde{\omega}_1} \frac{1}{n_2^0(\omega)} \frac{f_1 |\mathbf{L}^{(2)}|^2 \delta(\omega - \tilde{\omega}_1)}{(1-M_{11}+M_{12})^2}, \quad (43)$$

где $n_2^0(\omega) = \sqrt{\varepsilon_{yy}^0(\omega, \mathbf{k})}$ (см. (26)). Отношение соответствующих этим κ и κ_{II} интегральных интенсивностей поглощения $\bar{\kappa}$, определяемых величиной $\int \kappa(\omega) d\omega$, очевидно, равно

$$\frac{\bar{\kappa}_I(\tilde{\omega}_1)}{\bar{\kappa}_{II}(\tilde{\omega}_1)} = \frac{n_2^0(\tilde{\omega}_1)}{n_1^0(\tilde{\omega}_1)} - \frac{|\mathbf{L}^{(1)}|^2 (1-M_{11}+M_{12})^2}{|\mathbf{L}^{(2)}|^2 (1-M_{11}-M_{12})^2}. \quad (44)$$

Для того чтобы этому соотношению придать более наглядный характер, обратимся вновь к тензору диэлектрической проницаемости чистого кристалла (26). Принимая во внимание соотношения (20) и (25),

соотношение (44) можно переписать в следующем виде:

$$\frac{\bar{\kappa}_I(\tilde{\omega}_1)}{\bar{\kappa}_{II}(\tilde{\omega}_1)} = \frac{n_2^0(\tilde{\omega}_1) F_1 [\tilde{\omega}_1^2 - \Omega_2^2(\mathbf{k})]^2}{n_1^0(\tilde{\omega}_1) F_2 [\tilde{\omega}_1^2 - \Omega_1^2(\mathbf{k})]^2}. \quad (45)$$

Если частота $\tilde{\omega}_1$ близка к частотам собственного поглощения, так что разность $|\tilde{\omega}_1 - \Omega_{1,2}|$ достаточно мала, соотношение (45) можно также записать в виде

$$\frac{\bar{\kappa}_I}{\bar{\kappa}_{II}} = \frac{n_2^0(\tilde{\omega}_1) F_1 (\tilde{\omega}_1 - \Omega_2(\mathbf{k}))^2}{n_1^0(\tilde{\omega}_1) F_2 (\tilde{\omega}_1 - \Omega_1(\mathbf{k}))^2}. \quad (46)$$

Из этого соотношения следует, что при стремлении частоты $\tilde{\omega}_1$, например, к частоте Ω_1 , величина $\bar{\kappa}_I$ может стать аномально большой по сравнению с $\bar{\kappa}_{II}$. Таким образом, поглощение на частоте примеси становится резко поляризованным, хотя вдали от частот Ω_1 и Ω_2 резкая поляризация примесного поглощения может и отсутствовать. Соотношение (46), правда, при $\mathbf{k} = 0$, было получено в работах Рашбы ⁷. Значение учета пространственной дисперсии в соотношении (46) мы обсудим несколько позже. Здесь же хотелось бы только сказать несколько слов о природе эффекта, выражаемого формулой (46). Как это следует из соотношения (39), этот эффект полностью обусловлен учетом поправки на внутреннее поле, которая как раз и возрастает с приближением частоты $\tilde{\omega}_1$ к резонансам тензора диэлектрической проницаемости чистого кристалла. Этот механизм влияния матрицы, конечно, имеет место и для кристаллов любой структуры, а также и для примесей внедрения. Однако в разных случаях структура и влияние внутреннего поля могут быть различными. Например, для кубических кристаллов, как это видно из (12а), а также для кристаллов с одной молекулой в элементарной ячейке, при той же зависимости от частоты $\tilde{\omega}_1$, величина $\bar{\kappa}$ оказывается пропорциональной не первой, как в (42), а второй степени силы осциллятора перехода в матрице.

Продолжим теперь обсуждение соотношения (46). Если частота $\tilde{\omega}_1$ лежит в области интенсивного дипольного перехода в матрице и именно этот переход определяет в рассматриваемой области частот дисперсию коэффициентов преломления $n_{1,2}^0(\omega)$, то при $\tilde{\omega}_1 < \Omega_1(0)$, $\Omega_2(0)$ и малых разностях $|\Omega_{1,2} - \omega_1|$, однако таких, что пространственная дисперсия среды может еще не учитываться, имеет место

$$n_1^0(\omega) \sim \sqrt{\frac{F_1}{\omega - \Omega_1(0)}}, \quad n_2^0(\omega) \sim \sqrt{\frac{F_2}{\omega - \Omega_2(0)}}.$$

В этих условиях соотношение (46) принимает вид

$$\frac{\bar{\kappa}_I}{\bar{\kappa}_{II}} = \sqrt{\frac{F_1}{F_2}} \left(\frac{\tilde{\omega}_1 - \Omega_2(0)}{\tilde{\omega}_1 - \Omega_1(0)} \right)^{3/2}. \quad (47)$$

Если же становится важным учет пространственной дисперсии, то, так как при малых \mathbf{k}

$$\begin{aligned} \Omega_1(\mathbf{k}) &= \Omega_1(0) + \mu_1 (n_1^0)^2(\omega), \\ \Omega_2(\mathbf{k}) &= \Omega_2(0) + \mu_2 (n_2^0)^2(\omega), \end{aligned} \quad (48)$$

соотношение (46) можно записать следующим образом:

$$\frac{\bar{\kappa}_I}{\bar{\kappa}_{II}} = \frac{F_1}{F_2} \left\{ \frac{\sqrt{n_2^0(\tilde{\omega}_1)} [\tilde{\omega}_1 - \Omega_2(0) - \mu_2 (n_2^0)^2(\tilde{\omega}_1)]}{\sqrt{n_1^0(\tilde{\omega}_1)} [\tilde{\omega}_1 - \Omega_1(0) - \mu_1 (n_1^0)^2(\tilde{\omega}_1)]} \right\}^2, \quad (49)$$

где $n_{1,2}^0$ удовлетворяют уравнениям

$$\begin{aligned} n_1^2(\tilde{\omega}_1) &= \varepsilon_{xx}^0(\tilde{\omega}_1, \mathbf{k}) = 1 + \frac{2\pi}{v} \frac{F_1}{\Omega_1^2(0) + \mu_1 n_1^2 - \tilde{\omega}_1^2}, \\ n_2^2(\omega_1) &= \varepsilon_{yy}^0(\tilde{\omega}_1, \mathbf{k}) = 1 + \frac{2\pi}{v} \frac{F_2}{\Omega_2^2(0) + \mu_2 n_2^2 - \tilde{\omega}_1^2}. \end{aligned} \quad (50)$$

Как известно (см., например, ¹), характер зависимости $n_1(\omega)$ и $n_2(\omega)$ определяется знаками коэффициентов μ_1 и μ_2 соответственно. Поэтому экспериментальное изучение отношения (49), в принципе, могло бы быть использовано для выявления эффектов пространственной дисперсии кристалла-матрицы. Этому, однако, препятствует затухание возбужденных состояний как примеси, так и матрицы. Если ширины уровней этих состояний достаточно велики, то «подобраться» к частоте $\Omega_1(0)$ и отделить поглощение примеси от поглощения матрицы становится практически невозможным. Тем не менее для сравнения полученных выше соотношений с аналогичными соотношениями, полученными в рамках микротeorии (теории экситонов), уширения термов примеси и кристалла принимать во внимание не будем, поскольку именно в непосредственной близости к частоте $\Omega_1(0)$ проявляются не только упомянутые выше эффекты пространственной дисперсии, но и различия с результатами микротeorии. Рассмотрим эти результаты более подробно. Из работ ⁷ следует, что интегральные интенсивности поглощения $\bar{\kappa}_\mu$ пропорциональны, наряду с фигурирующими в (42) и (43) величинами $F_\mu/(\tilde{\omega}_1 - \Omega_\mu)^2$, также одному и тому же множителю $|u(0)|^2$, который определяется соотношением (см. также приложение 2)

$$|u(0)|^{-2} = \frac{\tilde{\omega}_1 - \omega_1}{N_0} \sum_{\mathbf{k}, \mu=1,2} \frac{|u_\mu(\mathbf{k})|^2}{[\omega_\mu - \Omega_\mu(\mathbf{k})]^2}, \quad (51)$$

где коэффициенты $u_\mu(\mathbf{k})$ удовлетворяют условию нормировки

$$\sum_{\mu} |u_\mu(\mathbf{k})|^2 = 1 \quad (52)$$

и где ω_μ — частота примесного центра, которая по мере стремления $\tilde{\omega}_1 \rightarrow \Omega_1(0)$ уже начинает заметно отличаться от $\tilde{\omega}_1$. Однако для частот $\tilde{\omega}_1$, достаточно удаленных от $\Omega_{1(0)}$, частота $\omega_\mu \approx \tilde{\omega}_1$, и с точностью до малых членов порядка $\delta = |[\Omega_1(0) - \Omega_2(0)]/(\tilde{\omega}_1 - \Omega_1)|$ величина $|u(0)|^2$ оказывается равной единице. Поэтому в этой области частот не только для отношения $\bar{\kappa}_I/\bar{\kappa}_{II}$, но и для самих величин $\bar{\kappa}_{I,II}$ полученные выше результаты и результаты микротeorии оказываются совпадающими. При стремлении же $\tilde{\omega}_1$ к $\Omega_1(0)$ величина $|u(0)|^2$ убывает, и, например, если $\mu_1 > 0$, то $|u(0)|^2 \sim V \Omega_1(0) - \tilde{\omega}_1$ (см. ⁷). В этих условиях возбужденное состояние локального центра, как это было показано в работах ⁷, уже охватывает не только примесную молекулу, но также и некоторое число ближайших к примеси молекул растворителя. Величина же $|u(0)|^2$ определяет в этих условиях вероятность быть в возбужденном состоянии самой молекуле примеси, и ее убывание при $\tilde{\omega}_1 \rightarrow \Omega_1(0)$, обусловленное «расплыванием» локального возбужденного состояния, имеет, таким образом, вполне ясный физический смысл.

Именно в терминах этого «расплывания» во всех известных нам работах, касающихся примесного поглощения, дается интерпретация резкой поляризации примесных линий при $\tilde{\omega}_1 \rightarrow \Omega_1(0)$. Однако, как это следует из предыдущего, в действительности основным эффектом, приводящим

к резкой поляризации, является давно известный эффект поправки на внутреннее поле, причем в отношении $\bar{\chi}_I/\bar{\chi}_{II}$ величина $|u(0)|^2$ вообще не входит, а в выражениях для $\bar{\chi}_I$ и $\bar{\chi}_{II}$ приводит лишь к появлению дополнительных относительно слабых корневых зависимостей от частоты *).

Любопытно, что относительная слабость эффекта «расплывания» следует фактически из данных экспериментов. Так, в работах ⁸ для дейтерозамещенных нафталина в нафталине наблюдалось изменение величины $\bar{\chi}_I$ почти на два порядка, тогда как в этих же условиях, согласно оценкам самих авторов работ ⁸, даже минимальное значение $|u(0)|^2$ оказалось около 0,5 (для дейтерозамещенных бензола минимальное значение величины $|u(0)|^2$, согласно ⁸, даже равно 0,8). То обстоятельство, что при «расплывании» возбужденного состояния локального центра поправки на внутреннее поле остаются неизменными, не являются, конечно, удивительным. Оно обусловлено тем, что в условиях, когда радиус упомянутого состояния мал по сравнению с длиной волны света, поправка на внутреннее поле от величины этого радиуса практически не зависит (об учете поправок на внутреннее поле в ионных кристаллах см. также ¹⁸).

5. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

В этой главе мы обсудим некоторые особенности спектра электромагнитных волн в смешанных кристаллических растворах, используя выражения для тензора диэлектрической проницаемости раствора, найденные в приближении средней поляризуемости. Известно, что в этом приближении оказываются утерянными эффекты концентрационного уширения спектров поглощения. В то же время, как это показано в работах ⁹, где фактически изучались поправки к приближению средней поляризуемости, это приближение оказывается более или менее пригодным для изучения сравнительно грубых черт спектра, таких, например, как зависимость положения центра полос поглощения от состава раствора, и некоторых других.

Однако для описания дисперсии и оптической анизотропии кристаллических растворов вне полосы поглощения приближение средней поляризуемости может обладать уже очень высокой точностью. Такая точность описания обусловлена тем, что концентрационное уширение в кристаллах рассматриваемого типа (между молекулами действуют только силы Ван-дер-Ваальса) не влияет на интегральную силу осциллятора перехода. Более того, для большого количества изотропных смесей, как жидких, так и кристаллических, приближение средней поляризуемости или давно известное и эквивалентное ему приближение аддитивности рефракций, по крайней мере для области прозрачности, лежит даже в основе разработанного Обреимовым анализа состава многокомпонентных смесей (подробности см. в работе ¹⁰, а также в книге ⁶, § 6).

Причина высокой точности приближения аддитивности рефракций лежит, очевидно, в том, что, хотя в этом приближении структура полос поглощения оказывается найденной неверно, вдали от полос поглощения вносимая в значения коэффициентов преломления погрешность оказывается малой величиной порядка $\delta/|\omega - \Omega| \ll 1$, где δ — ширина резонанса, Ω — резонансная частота, ω — частота в области прозрачности.

*) То, что речь идет о различных по своей природе эффектах, становится особенно очевидным, если учесть, что величина действующего поля в месте расположения примеси от свойств примеси практически не зависит (см. приложение 2).

Даже при $\delta \approx 10^2 \text{ см}^{-1}$ и $|\omega - \Omega| = 10^4 \text{ см}^{-1}$ эта погрешность порядка 10^{-2} *). Нам не известны какие-либо упоминания в литературе об эквивалентности, по крайней мере применительно к молекулярным кристаллам, приближения средней поляризуемости и приближения аддитивности рефракций. По-видимому, это обстоятельство не было замечено, так что многие, полученные до появления первых работ по теории экситонов малого радиуса, результаты и подходы оказались прочно забытыми. Когда же, уже в более позднее время, возникла потребность анализа свойств смешанных кристаллических растворов, начался процесс повторного «открытия», в частности, и давно разработанных, но, увы, забытых подходов.

Проиллюстрируем метод средней поляризуемости на примере спектра бинарной смеси изотопических молекул в кубическом кристалле. Из соотношения (11) для этого случая следует, что

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi N_0 \bar{a}}{1 - (4\pi/3) N_0 \bar{a}}, \quad (53)$$

$$\bar{a} = (1 - c) a + c \bar{a}$$

(c — относительная концентрация примеси). Таким образом, резонансы $\varepsilon(\omega)$ отвечают частотам, зависящим от c и удовлетворяющим уравнению

$$\frac{1}{A} = \frac{1-c}{\omega_1^2 - \omega^2} + \frac{c}{\bar{\omega}_1^2 - \omega^2}, \quad (54)$$

где $A = (4\pi/3) N_0 f_1$.

При получении этого соотношения мы воспользовались тем, что поляризуемости разных изотопических молекул имеют вид (8) и отличаются друг от друга только значением резонансных частот. Уравнение (54) позволяет проследить в рассматриваемом приближении смещение линий поглощения смеси в зависимости от ее состава. Зависимость же от состава смеси для частот продольных волн можно проследить из уравнения $\varepsilon(\omega) = 0$. Используя (53), находим, что эти частоты удовлетворяют уравнению

$$-\frac{1}{2A} = \frac{1-c}{\omega_1^2 - \omega^2} + \frac{c}{\bar{\omega}_1^2 - \omega^2}. \quad (55)$$

Аналогично можно найти зависимость от состава смеси, например, частот поверхностных волн (из условия $\varepsilon(\omega) = -1$; из-за удаления от резонанса точность определения этих частот повышается), а также многие другие характеристики смеси, определяемые ее диэлектрической проницаемостью. Столь же элементарно могут быть рассмотрены и анизотропные кристаллические растворы. Для таких растворов, состоящих из двух типов изотопических молекул, с решеткой с двумя молекулами в элементарной ячейке, тензор диэлектрической проницаемости в приближении аддитивности рефракций был получен ранее (см. выражение (35)). Из этого выражения следует, что в поляризации $L^{(1)}$ резонансам тензора ε_{ij} отвечают частоты ω , удовлетворяющие уравнению

$$1 - \tilde{M}_{11}(\omega, \mathbf{k}) - \tilde{M}_{12}(\omega, \mathbf{k}) = 0, \quad (55a)$$

а в поляризации $L^{(2)}$ — удовлетворяющие уравнению

$$1 - \tilde{M}_{11}(\omega, \mathbf{k}) + \tilde{M}_{12}(\omega, \mathbf{k}) = 0. \quad (56)$$

*) Таким образом, измерения дисперсии в области прозрачности можно использовать для анализа состава смеси. Знание этого состава необходимо при интерпретации результатов по концентрационному уширению и сравнении их с теорией.

Используя (30а), уравнения (55) и (56) можно представить в виде

$$\frac{1}{A_{11} - A_{12} (-1)^\rho} = \frac{1-c}{\omega_1^2 - \omega^2} + \frac{c}{\tilde{\omega}_1^2 - \omega^2} \quad (\rho = 1, 2), \quad (57)$$

где

$$A_{11} = f_1 \sum_{ij} Q_{ij}^{11} l_i^1 l_j^1, \quad A_{12} = f_1 \sum_{ij} Q_{ij}^{12} l_i^1 l_j^2.$$

Из уравнения (57) следует, что каждой из поляризаций $\rho = 1, 2$ в спектре поглощения света должен соответствовать дублет линий. Если для каждой из поляризаций ρ решения уравнения (57) обозначить через $\Omega_{\rho\lambda}^2$, $\lambda = 1, 2$, то после разложения на элементарные дроби тензор $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ можно также представить в следующем виде:

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \delta_{ij} + \sum_{\rho, \lambda} \frac{\Pi_{\rho\lambda}}{\Omega_{\rho\lambda}^2 - \omega^2} L_i^{(\rho)} L_j^{(\rho)}, \quad (58)$$

где

$$\Pi_{\rho\lambda} = \frac{2\pi}{v} \frac{f_1}{[A_{11} - (-1)^\rho A_{12}]^2} \left[\frac{1-c}{(\omega_1^2 - \Omega_{\rho\lambda}^2)^2} + \frac{c}{(\tilde{\omega}_1^2 - \Omega_{\rho\lambda}^2)^2} \right]^{-1} \quad (\rho = 1, 2, \lambda = 1, 2). \quad (59)$$

Решения уравнения (57), а также соотношения (58) и (59) в рассматриваемом приближении полностью определяют как функцию c не только интенсивность и положение полос поглощения света в кристалле, но и дисперсию показателей преломления. Полученные выше соотношения элементарно обобщаются и на случай многокомпонентных изотопических растворов. При этом уравнения (30) и (58) сохраняют свой вид, однако вместо (30а) и соответственно (57) и (59) имеют место более общие соотношения

$$\tilde{M}_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{k}) = \sum_k \frac{f_1^k c_k}{(\omega_k^2 - \omega^2)} \sum_{ij} Q_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) l_i^\alpha l_j^\beta, \quad (60)$$

где c_k — относительные концентрации, $k = 1, 2, \dots, s$, так что $\sum_k c_k = 1$,

$$\frac{1}{A_{11} - (-1)^\rho A_{12}} = \sum_k \frac{c_k}{\omega_k^2 - \omega^2}, \quad (57a)$$

$$\Pi_{\rho\lambda} = \frac{2\pi}{v} \frac{f_1}{[A_{11} - (-1)^\rho A_{12}]^2} \left[\sum_k \frac{c_k}{(\omega_k^2 - \Omega_{\rho\lambda}^2)^2} \right]^{-1}, \quad (59a)$$

где $\Omega_{\rho\lambda}^2$ ($\lambda = 1, 2, \dots, s$) — корни уравнения (57а) при фиксированном $\rho = 1, 2$.

Подчеркнем, что получающиеся при этом результаты для положений линий и интенсивностей поглощения таких растворов совпадают с результатами работы ¹¹, полученными в рамках теории экситонов малого радиуса с использованием приближения, тождественного приближению средней поляризуемости (приближению аддитивности рефракций; в этой работе тензор $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ целиком не был найден).

В рамках излагаемого здесь метода действующего поля совершенно аналогично могут быть рассмотрены также не только изотопические смеси, но и молекулярные смеси из совершенно различных молекул. При этом следует лишь иметь в виду, что, в отличие от изотопических молекул, у которых все статические мультиполи можно с большой точностью считать не зависящими от изотопического состава, в этом более общем случае для отдельных молекул в растворе резонансные частоты ω^k становятся

функциями состава. Причина появления этой зависимости элементарна и обусловлена наличием упоминавшегося в гл. 1 сдвига резонансной частоты отдельной молекулы. Как указывалось, этот сдвиг обусловлен изменением энергии взаимодействия статических мультиполей молекулы при ее возбуждении с окружением. Для разных составов смеси это окружение различно, что и приводит к указанной зависимости. Учтем ее, для чего введем следующие обозначения: ω_k^0 — резонанс молекулы в вакууме, D_{kl} — смещение этого резонанса при наличии окружения, состоящего только из молекул сорта l . Ясно, что в приближении средней поляризуемости для смеси

$$\omega_i^k \equiv \omega_i^k(c_1, c_2, \dots) = \omega_k^0 + \sum_l D_{kl}c_l. \quad (64)$$

6. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ СРЕДЫ И ЭНЕРГИЯ РЕЗОНАНСНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ ПРИМЕСИ ДРУГ С ДРУГОМ

В оптике кристаллов с примесями существует целый ряд задач, для решения которых необходимо знание матричного элемента оператора энергии взаимодействия молекул примеси друг с другом, отвечающего переносу энергии внутримолекулярного (электронного или колебательного) возбуждения от одной молекулы примеси к другой. В качестве важнейших примеров такого рода укажем задачу о нахождении структуры примесной экситонной зоны, а также задачу о расчете вероятности безызлучательного переноса энергии между достаточно удаленными примесными молекулами.

Ограничимся здесь ситуацией, когда основную роль, как это и имеет место в случае механизма Форстера — Декстера — Галанина, играет энергия диполь-дипольного взаимодействия. В вакууме оператор этой энергии

$$\hat{V}_{AB}^0 = \frac{\hat{P}_A \hat{P}_B r^2 - 3(\hat{P}_A \mathbf{r})(\hat{P}_B \mathbf{r})}{r^5}, \quad (62)$$

где \hat{P}_A и \hat{P}_B — операторы дипольных моментов молекул примеси А и В, \mathbf{r} — вектор, соединяющий центры этих молекул. Если в начальном состоянии молекула А находилась в возбужденном состоянии f , молекула В — в основном, а в конечном, наоборот, молекула А — в основном, а молекула В — в f -м возбужденном (молекулы, ради простоты, предполагаем одинаковыми), то отвечающий этому переходу матричный элемент оператора \hat{V}_{AB}^0 имеет, очевидно, вид

$$V_{AB}^{f,0f} = \frac{r^2 P_A^{f0} P_B^{0f} - 3(P_A^{f0} \mathbf{r})(P_B^{0f} \mathbf{r})}{r^5}. \quad (63)$$

Если молекулы примеси находятся в поляризующей среде, то в оператор энергии взаимодействия и его матричный элемент должны быть внесены соответствующие коррективы. На первый взгляд могло бы показаться, что для этого, например, в изотропной среде и при $c/\omega_{0f} \gg r \gg d$, где d — постоянная решетки кристалла, матричный элемент (63) достаточно просто поделить на $\epsilon(\omega_{0f})$, где $\epsilon(\omega_{0f})$ — диэлектрическая проницаемость растворителя на частоте ω_{0f} . Такое заключение, однако, было бы не вполне правильным, хотя оно и отвечает известному результату, полученному в рамках феноменологических уравнений Максвелла. Если в эти уравнения в качестве источника ввести в некоторой точке А точечный диполь $\mu_A(\omega_{0f})$, создаваемое этим диполем электрическое поле оказывается порядка $\mu_A/\epsilon r^3$, так что для энергии взаимодействия действительно

получаем величину порядка

$$u \sim \frac{\mu_{AB}}{\varepsilon(\omega_{0f}) r^3}. \quad (64)$$

Следует, однако, учесть, что все входящие в феноменологические уравнения Максвелла величины также должны рассматриваться как феноменологические, могущие сильно отличаться от соответствующих им величин микроскопических. В случае, например, диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$ это обстоятельство, конечно, хорошо известно. Оно в данном случае выражается в отличии поляризуемости отдельных молекул от поляризуемости кристалла. Оказывается (см. ¹²), что такого рода эффект имеет место и для диполя перехода — матричного элемента дипольного момента молекулы и состоит в том, что феноменологическое или эффективное значение этого диполя в среде существенно отличается от соответствующего значения в вакууме. В частности, для изотропной среды вместо (63) имеет место соотношение

$$(V_{AB}^{f0, 0f})_{\text{eff}} = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 V_{AB}^{f0, 0f}, \quad (65)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость среды на частоте перехода.

С использованием микротeorии его вывод приведен в работе ¹², где также учтены и некоторые поправки микроскопической природы (смещение примесного терма и некоторая делокализация возбуждения). Если, однако, частота перехода ω_{0f} достаточно удалена от резонансов $\varepsilon(\omega)$, что и будет в дальнейшем, ради простоты, предполагаться, эти поправки несущественны, и мы на них останавливаться не будем. Здесь же отметим, что, так как в (65) новые по сравнению с (63) множители имеют макроскопическую природу, их появление легко понять на основе весьма элементарных и достаточно общих рассуждений.

Действительно, так как влияние поляризации среды на энергию диполь-дипольного взаимодействия обусловлено обменом виртуальными квантами электромагнитного поля в среде, как раз и удовлетворяющего феноменологическим уравнениям Максвелла, необходимо знание энергии взаимодействия примесей именно с этим полем. Если обратиться к соотношению (38), приходим к выводу, что в качестве дипольного момента, фигурирующего в этой энергии, выступает не его вакуумная величина, а некоторое эффективное значение, найденное с учетом поправки на внутреннее поле. В изотропной среде это $\mu_A = [(\varepsilon + 2)/3] P_A^{0f}$, что, если учесть (64), как раз и дает (65). Сказанное, конечно, справедливо для непроводящих сред применительно к локальным центрам любой природы. Изложенный же в гл. 3 метод учета поправок на внутреннее поле позволяет весьма элементарно рассмотреть влияние поляризации растворителя на энергию резонансного обмена в молекулярных средах любой симметрии.

В связи с широким размахом экспериментальных исследований по переносу энергии определим общий вид энергии диполь-дипольного резонансного безызлучательного взаимодействия в анизотропных молекулярных кристаллах (некоторые более частные результаты для кристаллов с одной молекулой в элементарной ячейке см. в работах ^{12, 13}). Для этого нам придется несколько обобщить результаты, изложенные в гл. 3. Допустим, что $a_\nu(\omega)$, $\nu = 1, 2, 3$, — главные значения тензора поляризуемости отдельной молекулы, а l^ν — направления его главных осей. Тогда, очевидно, этот тензор можно представить в виде

$$a_{ij}^\alpha(\omega) = \sum_\nu a_\nu(\omega) l_i^{\alpha\nu} l_j^{\alpha\nu}. \quad (66)$$

Если в молекуле учесть только одно из ее возбужденных состояний, соотношение (66) переходит в (18а). В области прозрачности, однако, в поляризуемость молекулы сравнимый вклад вносят уже многие ее возбужденные состояния, так что приближение (18а) становится недостаточным. Аналогичная ситуация имеет место, конечно, и для кристаллических растворов. В этом случае в приближении средней поляризуемости (приближении аддитивности рефракций), например, для изотопических смесей вместо (66) следует использовать соотношение

$$a_{ij}^{\alpha}(\omega) = \sum_{\nu} \bar{a}_{\nu}(\omega) l_i^{\alpha\nu} l_j^{\alpha\nu}, \quad (66a)$$

$$\bar{a}_{\nu}(\omega) = \sum_{\rho} c_{\rho} a_{\nu}^{\rho}(\omega),$$

где c_{ρ} — относительная концентрация изотопа ρ , $a_{\nu}^{\rho}(\omega)$, $\nu = 1, 2, 3$, — соответствующие главные значения тензора поляризуемости молекулы. Используя теперь соотношения (1), (2) и (66), находим, что проекции внутреннего поля \mathbf{E}^{α} на направления $\mathbf{I}^{\alpha\nu}$, т. е. величины $(\mathbf{E}^{\alpha} \mathbf{I}^{\alpha\nu})$, удовлетворяют системе уравнений ($\alpha = 1, 2, \dots, \sigma$, $\nu = 1, 2, 3$)

$$(\mathbf{E}^{\alpha} \mathbf{I}^{\alpha\nu}) = (\mathbf{E} \mathbf{I}^{\alpha\nu}) + \sum_{\beta\nu'} M_{\alpha\beta}^{\nu\nu'}(\omega, \mathbf{k}) (\mathbf{E}^{\beta} \mathbf{I}^{\beta\nu'}), \quad (67)$$

где

$$M_{\alpha\beta}^{\nu\nu'}(\omega, \mathbf{k}) = a^{\nu'}(\omega) \sum_{ij} Q_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) l_i^{\alpha\nu} l_j^{\beta\nu'}. \quad (68)$$

Поскольку при фиксированном α орты $\mathbf{I}^{\alpha\nu}$ образуют тройку взаимно ортогональных векторов, решение неоднородной системы уравнений (67) позволяет найти в соотношении (4) вид тензора $A_{ij}^{\alpha}(\omega, \mathbf{k})$. Поэтому, если $p_A^{0f, \alpha}$ — вакуумное значение матричного элемента дипольного момента примеси замещения в узле α , то для его эффективного значения получаем

$$\mu_{Ai}^{0f, \alpha} = (p_A^{0f, \alpha})_j A_{ji}^{\alpha}(\omega, \mathbf{k}),$$

так что, при неучете пространственной дисперсии, искомая энергия диполь-дипольного взаимодействия принимает вид

$$V_{AB}(r) = -(\mathbf{p}_A^{0f, \alpha})_j A_{jii}^{\alpha}(\omega^{0f}) A_{jzj}^{\alpha'}(\omega^{0f}) (\mathbf{p}_B^{j0, \alpha'})_{jz} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \frac{1}{\sqrt{\epsilon_{\alpha\beta}^{-1} x_{\alpha} x_{\beta}}} (\det \epsilon_{\alpha\beta}^{-1})^{1/2}, \quad (68a)$$

где $\epsilon_{\alpha\beta}(\omega^{0f})$ — тензор диэлектрической проницаемости растворителя на частоте ω^{0f} .

Учет пространственной дисперсии приводит (см. ^{2, 12}) к появлению в $V_{AB}(r)$ дополнительных и более быстро убывающих с ростом r слагаемых. Эти слагаемые, однако, важны только для частот ω^{0f} , достаточно близких к частотам собственного поглощения среды. Для изотропной среды соотношение (68), естественно, переходит в (65). В частном же случае кристалла с одной анизотропной молекулой в ячейке и, кроме того, в приближении (18а) выражение (68) переходит в полученное Конобеевым и Каменоградским (см. ¹³), использовавшими, как и в работе ¹², аппарат теории экситонов малого радиуса.

Наконец, отметим, что решение системы уравнений (67) как для чистых кристаллов, так и для изотопических кристаллических растворов (при этом $M_{\alpha\beta}^{\nu\nu'} \rightarrow \tilde{M}_{\alpha\beta}^{\nu\nu'}$, $a^{\nu}(\omega) \rightarrow \bar{a}^{\nu}(\omega)$) позволяет обобщить все изложенные выше результаты на случай учета в молекуле многих резонансов (т. е. учесть смешивание молекулярных конфигураций, возникающее под влиянием межмолекулярного взаимодействия).

7. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В предыдущих главах этой статьи в рамках метода действующего поля был рассмотрен ряд вопросов кристаллооптики молекулярных кристаллов, которые ранее обсуждались только с использованием теории экситонов.

С другой стороны, выше были получены также некоторые новые соотношения, могущие оказаться полезными при анализе тех или иных оптических эффектов в кристаллах рассматриваемого типа. Такое рассмотрение представляется уместным, ибо с его помощью удастся более четко очертить тот круг физических явлений в кристаллах (о них см. ниже), для понимания которых действительно необходимы представления теории экситонов. При этом отнюдь не все возможности метода действующего поля были использованы. В частности, большой интерес представляло бы рассмотрение гиротропии молекулярных кристаллов, как чистых, так и кристаллов с примесями, и, в частности, рассмотрение гиротропии кристаллических растворов в зависимости от их состава. В силу соображений, изложенных в гл. 5, есть все основания надеяться, что использование для растворов приближения средней поляризуемости в области прозрачности кристалла позволит, на основе знания свойств отдельных молекул, рассчитать вращательную способность кристаллического раствора с точностью не хуже, чем это имеет место для коэффициентов преломления света в негиротропных неупорядоченных средах. Не меньший интерес представляет также исследование влияния статических электрических (эффект Керра) и магнитных (эффект Фарадея) полей на оптические свойства молекулярных кристаллов. Мы упоминаем об этих эффектах не только потому, что в молекулярных кристаллах они изучены чрезвычайно слабо, но, главным образом, в связи с тем, что их рассмотрение в рамках метода действующего поля также явилось бы, вероятно, наиболее простым и удобным.

Напомним, что в основе метода действующего поля лежит соотношение (1), в котором тензор внутреннего поля $Q_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ предполагается известным. Поэтому простота и наглядность упомянутого метода обусловлена, очевидно, возможностью эффективно воспользоваться ранее полученными результатами Борна, Эвальда и многих других авторов (см. ^{3, 4}).

Существует, однако, огромная совокупность оптических явлений в кристаллах, которые, в принципе, не могут быть рассмотрены в рамках изложенного подхода. О некоторых из них упоминалось в гл. 3. Кроме того, можно было указать на процессы поглощения света, в которых энергия одного фотона в одном акте идет на рождение в кристалле сразу нескольких его элементарных возбуждений. В таких процессах проявляется, вообще говоря, вся область разрешенных значений энергий квазичастиц, которая может быть найдена, если речь идет об элементарных возбуждениях, только в рамках теории экситонов. Примером ограниченной применимости использованного в этой статье подхода является поглощение света на состояниях типа бифононов, т. е. таких возбужденных состояниях кристалла, в которых два элементарных возбуждения, например два оптических фонона, связаны друг с другом и перемещаются по кристаллу как единое целое (в молекулярных кристаллах такого типа состояния впервые были рассмотрены Ван-Краендонком ¹⁴; об их свойствах и проявлениях в спектрах комбинационного рассеяния см. в работе ¹⁵). В том случае, когда радиус этого состояния меньше или порядка постоянной решетки, оба возбуждения «сидят» на одном и том же узле. При этом (случай предельно сильного ангармонизма: константа ангармонизма $A \gg \Gamma$, где Γ — ширина фононной зоны) эффектом делокализации

можно пренебречь и считать переход, отвечающий рождению в молекуле двух внутримолекулярных колебаний, учтенным в тензоре молекулярной поляризуемости $a_{ij}(\omega, \mathbf{k})$. Наоборот, если величина A меньше или порядка Γ , использованный в этой статье подход становится совершенно неприменимым, так как в его рамках эффекты делокализации возбужденного состояния молекулы, типа той, которая в гл. 4 обсуждалась для молекул примеси, учтены быть не могут.

И наконец, выше совершенно не рассматривались эффекты уширения линий поглощения света в кристаллах, обусловленные взаимодействием внутримолекулярных возбуждений с колебаниями решетки. Рассмотрение этого вопроса также выходит за рамки применимости использованной модели и наиболее эффективно может быть проведено только с помощью существующих методов теории экситонов (см., например, ^{1, 2, 16}).

Вопрос о роли локального поля в молекулярных кристаллах, при обсуждении тех или иных вопросов оптики кристаллов, затрагивался неоднократно и в частности, на заседаниях Всесоюзного семинара по экситонам. В связи с этим хотелось бы выразить благодарность своим коллегам, дискуссии с которыми как раз и побудили автора рассмотреть этот круг вопросов более систематически. Автор считает своим приятным долгом поблагодарить также В. Л. Гинзбурга, Ю. Е. Лозовика и В. И. Юдсона за замечания и советы, учтенные при окончательном редактировании текста статьи.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. ОБ УЧЕТЕ ВЫСШИХ МУЛЬТИПОЛЕЙ В МЕТОДЕ ДЕЙСТВУЮЩЕГО ПОЛЯ

Для того чтобы пояснить, каким образом в рамках метода действующего поля могут быть учтены высшие мультиполи, примем во внимание, наряду с дипольной, также квадрупольную q_{ij} и октупольную q_{ijl} поляризации молекулы. В этом приближении оператор энергии взаимодействия молекулы с внешним монохроматическим электрическим полем $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ равен $-\hat{V}$,

$$\hat{V} = \sum_i \hat{p}_i E_i + \sum_{ij} \hat{q}_{ij} E_{ij} + \sum_{ijl} \hat{q}_{ijl} E_{ijl}, \quad (1.1)$$

где \hat{p}_i , \hat{q}_{ij} , \hat{q}_{ijl} — операторы дипольного, квадрупольного и октупольного моментов молекулы, а $E_{ij} = \partial E_i / \partial x_j$, $E_{ijl} = \partial^2 E_i / \partial x_j \partial x_l$.

Использование соотношения (1.1) и результатов теории возмущений, зависящих от времени (см. ¹⁷, § 40), позволяет найти значения индуцированных внешним полем величин рассматриваемых мультиполей. Однако для молекул в кристалле в качестве возмущающего, как уже указывалось ранее (см. гл. 1), выступает так называемое действующее поле. Поэтому для α -й молекулы в элементарной ячейке соответствующие значения мультиполей могут быть представлены следующим образом:

$$p_i^\alpha = \sum_j a_{ij}^\alpha E_j^\alpha + \sum_{jl} a_{ijl}^\alpha E_{jl}^\alpha + \sum_{jlm} a_{ijlm}^\alpha E_{jlm}^\alpha, \quad (1.2a)$$

$$q_{ij}^\alpha = \sum_l b_{ij, l}^\alpha E_l^\alpha + \sum_{lm} b_{ij, lm}^\alpha E_{lm}^\alpha + \sum_{lmn} b_{ij, lmn}^\alpha E_{lmn}^\alpha, \quad (1.2b)$$

$$q_{ijl}^\alpha = \sum_m c_{ijl, m}^\alpha E_m^\alpha + \sum_{mn} c_{ijl, mn}^\alpha E_{mn}^\alpha + \sum_{mnp} c_{ijl, mnp}^\alpha E_{mnp}^\alpha. \quad (1.2в)$$

Фигурирующие в (1.2a) — (1.2в) и зависящие от ω тензоры a^α , b^α и c^α имеют вид сумм резонансных слагаемых, каждое из которых отвечает переходу из основного в одно из возбужденных состояний молекулы. Если принять во внимание, ради простоты, только какой-либо один из резонансов, отвечающий переходу из основного в невырожденное возбужденное состояние молекулы с энергией возбуждения $\hbar\omega_1$, тензоры a^α , b^α и c^α факторизуются, что существенно упрощает рассмотрение. В этом приближении, которое отвечает неучету смешивания молекулярных конфигураций, например, тензор $b_{ij, lmn}^\alpha(\omega)$ имеет вид

$$b_{ij, lmn}^\alpha(\omega) = \frac{2\omega_1}{\omega_1^2 - \omega^2} (q_{ij}^\alpha)^{01} (q_{lmn}^\alpha)^{10}$$

и т. д., так что соотношения (1.2а) — (1.2в) могут быть записаны следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} p_i^\alpha &= \frac{2\omega_1}{\omega_1^2 - \omega^2} (p_i^\alpha)^{01} V_\alpha^{10}, \\ q_{ij}^\alpha &= \frac{2\omega_1}{\omega_1^2 - \omega^2} (q_{ij}^\alpha)^{01} V_\alpha^{10}, \\ q_{ijl}^\alpha &= \frac{2\omega_1}{\omega_1^2 - \omega^2} (q_{ijl}^\alpha)^{01} V_\alpha^{10}, \end{aligned} \right\} \quad (1.3а)$$

где

$$V_\alpha^{10} = \sum_i (p_i^\alpha)^{10} E_i^\alpha + \sum_{ij} (q_{ij}^\alpha)^{10} E_{ij}^\alpha + \sum_{ijl} (q_{ijl}^\alpha)^{10} E_{ijl}^\alpha. \quad (1.3б)$$

Из соотношений (1.3а), являющихся обобщением соотношения (2) основного текста, следует, что при учете высших мультиполей в рамках используемого здесь метода необходимо выделить поправки на внутреннее поле в выражении не только для амплитуды действующего поля, но и для амплитуд его производных. Принимая во внимание сказанное, а также результаты работ^{3, 5}, значения действующего поля и его производных представим в следующем виде:

$$E_i^\alpha = E_i + \sum_{\beta j} Q_{ij}^{\alpha\beta} p_j^\beta + \sum_{\beta jl} Q_{ijl}^{\alpha\beta} q_{jl}^\beta + \sum_{\beta jlm} Q_{ijlm}^{\alpha\beta} q_{jlm}^\beta, \quad (1.4а)$$

$$E_{ij}^\alpha = E_{ij} + \sum_{\beta l} \tilde{Q}_{ijl}^{\alpha\beta} p_l^\beta + \sum_{\beta lm} \tilde{Q}_{ijlm}^{\alpha\beta} q_{lm}^\beta + \sum_{\beta lmn} \tilde{Q}_{ijlmn}^{\alpha\beta} q_{lmn}^\beta, \quad (1.4б)$$

$$E_{ijl}^\alpha = E_{ijl} + \sum_{\beta m} \tilde{\tilde{Q}}_{ijlm}^{\alpha\beta} p_m^\beta + \sum_{\beta mn} \tilde{\tilde{Q}}_{ijlmn}^{\alpha\beta} q_{mn}^\beta + \sum_{\beta mnp} \tilde{\tilde{Q}}_{ijlmnp}^{\alpha\beta} q_{mnp}^\beta. \quad (1.4в)$$

Коэффициенты внутреннего поля $Q^{\alpha\beta}$, $\tilde{Q}^{\alpha\beta}$, $\tilde{\tilde{Q}}^{\alpha\beta}$ определяются только структурой решетки, и их явные выражения, которые здесь не выписываются, могут быть получены из^{3, 5}. Ясно, что соотношения (1.4а) — (1.4в) обобщают соотношения (1) основного текста и сводятся к нему при $q_{ij}^\alpha = q_{ijl}^\alpha = 0$.

Умножая теперь соотношение (1.4а) на $(p_i^\alpha)^{10}$, соотношение (1.4б) на $(q_{ij}^\alpha)^{10}$, а соотношение (1.4в) на $(q_{ijl}^\alpha)^{10}$ и суммируя по индексам i, j, l , легко убедиться, используя (1.3а) и (1.3б), что величины V_α^{10} , $\alpha = 1, 2, \dots, \sigma$, удовлетворяют следующей системе σ уравнений:

$$V_\alpha^{10} = K_\alpha + \sum_\beta M_{\alpha\beta}^{\text{eff}}(\mathbf{k}) V_\beta^{10}, \quad (1.5)$$

где

$$\begin{aligned} M_{\alpha\beta}^{\text{eff}}(\mathbf{k}) = & \frac{2\omega_1}{\omega_1^2 - \omega^2} \left\{ \sum_{ij} Q_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) (p_i^\alpha)^{01} (p_j^\beta)^{10} + \sum_{ijl} [Q_{ijl}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) (p_i^\alpha)^{01} (q_{jl}^\beta)^{10} + \right. \\ & + \tilde{Q}_{ijl}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) (q_{ij}^\alpha)^{01} (p_l^\beta)^{10}] + \sum_{ijlm} [Q_{ijlm}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) (p_i^\alpha)^{01} (q_{jlm}^\beta)^{10} + \tilde{Q}_{ijlm}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) (q_{ij}^\alpha)^{01} (q_{lm}^\beta)^{10} + \\ & \left. + \tilde{\tilde{Q}}_{ijlm}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) (q_{ijl}^\alpha)^{01} (p_m^\beta)^{10}] + \right. \\ & + \sum_{ijlmn} [\tilde{Q}_{ijlmn}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) (q_{ij}^\alpha)^{01} (q_{lmn}^\beta)^{10} + \tilde{\tilde{Q}}_{ijlmn}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) (q_{ij}^\alpha)^{01} (q_{mn}^\beta)^{10}] + \\ & \left. + \sum_{ijlmnp} \tilde{\tilde{\tilde{Q}}}_{ijlmnp}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) (q_{ijl}^\alpha)^{01} (q_{mnp}^\beta)^{10} \right\}, \quad (1.6) \end{aligned}$$

$$K_\alpha = \sum_i (p_i^\alpha)^{10} E_i + \sum_{ij} (q_{ij}^\alpha)^{10} E_{ij} + \sum_{ijl} (q_{ijl}^\alpha)^{10} E_{ijl}. \quad (1.7)$$

В тензоре $M_{\alpha\beta}^{\text{eff}}$ по сравнению с тензором $M_{\alpha\beta}$ (см. формулу (20) основного текста) наряду с диполь-дипольным учтено также диполь-квадрупольное, диполь-октупольное, квадруполь-октупольное и другие взаимодействия. Однако если речь идет о кристаллах типа кристалла антрацена или нафталина, состоящих из молекул с центром инверсии, то для дипольноразрешенных переходов $0 \rightarrow 1$ матричные элементы опера-

тора квадрупольного момента (q_{ij}^{α})⁰¹ обращаются в нуль. В этом случае в выражении (1.6) вносят вклад только диполь-дипольное, диполь-октупольное и октуполь-октупольное взаимодействия. Кроме того, в (1.7) для указанных переходов могут быть опущены второе и третье слагаемые, так как для макрополей $E_i(\mathbf{r}) = E_i l^{ikr}$ их производные по координате малы (учет этих слагаемых актуален только при анализе эффектов гиротропии, когда в (1.1) следует учесть также взаимодействие молекулы с магнитным полем, а также в области частот дипольнозапрещенных переходов). Принимая во внимание сказанное, приходим к выводу, что система уравнений (1.5) оказывается совершенно аналогичной системе уравнений (19) основного текста, а единственное отличие состоит лишь в том, что в матрице (1.6) межмолекулярное взаимодействие учтено более точно. Это обстоятельство приводит к тому, что для области дипольноразрешенных переходов учет высших мультиполей лишь несколько смещает резонансы тензора диэлектрической проницаемости. Все же остальные результаты, указанные в основном тексте статьи, остаются при этом неизменными.

В области дипольнозапрещенных переходов, а также для изучения гиротропии учет высших мультиполей уже становится совершенно необходимым. Обсуждение возникающих при этом особенностей выходит за рамки этой статьи и должно быть дано особо.

2. РАСЧЕТ ДЕЙСТВУЮЩЕГО НА ПРИМЕСНУЮ МОЛЕКУЛУ ПОЛЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КУЛОНОВСКОЙ КАЛИБРОВКИ ПОТЕНЦИАЛОВ

В основанных на теории экситонов микроскопических расчетах оптических свойств кристаллов, обусловленных наличием в них примесных молекул, используется обычно кулоновская калибровка векторного потенциала. В этой калибровке сначала производится расчет локальных состояний кристалла (основного и возбужденных) при полном учете кулоновского взаимодействия, а затем для найденных состояний определяются матричные элементы переходов (дипольного, квадрупольного и т. п.). Существенно, что при таком методе расчета в качестве возмущающего поля следует принимать во внимание в световой волне только поперечную часть напряженности электрического поля, для которой локальные поправки ничтожно малы (см. ³). Получающиеся при этом выражения для сил осцилляторов переходов в локальных центрах оказываются выраженными через решения кулоновской задачи для кристалла и, в частности, через энергии и волновые функции кулоновских экситонов. Так как тензор диэлектрической проницаемости кристалла наиболее просто выражается через характеристики не кулоновских, а механических экситонов (см. ¹), указанное выше обстоятельство несколько усложняет обсуждение вопроса о характере влияния микроскопических свойств матрицы (ее диэлектрической проницаемости) на оптические свойства примесных молекул. В рамках же использованного в этой статье метода действующего поля этот вопрос решается очень просто, приводя к весьма наглядным результатам (см. гл. 2—4). Ясно, однако, что использование той или иной калибровки не должно повлиять на конечные результаты. Применительно к обсуждаемому вопросу мы проиллюстрируем сказанное на примере примесной молекулы, внедренной в кубический кристалл, состоящий из изотропных молекул с одной молекулой в ячейке. Именно, используя кулоновскую калибровку, мы сначала найдем дипольный момент перехода в локальном центре, который затем выразим через диэлектрическую проницаемость кристалла. Полученное таким образом выражение мы сопоставим также с результатами, основанными на использовании модели Онзагера (см. ¹⁸), и укажем на возникающие при этом расхождения.

Итак, допустим, что в точке \mathbf{p} , расположенной внутри элементарной ячейки кристалла, помещена примесная молекула. В отличие от молекул основного вещества, для примесных молекул будем использовать двухуровневую схему (0 — основное, \bar{f} — возбужденное состояние). Гамильтонян такой системы, выраженный через бозе-операторы B_{si}^+ и $B_{s\bar{i}}$ рождения и уничтожения i -го возбужденного состояния молекулы s , можно записать (см. ²) в следующем виде:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_1, \quad (2.1)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = E^{(0)} + \sum_{ni} \Delta_i B_{ni}^+ B_{ni}^+ + \sum_{\substack{n \neq m \\ ij}} V_{nm} (0ij0) B_{ni}^+ B_{mj} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n \neq m \\ ij}} V_{nm} (00ij) (B_{ni} B_{mj} + B_{ni}^+ B_{mj}^+), \quad (2.2)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = \Delta_f B_{pf}^+ B_{pf} + \sum_{mj} V_{pm} (0fj0) (B_{pf}^+ B_{mj} + B_{mj}^+ B_{pf}) + \\ + V_{pm} (00fj) (B_{pf}^+ B_{mj}^+ + B_{pf} B_{mj}). \quad (2.3)$$

В выражениях (2.2) $E^{(0)}$ — энергия кристалла в основном состоянии, Δ_f и Δ_i — энергии возбуждения изолированных молекул примеси и основного вещества, V_{nm} — матричные элементы оператора энергии взаимодействия молекул n и m . В частности, матричный элемент $V_{nm}(0ij0)$ отвечает процессу, в котором состояние $B_{mj}^+|0\rangle$ переходит в состояние $B_{ni}^+|0\rangle$; $V_{nm}(00ij)$ отвечает процессу, в котором состояние $|0\rangle$ переходит в состояние $B_{ni}^+B_{mj}^+|0\rangle$, и т. п. Можно показать (см. ²), что матричные элементы $V_{nm}(0ij0)$ и $V_{nm}(00ij)$ отличаются только при учете обменных поправок. Для молекулярных же кристаллов в области синглетных возбужденных состояний эти поправки ничтожно малы, и мы их здесь поэтому принимать во внимание не будем.

Для определения энергий и волновых функций возбужденных состояний рассматриваемой системы перейдем к новым бозе-операторам B_v^+ и B_v :

$$B_{ni} = \sum_v [B_v u_v(ni) + B_v^+ v_v^*(ni)], \quad (2.4)$$

где коэффициенты u, v удовлетворяют условию нормировки

$$\sum_{ni} [|u_v(ni)|^2 - |v_v(ni)|^2] = 1 \quad (2.5)$$

и определяются системой уравнений (см. также ²)

$$(E - \Delta_i) u(ni) = -(E + \Delta_i) v(ni) = \sum_{mj} V_{nm}(0ij0) \tilde{u}(mj) + V_{np}(0fi0) \tilde{u}(pf), \quad (2.6)$$

$$(E - \Delta_f) u(pf) = -(E + \Delta_f) v(pf) = \sum_{mj} V_{nm}(0fj0) \tilde{u}(mj), \quad (2.7)$$

где $\tilde{u} = u + v$.

Из соотношений (2.6) (2.7) следует, что

$$\tilde{u}(mj) = \frac{2\Delta_f}{E + \Delta_f} u(mj), \quad \tilde{u}(pf) = \frac{2\Delta_f}{E + \Delta_f} u(pf), \quad (2.8)$$

так что система уравнений для величин $a(mj) \equiv \tilde{u}(mj)/\sqrt{\Delta_j}$ может быть представлена в следующем виде:

$$(E^2 - \Delta_i^2) a(ni) - \sum_{mj} \tilde{V}_{nm}(0ij0) a(mj) = \tilde{V}_{np}(0if0) a(pf), \quad (2.9a)$$

$$(E^2 - \Delta_f^2) a(pf) - \sum_{mj} \tilde{V}_{pm}(0fj0) a(mj) = 0, \quad (2.9b)$$

где

$$\tilde{V}_{nm}(0ij0) = 2\sqrt{\Delta_i \Delta_j} V_{nm}(0ij0).$$

В идеальном кристалле коэффициенты $a(ni)$ удовлетворяют системе уравнений (2.9a), если в ней положить $\tilde{V}_{np} = 0$. В этом случае в силу трансляционной симметрии величины $a(ni) \equiv a^{(0)}(ni)$, отвечающие экситону $\mu\mathbf{k}$, определяются соотношением

$$a_{\mu\mathbf{k}}^{(0)}(ni) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k}n} a_{\mu\mathbf{k}}^{(0)}(i), \quad (2.10)$$

где μ — номер зоны экситона, а \mathbf{k} — его волновой вектор. Следовательно, принимая во внимание условие нормировки (2.5), функцию Грина идеального кристалла можно представить в виде

$$G_{ni, mj}(E) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mu} \frac{a_{\mu\mathbf{k}}^{(0)}(i) a_{\mu\mathbf{k}}^{*(0)}(j) E_{\mu}(\mathbf{k})}{E^2 - E_{\mu}^2(\mathbf{k})} e^{i\mathbf{k}(n-m)}, \quad (2.11)$$

где $E_{\mu}(\mathbf{k})$ — энергия экситона $\mu\mathbf{k}$.

Разрешая уравнение (2.9a) относительно величин $a(ni)$, находим, что для локального возбужденного состояния (его энергию будем обозначать через E_0)

$$a_{\lambda}^*(ni) = a(pf) \sum_{mj} G_{ni, mj}(E_0) \tilde{V}_{mj}(0jf0). \quad (2.12)$$

Подставляя же это соотношение в (2.9b), получаем уравнение, определяющее величину энергии E_0 :

$$E_0^2 - \Delta_f^2 = \sum_{nimj} \tilde{V}_{pn}(0fi0) G_{ni, mj}(E_0) \tilde{V}_{mj}(0jf0). \quad (2.13)$$

Последнее слагаемое в (2.13) оказывается существенным только для таких молекул примеси, у которых энергия возбуждения близка к значению энергии экситона. В противном же случае резонансное взаимодействие молекул примеси с окружением малосущественно, так что $E_0 \approx \Delta_f$. Не останавливаясь здесь на деталях и результатах расчета энергии локального возбужденного состояния (о них см., например, в работе ²), перейдем непосредственно к расчету матричного элемента момента перехода.

Если этот переход возникает под влиянием распространяющейся по кристаллу световой волны с волновым вектором \mathbf{k} , то его интенсивность, очевидно, пропорциональна квадрату проекции матричного элемента оператора

$$\hat{\mathbf{P}} = \sum_s \mathbf{p}_s e^{i\mathbf{k}s},$$

где \mathbf{p}_s — оператор дипольного момента молекулы s , а суммирование по узлам s включает также и молекулу примеси, на l -направление поляризации поперечной части макрополя $\mathbf{E}^\perp(\omega, \mathbf{k})$. В представлении операторов рождения и уничтожения молекулярных возбуждений оператор \mathbf{P} имеет следующий вид:

$$\hat{\mathbf{P}} = \sum_{si} \mathbf{p}_s^{0i} (B_{si}^+ + B_{si}) e^{i\mathbf{k}s}.$$

Таким образом, если $\nu = \nu_0$ в сумме (2.4) отвечает возбужденному состоянию локального центра, то искомым матричный элемент

$$\langle 0 | \mathbf{P} | \nu_0 \rangle = \langle 0 | \mathbf{P} B_{\nu_0}^+ | 0 \rangle \equiv \mathbf{P}^{0\nu_0}$$

определяется, в силу (2.4), соотношением

$$\mathbf{P}^{0\nu_0} = \sum_s \sqrt{\Delta_i} a_{\nu_0}(si) \mathbf{p}_s^{0i} e^{i\mathbf{k}s}.$$

Используя теперь соотношение (2.12), находим, что

$$\mathbf{P}^{0\nu_0} = \sqrt{\Delta_f} a_{\nu_0}(pf) [\mathbf{p}^{0f} + 2 \sum_{nmij} \sqrt{\Delta_i \Delta_j} G_{nimj}(E_0) V_{mp}(0jf0) p^{0i} e^{-i\mathbf{k}n}]. \quad (2.14)$$

Если затем учесть, что, в соответствии с (2.11),

$$\sum_n e^{-i\mathbf{k}n} G_{nimj}(E_0) = \sum_\mu \frac{a_{\mu\mathbf{k}}^{(0)}(i) a_{\mu\mathbf{k}}^{*(0)}(j) E_\mu(\mathbf{k})}{E_0^2 - E_\mu^2(\mathbf{k})} e^{-i\mathbf{k}m},$$

и ввести обозначение

$$\mathbf{p}_\mu(\mathbf{k}) = \sum_i a_{\mu\mathbf{k}}^{(0)}(i) \mathbf{p}^{0i} \sqrt{\Delta_i},$$

второе слагаемое, стоящее в квадратных скобках выражения (2.14), может быть записано в виде

$$2 \sum_\mu \frac{P_\mu(\mathbf{k}) E_\mu(\mathbf{k})}{E_0^2 - E_\mu^2(\mathbf{k})} A_{\mu\mathbf{k}}(pf), \quad (2.15)$$

где

$$A_{\mu\mathbf{k}}(pf) = \sum_{mj} \sqrt{\Delta_j} a_{\mu\mathbf{k}}^{*(0)}(j) V_{mp}(0jf0) e^{-i\mathbf{k}m}. \quad (2.16)$$

Для того чтобы окончательные формулы имели наиболее простой и прозрачный вид, в энергии V_{nm} будем учитывать только диполь-дипольное взаимодействие. В дипольном приближении величина $A_{\mu\mathbf{k}}(pf)$ равна энергии взаимодействия расположенного в точке p диполя \mathbf{p}^{0f} с сеткой диполей, расположенных в узлах решетки \mathbf{n} и изменяющихся по закону $\mathbf{p}_\mu(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}n}$. Это означает, что

$$A_{\mu\mathbf{k}}(pf) = -\mathbf{p}^{0f} \mathbf{E}_\mu(\mathbf{k}),$$

где $\mathbf{E}_\mu(\mathbf{k})$ — электрическое поле в точке p , создаваемое сеткой диполей. Согласно ³, компоненты этого поля определяются соотношением

$$E_\mu^x(\mathbf{k}) = -\frac{4\pi}{v} \frac{(\mathbf{p}_\mu \mathbf{k}) k_x}{k^2} + \sum_y Q_{xy}(\mathbf{k}) p_\mu^y,$$

где v — объем элементарной ячейки, а $Q_{xy}(\mathbf{k})$ — матрица внутреннего поля. Таким образом,

$$A_{\mu\mathbf{k}}(pf) = \frac{4\pi}{v} \frac{(\mathbf{p}_\mu \mathbf{k})(\mathbf{p}^{0f} \mathbf{k})}{k^2} - \sum_{xy} Q_{xy}(\mathbf{k}) p_\mu^y (\mathbf{p}^{0f})^x, \quad (2.17)$$

так что x -компоненту вектора, стоящего в квадратных скобках (2.14) можно представить в следующем виде:

$$[\dots]_x = (\delta_{xy} + g_{xy})(\mathbf{p}^{0f})_y,$$

где

$$g_{xy} = \frac{8\pi}{v} \sum_{\mu} \frac{E_{\mu}(\mathbf{k}) p_{\mu}^x}{E_0^2 - E_{\mu}^2(\mathbf{k})} \left[\frac{(\mathbf{p}_\mu \mathbf{k})_k y}{k^2} - \frac{v}{4\pi} \sum_{\beta} Q_{y\beta}(\mathbf{k}) p_{\mu}^{\beta} \right].$$

Если примесный атом (молекула) расположен в центре элементарной ячейки, тензор $Q_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ при $\mathbf{k} \rightarrow 0$ сводится к скаляру $Q_{\alpha\beta}(0) = (4\pi/3v) \delta_{\alpha\beta}$. Далее, так как, согласно ¹², имеет место соотношение

$$\frac{8\pi}{v} \sum_{\mu} \frac{E_{\mu}(\mathbf{k}) p_{\mu}^{\alpha} p_{\mu}^{\beta}}{E^2 - E_{\mu}^2(\mathbf{k})} = \delta_{\alpha\beta} - \varepsilon_{\alpha\beta}(E) + \frac{(\delta_{\alpha\gamma} - \varepsilon_{\alpha\gamma}) k_{\gamma} (\delta_{\beta\sigma} - \varepsilon_{\beta\sigma}) k_{\sigma}}{\varepsilon_{rt}(E) k_r k_t},$$

где ε_{ij} — тензор диэлектрической проницаемости кристалла, которое для кубических кристаллов при неучете пространственной дисперсии принимает вид

$$\frac{8\pi}{v} \sum_{\mu} \frac{E_{\mu} p_{\mu}^{\alpha} p_{\mu}^{\beta}}{E^2 - E_{\mu}^2} = \delta_{\alpha\beta} - \varepsilon \delta_{\alpha\beta} + \frac{(1-\varepsilon)^2 k_{\alpha} k_{\beta}}{\varepsilon k^2},$$

находим, что проекция вектора (2.14) на направление поляризации поперечного макрополя \mathbf{l} ($\mathbf{l}\mathbf{k} = 0$) равна

$$\mathbf{l}\mathbf{P}^{0v_0} = \sqrt{\Delta_f} a_{v_0}(pf) \frac{\varepsilon(E_0) + 2}{3} (\mathbf{p}^{0f} \mathbf{l}). \quad (2.18)$$

Для достаточно глубоких ловушек величина $\tilde{u}_{v_0}(pf) \equiv \sqrt{\Delta_f} a_{v_0}(pf)$ близка по модулю к единице (см. также гл. 4 основного текста). В этих условиях, как это видно из (2.18), влияние окружения сводится к замене дипольного момента перехода в изолированной примесной молекуле его эффективным значением $[(\varepsilon + 2)/3] \mathbf{p}^{0f}$. Точно такой же результат с использованием кулоновской калибровки получен также и для молекул замещения ¹³ и, конечно, вообще не зависит от выбора калибровки (ср. с гл. 2 основного текста, где использовалась лорентцова калибровка). Таким образом, в отличие от рассмотренного ¹⁸, основанного на использовании модели Онзагера, поправка на действующее поле имеет форму лорентцовой даже в том случае, когда свойства примеси существенно отличаются от свойств молекул основного вещества. Проведенное же сопоставление с результатами макроскопической модели Онзагера свидетельствует просто о ее неприменимости для описания интенсивностей переходов в примесных центрах (к аналогичному выводу пришел также Махан ¹⁹ при расчете энергии взаимодействия в среде двух статических диполей).

Институт спектроскопии
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, М., «Наука», 1965.
2. В. М. Агранович, Теория экситонов, М., «Наука», 1968.
3. И. Борн, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, М., ИЛ, 1958.
4. Ю. К. Хохлов, Тр. ФИАН СССР 59, 221 (1972).
5. Н. Г. Бахшиев, Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий, Л., «Наука», ЛО, 1972.
6. М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика М., Гостехиздат, 1951.
7. а) Э. И. Рашиба, Опт. и спектр. 2, 568 (1957); ФТТ 4, 3301, (1961); б) Физика примесных центров в кристаллах. Материалы Международного семинара, Таллин, 1972, стр. 427.
8. В. Л. Броуде, Э. И. Рашиба, Е. Ф. Шекка, ДАН СССР 139, 1085 (1961); Е. Ф. Шекка, см. ^{7б}, стр. 450.

9. Y. Onodera, Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Japan **24**, 341 (1968); О. А. Дубовский, Ю. В. Конобеев, ФТТ **12**, 405 (1970); J. Hoshen, J. Jortner, Chem. Phys. Lett. **5**, 351 (1970); Н. К. Нонг, G. W. Robinson, J. Chem. Phys. **52**, 825 (1970).
 10. И. В. Обреимов, О приложении френелевой дифракции для физических и технических измерений, М., Изд-во АН СССР, 1945.
 11. В. Л. Бродде, Э. И. Рашба, ФТТ **3**, 1941 (1961).
 12. В. М. Агранович, Н. Е. Каменоградский, Ю. В. Конобеев, ФТТ **11**, 1445 (1969).
 13. N. E. Kamenogradskii, Yu. V. Konobeev, Phys. Stat. Sol. **37**, 29 (1970).
 14. J. Van Kranendonk, Physica **25**, 1080 (1959).
 15. В. М. Агранович, Эффекты сильного ангармонизма в спектрах комбинационного рассеяния света. Дополнение к книге Пуле и Матье «Комбинационное рассеяние света и симметрия кристаллов», М., «Мир», 1973.
 16. А. С. Давыдов, Теория молекулярных экситонов, М., «Наука», 1968.
 17. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, М., Физматгиз, 1963.
 18. D. Y. Smith, G. L. Dexter, Progr. Optics **9**, 165 (1972).
 19. G. D. Mahan, Phys. Rev. **153**, 983 (1967).
-