

ИЗ ИСТОРИИ ФИЗИКИ

530.145

ПРЕДСКАЗАНИЕ ЭКСИТОНОВ

(К 90-летию со дня рождения Я. И. Френкеля)

Э. И. Рамба

1. ВВЕДЕНИЕ

В 1984 г. исполнилось 90 лет со дня рождения Якова Ильича Френкеля. После его кончины миновало уже 30 лет. Но имя Я. И. Френкеля не забывается. Напротив, оно все чаще встречается в научной литературе, звучит на научных конференциях и семинарах. Эта проверка временем убедительно показывает, что новые физические понятия и механизмы процессов, предложенные в работах Френкеля, получили экспериментальное подтверждение и являются органической частью современной физики.

Яков Ильич был физиком широкого диапазона. Его работы охватывают практически все разделы физики, в них содержится отклик на важнейшие события в различных областях физики. Они захватывают и смежные науки: биофизику, геофизику и т. д. Им написано множество монографий. Представление об объеме и многообразии научного творчества Я. И. Френкеля дает библиографический указатель, содержащийся в томе II его «Собрания избранных трудов»¹. Самыми выдающимися чертами таланта Якова Ильича представляются замечательная образность его физического мышления и, научная изобретательность, которая временами невольно воспринимается как ясновидение.

Судьба отдельных работ Я. И. Френкеля различна. Некоторые из них были сразу же восприняты современниками и быстро вошли в монографическую литературу. Так произошло, например, с «дефектами по Френкелю». Другие, как бы вынырнув из небытия, естественным образом вписались в круг современных исследований. Примером является «модель Френкеля — Конторовой», которая в последние годы нашла широкое применение в работах по структуре субмономолекулярных слоев, адсорбированных на поверхности кристаллов. Многие его работы еще ожидают своей судьбы.

Однако предметом этой статьи является не общий обзор работ Я. И. Френкеля. Она целиком посвящена одной проблеме — экситонам, которые, возможно, являются жемчужиной творческого наследия Якова Ильича.

Представление о «волнах возбуждения» было выдвинуто Я. И. Френкелем в 1931 г.² и развито в трех его статьях²⁻⁴. Термин «экситон» для этих волн введен в⁴. В настоящее время спектроскопия экситонов составляет обширную быстро развивающуюся область физики твердого тела, тесно переплетающуюся с другими ее ветвями (зонной теорией, фотоэлектрическими явлениями, люминесценцией, радиационной физикой и т. д.), а Яков Ильич неизменно рассматривается как ее создатель. В этой оценке едины

и советские, и зарубежные физики. Американский физик Дж. Дж. Хопфилд (J. J. Hopfield), работы которого оказали глубокое влияние на развитие спектроскопии экситонов в полупроводниках, писал мне в частном письме



У здания Ленинградского физико-технического института, 1928 г. Теоретический отдел ФТИ, слева — направо: Б. Н. Финкельштейн, Я. И. Френкель, Л. Д. Ландау, Д. Д. Иваненко.

(1978 г.): «Excitons have truly become a field and not a curiosity» *). Коллективная монография «Экситоны»⁵ советских и зарубежных авторов открывается портретом Я. И. Френкеля, и в ней отмечается, что она направляется в печать в год, когда исполняется 50 лет со времени опубликования пионерской работы Я. И. Френкеля.

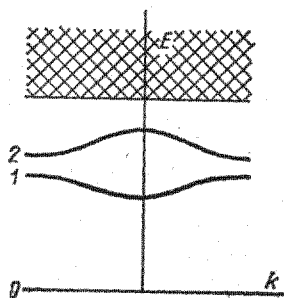


Рис. 1. Схема электронного спектра кристаллических диэлектриков и полупроводников.

0 — основное состояние, 1, 2 — экситонные зоны, заштрихован электронно-дырочный континуум. E — энергия, k — квазимпульс.

Сейчас представляется нецелесообразным подробно излагать работы, выполненные около полувека тому назад: и физическое понимание проблем, и математический аппарат теории, и, наконец, экспериментальный материал с тех пор коренным образом изменились. В то же время кажется поучительным, оглянувшись назад, 1) рассмотреть круг поднятых проблем, 2) понять мотивировку их постановки, 3) проследить, насколько далеко удалось продвинуться в их решении, и 4) провести сопоставление с современным состоянием физики экситонов. Попытка такого рода предпринята в настоящей статье.

2. ЭКСИТОНЫ

Экситонами называются элементарные возбуждения электронной подсистемы кристалла, которые переносят энергию, но не переносят электрический заряд. Как правило, экситонные уровни располагаются в запрещенной зоне (щели), отделяющей основное состояние кристалла от электронно-дырочного континуума (рис. 1).

*) «Экситоны действительно превратились в целую область, а не стали экзотикой»

Френкель ввел понятие экситона, пользуясь моделью кристалла, построенного из слабо взаимодействующих атомов. Это позволяет применить приближение Гайтлера — Лондона и, пренебрегая обменом, записать многоэлектронную волновую функцию кристалла, в котором возбуждение локализовано на m -м узле, в виде

$$\Phi_m = \psi_1 \psi_2 \dots \tilde{\psi}_m \dots \psi_N; \quad (1)$$

здесь ψ и $\tilde{\psi}$ — волновые функции невозбужденного и возбужденного атома, а N — число атомов в кристалле. Тогда волновая функция, обладающая трансляционной симметрией, имеет вид

$$\Phi_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m \Phi_m e^{ikm}; \quad (2)$$

k — квазиимпульс. Φ_k описывает «волну возбуждения» — экситон. Закон дисперсии экситона:

$$E(k) = E_0 + D + J(k), \quad J(k) = \sum_{m_1} J_{m-m_1} e^{ik(m-m_1)}, \quad (3)$$

где E_0 — энергия возбуждения свободного атома, D — сдвиг спектра пар — кристалл, а J_{m-m_1} — матричные элементы передачи возбуждения:

$$J_{m-m_1} = \int \tilde{\psi}_{m_1}^*(2) \psi_m^*(1) H_{int}(1, 2) \tilde{\psi}_m(1) \psi_{m_1}(2) d(1) d(2). \quad (4)$$

При поглощении света возбуждаются экситоны, удовлетворяющие закону сохранения импульса

$$k = K; \quad (5)$$

здесь K — волновой вектор фотона. Так как $K \ll \pi/d$, d — постоянная решетки, то обычно можно положить $K \approx 0$.

Построенный таким образом экситон называется экситоном Френкеля.

Для дальнейшего необходимо понять побудительные причины, приведшие Френкеля к этой модели. Их две, причем первая из них четко фиксируется общим названием двух первых статей ^{2,3}: «Превращение света в тепло в твердых телах» *). В одноатомном газе диссипация поглощенной световой энергии происходит в результате столкновений второго рода путем превращения энергии электронного возбуждения в кинетическую энергию атомов. Я. И. Френкель ищет аналогичный механизм, который обеспечивал бы диссипацию в твердых телах, ясно понимая возникающие здесь трудности: размен энергии электронного возбуждения на дебаевские фононы, средняя энергия которых на два порядка меньше, должен быть крайне затруднен. Вторая причина — экспериментальные данные Беккереля ⁶, а также Обреимова и де Гааза ⁷, в которых при низких температурах было обнаружено узкополосное поглощение; оно не могло быть объяснено междоузельными переходами с образованием электронно-дырочных пар, если не предполагать, что ширины и дырочной, и электронной зон чрезвычайно малы. Первая причина была определяющей, именно поэтому Френкель выбрал модель твердого тела, максимально близкую к модели одноатомного газа.

Очень существенно, что и Френкель, и Пайерлс ⁸, первым откликнувшийся на работы Френкеля и вслед за ним включившийся в исследование экситонов, исходили из слабости вторичного свечения (люминесценции и неупругого рассеяния света) твердых тел, как из непреложного экспериментального факта, справедливого во всем диапазоне температур, вплоть до самых низких; это означало практически полное превращение поглощенной световой энергии в тепло. При этом предполагалось, что механизм диссипации является собственным, т. е. что он действует в совершенном кристалле. Благодаря такой направленности работ экситон стал первой квазичастицей,

*) «On the Transformation of Light into Heat in Solids».

для которой начала развиваться теория сильного взаимодействия с фононами. Мы еще вернемся к этой проблеме в п. 5. Но здесь необходимо подчеркнуть, что усовершенствование экспериментальных методик выращивания и исследования кристаллов, занявшее многие десятилетия, показало, что отсутствие люминесценции не является универсальным свойством кристаллов, ее гашение обычно происходит на определенных типах примесей и дефектов. Напротив, многие совершенные кристаллы обнаруживают высокий выход вторичного свечения, и благодаря этому существуют эффективные люминофоры, светодиоды, инжекционные лазеры и т. д., а также интенсивное резонансное комбинационное рассеяние.

Таким образом, трудности, с которыми столкнулись Френкель и Пайерлс в попытках найти высокоэффективный универсальный собственный механизм гашения люминесценции, не были просто техническими трудностями теории: они отражали существо вещей. В то же время направленность их работ является вполне естественной. Выдающиеся теоретики, работавшие в первое десятилетие существования квантовой механики и создавшие фундамент квантовой теории кристаллов, стремились построить ее, исходя из первых принципов, с тем чтобы она стала столь же последовательной и прозрачной, как квантовая теория атомов и простых молекул. Поэтому введение в интерпретацию различных явлений неидентифицированных дефектов и примесей в качестве «нечистой силы», на которую возлагалась ответственность за все непонятное и нежелательное, вызывало естественный внутренний протест у людей, стремившихся развивать логически последовательную теорию. Апелляция к неконтролируемым факторам иногда даже «отпугивала» их. Именно поэтому Вольфганг Паули говорил: «Ich mag diese Physik des festen Körpers nicht...»^{9 *}). Пайерлс⁸ стремился разделить твердые тела на «поглотители» (Absorber) и «рассеиватели» (Streuer^{**)}), основываясь исключительно на параметрах, описывающих собственные свойства кристаллов, а Френкель писал⁴:

«Это «прилипание» в полупроводнике обычно объяснялось наличием в кристалле некоторых физических неоднородностей (малых трещин и т. д.) или химических загрязнений. Эта точка зрения кажется мне, однако, совершенно неудовлетворительной...».

Потребовалась работа нескольких поколений физиков, научившихся растить вместо «грязных» кристаллов кристаллы чистые и контролируемо легированные, чтобы «прилипание», о котором писал Я. И. Френкель (автолокализация), удалось выделить на фоне примесного прилипания.

Значительно более простой и однозначной оказалась связь между экситонами и узкими полосами поглощения. Здесь решающую роль играет критерий (5), установленный Френкелем в³. Он отбирает из всей экситонной зоны единственное состояние, в которое оптический переход разрешен. Вследствие этого правила отбора спектр экситонного поглощения может быть очень узким даже при значительной ширине экситонной зоны. Напротив, спектр поглощения, при котором рождаются независимо движущиеся электрон и дырка, всегда является широкополосным, так как правило отбора имеет вид

$$\mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h = \mathbf{K}, \quad (6)$$

где \mathbf{k}_e и \mathbf{k}_h — квазиимпульсы электрона и дырки. Условие (6) фиксирует только суммарный квазиимпульс двух частиц, и вследствие этого оптические переходы возможны практически во все точки электронной и дырочной зон. Поэтому узкополосное поглощение является специфическим именно для экситонов: узость полосы собственного поглощения обычно является первым признаком, указывающим на возможную ее принадлежность к экситонному спектру.

*) «Не нравится мне эта физика твердого тела...»

**) Я. И. Френкель писал о них: «Несколько необычный класс тел», в то же время по отношению к поглотителям применялся эпитет «обычные»⁴.

3. МОДЕЛИ ЭКСИТОНОВ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Чтобы оценить значимость и область применимости модели Френкеля, надо прежде всего установить ее место в научной литературе того времени. Зонная схема Блоха, позволившая систематизировать и интерпретировать на единой основе широкий круг явлений в металлах, полупроводниках и диэлектриках, быстро завоевала доминирующее положение в квантовой теории кристаллов. Известная монография Бете и Зоммерфельда¹⁰, появившаяся вторым изданием двумя годами позже работ Я. И. Френкеля^{2,3} и фактически являвшаяся энциклопедией квантовой электронной теории кристаллов, почти целиком основывается на зонной схеме. Между тем схема Блоха основана на методе Хартри — Фока, который не учитывает электронные корреляции, и она практически несовместима с существованием экситонов Френкеля. Яков Ильич четко сознавал существование этой проблемы и поэтому выбрал метод Гайтлера — Лондона. В третьей статье⁴ он писал:

«Метод Блоха для кристалла эквивалентен методу «молекулярных орбит» Леннарда-Джонса... Основной недостаток этого метода заключается... в допущении возможности приписания многих ... электронов к одному и тому же ядру ... Подобный способ описания может быть до некоторой степени оправдан в случае ... слабо связанных электронов в металле. Его применение к связанным электронам в диэлектрике ... является, однако, недопустимым злоупотреблением методом Блоха ... Подобное злоупотребление практикуется в последнее время ... в работах по электронной теории твердого состояния, приводя иногда к совершенно ошибочным результатам. Одно из таких недоразумений ... состоит в фактическом исключении из рассмотрения непроводящих возбужденных состояний кристалла, т. е. ... экситонов. Согласно теории ..., основанной на методе Блоха, поглощение света диэлектрическим кристаллом неизбежно должно превращать его в проводник...».

Естественно, схему Блоха нельзя просто дополнить экситонами Френкеля, так как система блоховских волновых функций полна. Но вполне реальна ситуация, когда нижние возбужденные состояния кристалла описываются экситонами Френкеля, а высшие возбужденные состояния, отвечающие ионизированным состояниям атомов (или молекул), — соответствующим образом модифицированными функциями Блоха.

Существует также важный предельный случай, когда схема Блоха может быть естественным образом дополнена экситонными состояниями. Он был указан Ванье¹¹ и Моттом¹². Модель экситона Ванье — Мотта предельно проста: это водородоподобный атом, образованный электроном и дыркой, связанными между собой кулоновским притяжением. Его энергетический спектр

$$E_n = \frac{\mu \varepsilon^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2 n^2}, \quad n \geq 1; \quad (7)$$

здесь μ — приведенная масса электрона и дырки, ε — диэлектрическая проницаемость. Формула (7) справедлива, если соответствующий боровский радиус $\hbar^2 \varepsilon / \mu e^2 \gg d$. Это неравенство хорошо выполняется в полупроводниках с $\varepsilon \gg 1$, $\mu \ll m$, m — масса свободного электрона.

Наконец, третья модель экситонов — экситоны с переносом заряда — занимает промежуточное положение между экситонами Френкеля и Ванье — Мотта. В этой модели обычно дырка помещается на центральном узле, а электронная плотность размазывается в пределах первой координационной сферы.

В настоящее время экситоны обнаружены во всех классах кристаллических диэлектриков и полупроводников, а также в ряде полимеров. По-видимому, они были впервые надежно идентифицированы¹³ в полимерах Шайбе¹⁴, которые образуются в водных растворах некоторых цианиновых красителей (типа ψ -изоцианина). Эти объекты замечательны тем, что резонансно совпадающие узкие полосы экситонного поглощения и люминесценции

наблюдаются в них при комнатной температуре. Эксперименты показали, что агрегация молекул в полимер сама по себе не усиливает гашения люминесценции, т. е. фононный механизм диссипации здесь неэффективен. Но добавление молекул «гасителей» в концентрациях $C \sim 10^{-6}$ приводит к полному тушению люминесценции — полимер превращается из «рассеивателя» в «поглотитель». Такая высокая эффективность тушения связана с тем, что экситон осуществляет транспорт электронного возбуждения от места его возникновения к молекуле «гасителя».

Моделью Френкеля прекрасно описываются экситоны, возникающие во многих органических молекулярных кристаллах — молекулярные экситоны. Их идентификация значительно облегчается благодаря тому, что обычно элементарная ячейка содержит несколько молекул с различной пространственной ориентацией (т. е. кристалл состоит из нескольких подрешеток). Поэтому функции (1) и (2) несут дополнительный индекс подрешетки α , а энергетический спектр содержит несколько ветвей $E_\lambda(\mathbf{k})$. Так как правило отбора (5) остается в силе, то спектр поглощения состоит из нескольких узких полос, поляризованных вдоль кристаллографических осей (а не осей молекул!). Это явление — давидовское расщепление¹⁵, которое было экспериментально открыто Прихотько¹⁶ в нафталине и Броуде и др.¹⁷ в бензоле, является одним из основных критериев при идентификации экситонных полос. Молекулярные экситоны широко изучались и им посвящено несколько монографий¹⁸⁻²⁰. Аналогичная модель описывает экситоны в магнитных диэлектриках²¹.

Модель Ваннье — Мотта описывает экситоны в большинстве полупроводников типа Ge, GaAs, CdS, Cu₂O, CuCl и др. В их изучение выдающийся вклад был внесен экспериментальными (Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя, А. А. Каплянский, Б. С. Разбирин, С. А. Пермогоров и др.) и теоретическими (Г. Е. Пикус, Г. Л. Бир, Е. Л. Ивченко и др.) исследованиями, выполненными в Ленинградском физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе АН СССР, с которым неразрывно связано имя Я. И. Френкеля.

Имеется обширная литература по экситонным спектрам твердых благородных газов и щелочно-галогидных кристаллов. Хотя модель Френкеля, на первый взгляд, как бы специально создана для описания экситонов в кристаллах благородных газов, в действительности в них первые экситонные переходы, по-видимому, лучше всего описываются моделью с переносом заряда, а высшие — моделью Ваннье. Положение аналогично для щелочно-галогидных кристаллов.

Сейчас не вызывает сомнений, что существование экситонов является общей закономерностью для неметаллических кристаллов. Экспериментально доказано также проявление некоторых экситонных эффектов в биологических объектах²². Выдвинут ряд предположений об участии экситонов в биологических процессах (фотосинтезе, мышечном сокращении и т. д.). Но пока они остаются гипотезами, ожидающими тщательной экспериментальной проверки.

4. ЭКСИТОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Взаимодействие экситонов с фотонами — это поглощение света и дисперсия вблизи экситонных резонансов, а также экситонная люминесценция. Я. И. Френкелем было сформулировано правило отбора (5), справедливое в жесткой решетке, т. е. для оптических переходов без участия фононов. Это условие, которое теперь настолько привычно, что кажется тривиальным, в 1931 г. было далеко не очевидным: Яков Ильич получил его только во второй статье³, а в первой² готов был отказаться от объяснения узкополосных спектров с помощью экситонов! В³ было получено также правило отбора для однофононных процессов:

$$\mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{K}; \quad (8)$$

\mathbf{q} — квазиимпульс фонона.

Здесь удобно прибегнуть к аналогии между теорией экситонов Френкеля и борновской динамической теорией кристаллических решеток²³, которая подчеркивается Яковом Ильичем³. В кристаллах, построенных из слабо взаимодействующих молекул, внутримолекулярные колебания трансформируются в кристаллические моды, которые могут рассматриваться как колебательные экситоны и являются прообразом электронного экситона Френкеля. В последовательной теории полярных решеток, даже построенной на классической основе, взаимодействие света с колебаниями решетки не предполагается слабым. Результатом взаимодействия в системе световая волна + гармоническая полярная решетка является не поглощение и не рассеяние

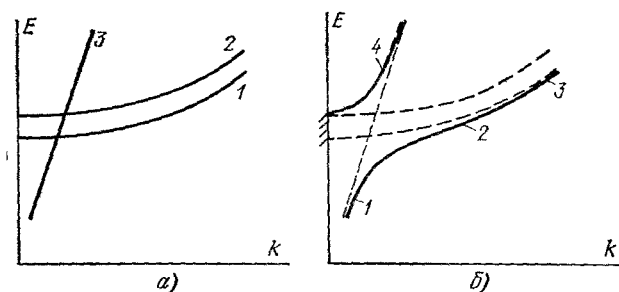


Рис. 2. Спектр экситон-фотонной системы в отсутствие (а) и при наличии (б) взаимодействия экситонов с фотонами.

а) 1 — поперечные экситоны, 2 — продольный экситон, 3 — фотоны; б) нижний экситонный поляритон на участке 1 является обычной световой волной, на участке 2 он проходит через область «полного отражения», а на участке 3 является добавочной волной. 4 — верхний поляритон. Штриховые линии — невозмущенный спектр. Заштрихованный участок на оси E — область полного отражения в «обычной» кристаллооптике.

света, а образование новых незатухающих нормальных колебаний — светомеханических волн^{24,25}. Они получили название поляритонов. Поглощение (точнее — ослабление) световой волны возникает лишь вследствие решеточного ангармонизма или наличия дефектов, приводящих к рассеянию (затуханию) поляритонов.

Подобный последовательный подход, но уже на квантовой основе, был развит для электронных экситонов Пекаром²⁶ и Хопфилдом²⁷, а применительно к модели Френкеля — Аграновичем²⁸. Нетривиальность результатов, получающихся в результате такого обобщения, была выяснена в²⁶: из-за сильной дисперсии электронных экситонов надо последовательно учитывать в формуле (3) зависимость E от квазиимпульса k даже в области малых квазиимпульсов экситона $k = K \ll \pi/d$, так как вблизи экситонных резонансов она приводит к появлению добавочных световых волн. Схема энергетического спектра системы, поясняющая эти утверждения, показана на рис. 2, где продемонстрирована перестройка экситон-фотонного взаимодействия. Чтобы сопоставить рис. 2, б с обычным ходом дисперсионной кривой вблизи области аномальной дисперсии, надо вспомнить, что $E = \hbar\omega$, а $k(\omega) = \omega n(\omega)/c$, n — показатель преломления, и рассматривать рис. 2, повернув его на 90° . Тогда легко заметить, что в классической области «полного отражения» возникает незатухающая волна. Можно также понять, что нарушаются соотношения Крамерса — Кронига — дисперсия существует в отсутствие поглощения.

Картина, представленная на рис. 2, б, подтверждена многочисленными экспериментами и описана в специальных монографиях^{29,30}. Простая схема экситонного поглощения, полученная Я. И. Френкелем: узкая бесфононная полоса и фононные спутники, получается из нее в предельном случае узких экситонных зон и слабого экситонного поглощения (область полного отражения стремится к нулю). Эта схема по сей день оказывается достаточной для описания широкого круга экспериментов.

5. СИЛЬНОЕ ЭКСИТОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

В гл. 2 указывалось, что Я. И. Френкель ввел в рассмотрение экситоны прежде всего для того, чтобы объяснить экспериментальные данные по превращению световой энергии, поглощенной кристаллом, в тепло, т. е. выяснить механизмы безызлучательных переходов в совершенных кристаллах.

Из-за наличия в диэлектриках щели в электронном спектре, в акте безызлучательного перехода энергия электронного возбуждения должна превратиться примерно в 100 дебаевских фононов. Такое число возникает в теории как обратный адиабатический параметр $E_{\text{эл}}/\hbar\omega_{\text{хол}} \sim \sqrt{M/m} \sim 10^2$, m — масса электрона, M — масса ядер. Эта простая оценка находится в согласии с экспериментальными данными.

Яков Ильич констатирует, что за такие переходы не может быть ответствен слабый решеточный ангармонизм: они возникали бы в 100-м порядке теории возмущений. Поэтому он выдвигает ² другой механизм, который лег в основу последующих работ по безызлучательным переходам ^{31,32}: различие положений равновесия и колебательных частот решеточных осцилляторов в основном и в возбужденном электронных состояниях кристалла. При этом в каждом из состояний решетка описывается в гармоническом приближении. Это означает, что если осцилляторная функция, связанная с обобщенной координатой ξ_s , в основном электронном состоянии имеет вид $f_{l_s}(\xi_s)$, l_s — квантовое число, то в r -м возбужденном состоянии она имеет вид $\tilde{f}_{l_s}(\xi_s) = f_{l_s} \sqrt{\omega_{sr}/\omega_s \xi_{sr}}$, где ω_s и ω_{sr} — колебательные частоты в основном и возбужденном электронных состояниях, а ξ_{sr} отличается от ξ_s сдвигом положения равновесия. Многофононный переход становится возможным вследствие неортогональности $f_{l_s}(\xi_s)$ и $\tilde{f}_{l'_s}(\xi_s)$ при $l_s \neq l'_s$. В ² сделан значительный шаг в вычислении сложных комбинаторных сумм, возникающих вследствие возможности участия в переходе различных наборов решеточных осцилляторов *).

Слабое место работы ² состояло в предположении, что деформация, возникающая в кристалле в присутствии экситона, однородна. Хотя такое общее расширение (или сжатие) кристалла при его электронном возбуждении, безусловно, должно происходить, на квантовые свойства экситона влияет не это изменение размеров образца, а локальная (сильно неоднородная) деформация решетки, возникающая вблизи экситона. Это важное обстоятельство было выяснено Пайерлсом ⁸ и учтено в окончательном варианте ⁴ теории Френкеля. В ней электронно-колебательная волновая функция экситона записывается в форме

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{m}} \Phi_{\mathbf{m}} \prod_s \tilde{f}_{l_s}(\xi_s^{(\mathbf{m})}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{m}}, \quad (9)$$

где индекс \mathbf{m} в $\xi_s^{(\mathbf{m})}$ указывает, что смещение равновесного положения осциллятора отвечает локализации экситона на узле \mathbf{m} . Таким образом, $\Psi_{\mathbf{k}}$ отвечает совместному движению волны электронного возбуждения и решеточной деформации. Сопровождающая решеточная деформация, «одевающая» экситон фононами, может значительно сузить зону, так как в законе дисперсии матричные элементы $J_{\mathbf{m}-\mathbf{m}_1}$ (формула (3)) будут умножаться на интеграл неортогональности осцилляторных функций, центрированных на узлах \mathbf{m} и \mathbf{m}_1 . Поэтому Френкель рассматривал экситоны (2) как свободные, а экситоны (9) — как «прилипшие». В современной литературе чаще применяется термин автолокализованные (в зарубежной литературе — self-trapped).

Проблема автолокализации сложна, она включает в себя вопросы о критериях существования свободных и автолокализованных частиц, о возможности их сосуществования, о механизме транспорта автолокализованных

*) До конца такое суммирование было впоследствии произведено в другой задаче Лэмбом ³³.

частиц. Эта проблема существует не только для экситонов, но и для носителей заряда — электронов и дырок, поэтому многие вопросы для всех этих частиц могут рассматриваться параллельно. Мы кратко резюмируем современное состояние вопроса ³⁴.

В теории существуют три основные величины с размерностью энергии: ω — частота фононов, J — полуширина экситонной зоны в жесткой решетке, E_{FC} — энергия релаксации решетки вокруг автолокализованного экситона, являющаяся мерой экситон-фононной связи; она часто называется франк-кондоновской энергией.

Если $J \ll \omega$, то «медленной» частицей является экситон, а фононы составляют «быструю» подсистему. В этих условиях реальными квазичастицами являются только экситоны, «одетые» деформацией. Затравочные свободные состояния исчезают в спектре взаимодействующей системы и поэтому никак не проявляются экспериментально *). Примером являются экситоны Френкеля в органических кристаллах типа бензола, взаимодействующие с высокочастотными фононами, которые генетически возникают из внутримолекулярных колебаний. «Одевание» сдвигает зону и уменьшает ее ширину на фактор ~ 2 . При этом зоны сохраняют ширину $\sim 100 \text{ см}^{-1}$. Именно эти «перенормированные» экситоны, сохраняющие высокую подвижность, проявляются во всех оптических экспериментах.

Если $J \gg \omega$, то медленной подсистемой являются фононы и картина в целом значительно более сложна. Автолокализация возникает лишь, если $E_{FC} \geq J$. Собственно, эти два неравенства являются критериями автолокализации по Ландау ³⁵, хотя они и не сформулированы в ³⁵ в таком виде. Существование автолокализации не исключает сохранения состояний свободных экситонов — оба типа состояний сосуществуют. Это возможно благодаря тому, что при $J \gg \omega$ свойства свободных и автолокализованных состояний управляются двумя безразмерными параметрами: λ и Λ , соответственно. Параметр $\Lambda \approx E_{FC}/J$; если выразить все величины через мировые постоянные, то $\Lambda \sim 1$. Параметр λ , определяющий рассеяние свободных зонных экситонов, порядка $\lambda \sim \sqrt{m/M}\Lambda$, т. е. он мал по адиабатическому параметру. Свободные и автолокализованные состояния разделены автолокализационным барьером. Связанная экситон-фононная система должна преодолевать его туннельно или активационно. Энергетическая диаграмма схематически представлена на рис. 3.

Схема рис. 3 хорошо описывает экситоны в кристаллах благородных газов ³⁶ и в щелочно-галогидных кристаллах ³⁷. В обоих этих классах веществ имеются автолокализованные состояния атомного масштаба, а также свободные состояния, которые проявляются в виде узкополосных спектров поглощения и люминесценции. В частности, на них наблюдаются поляритонные эффекты (ц. 4).

В связи с автолокализованными состояниями в этих системах мы в заключение еще раз вернемся к проблеме диссипации поглощенной световой энер-

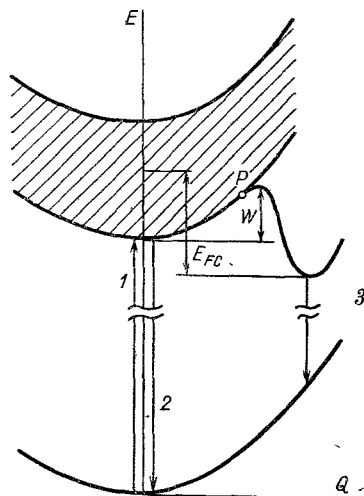


Рис. 3. Схематическая зависимость энергии системы E от конфигурационной координаты Q .

Внизу — энергия невозбужденного кристалла; заштрихована область экситонной зоны. В точке P от дна экситонной зоны отщепляется уровень автолокализованного экситона. W — высота автолокализационного барьера. 1 — поглощение с возбуждением свободных экситонов; 2, 3 — люминесценция свободных и автолокализованных экситонов.

*) Превращение затравочного состояния в «одетое» происходит за время $\sim \omega^{-1}$. Безбарьерный механизм автолокализации экситона в кристалле, который постулировался Френкелем в ⁴, возможен только в этом случае.

гии. В щелочно-галогидных кристаллах конкурируют процессы излучательного и безызлучательного распада автолокализованных экситонов. Однако эффективные безызлучательные каналы обычно отвечают не «размену» электронной энергии на большое число слабо ангармонических фононов, а рождению решеточных дефектов (например, френкелевских пар), т. е. сильно ангармоническому процессу, связанному со смещением ионов на расстояние в одну или несколько постоянных решеток.

В твердых благородных газах дефектообразование, по-видимому, происходит на стадии автолокализации и также является эффективным механизмом передачи электронной энергии решетке. Дефектообразование сопровождается образованием полости (bubble), в которой автолокализуется экситон. Таковы собственные механизмы диссипации электронной энергии, которые могут придать кристаллу свойства поглотителя. Сейчас они особенно актуальны в связи с проблемой радиационной стойкости материалов. Механизмы диссипации на примесях выходят за рамки настоящей статьи.

Существует также проблема транспорта автолокализованных экситонов, связанная с миграцией электронной энергии. В той мере, в которой волновая функция автолокализованного состояния может описываться функцией (9), эта проблема аналогична транспорту поляронов малого радиуса³⁸. При достаточно низких температурах в совершенных образцах существует зона автолокализованных экситонов, и поэтому транспорт является зонным. Но при повышении температуры транспорт становится активационным: он отвечает последовательным диффузионным прыжкам между соседними узлами.

Хочется надеяться, что эта заметка поможет читателям составить представление о том, насколько плодотворными для последующего развития физики твердого тела оказались гипотеза о существовании экситонов и связанные с ней проблемы сильной связи и безызлучательных переходов, сформулированные Яковом Ильичем Френкелем около 50 лет назад.

Институт теоретической физики
им. Л. Д. Ландау АН СССР,
Черноголовка (Московская обл.)

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель Я. И. Собрание избранных трудов. Т. II.— М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1958.
2. Frenkel J.— Phys. Rev., 1931, v. 37, p. 17; перевод в¹, статья 7.
3. Frenkel J.— Ibid., p. 1276; перевод в¹, статья 8.
4. Френкель Я. И.— ЖЭТФ, 1936, т. 6, с. 647; тоже: Phys. Zs. Sowjetunion, 1936, Bd. 9, S. 158 (см. также¹, статья 10).
5. Excitons/Ed. E. I. Rashba, M. D. Sturge.— Amsterdam: North-Holland, 1982.— Modern Problems in Condensed Matter Sciences/Gen. Ed. V. M. Agranovich, A. A. Maradudin. V. 2.
6. Besquerel J.— Phys. Zs., 1907, Bd. 8, S. 929.
7. Obreimov J. W., de Haas W. J.— Proc. Amst. Acad., 1929, v. 32, p. 1324; Comm. Leiden, 1928, No. 191a.
8. Peierls R.— Ann. d. Phys., 1932, Bd. 13, S. 59.
9. Казимир Х.— В кн. Теоретическая физика 20 века: Памяти Вольфганга Паули.— М.: ИЛ, 1962.— С. 162; оригинал: Theoretical Physics in the Twentieth Century/Ed. M. Pierz, V. F. Weisskopf.— Cambridge, USA, 1960.
10. Бете Г., Зоммерфельд А. Электронная теория металлов.— Л.; М.: ОНТИ, 1938, оригинал: Sommerfeld A., Bethe H. Elektronentheorie der Metalle: Handbuch der Physik.— Zweite Auflage. Bd. XXIV.— Verlag von J. Springer, 1933.
11. Wannier G. H.— Phys. Rev., 1937, v. 52, p. 191.
12. Mott N. F.— Trans. Farad. Soc., 1938, v. 34, p. 500.
13. Franck J., Teller E.— J. Chem. Phys., 1938, v. 6, p. 861.
14. Scheibe G.— Zs. Elektrochem., 1941, Bd. 47, S. 73.
15. Давыдов А. С.— ЖЭТФ, 1948, т. 18, с. 210.
16. Prikhodjko A. F.— J. Phys. (USSR), 1944, v. 8, p. 257.
17. Броуде В. Л., Медведев В. С., Прихотько А. Ф.— ЖЭТФ, 1951, т. 21, с. 665.

18. Д а в ы д о в А. С. Теория молекулярных экситонов.— М.: Наука, 1968.
19. А г р а н о в и ч В. М. Теория экситонов.— М.: Наука, 1968.
20. Б р о у д е В. Л., Р а ш б а Э. И., Ш е к а Е. Ф. Спектроскопия молекулярных экситонов.— М.: Энергоатомиздат, 1981.
21. Е р е м е н к о В. В. Введение в оптическую спектроскопию магнетиков.— Киев: Наукова думка, 1975.
22. P e a r l s t e i n R. M.— Цит. в ⁵ сб.— Р. 735.
23. B o r n M. Dynamik der Kristallgitter.— Berlin, 1915; Atomtheorie des festen Zustandes.— Berlin, 1923.
24. Т о л п ы г о К. Б.— ЖЭТФ, 1950, т. 20, с. 497.
25. В о г н М., H u a n g K. Dynamical Theory of Crystal Lattices.— Oxford: Clarendon Press, 1954; перевод: Б о р н М., К у н ь Х у а н. Динамическая теория кристаллических решеток.— М.: ИЛ, 1958.
26. П е к а р С. И.—ЖЭТФ, 1957, т. 33, с. 1022.
27. H o p f i e l d J. J.— Phys. Rev., 1958, v. 112, p. 1555.
28. А г р а н о в и ч В. М.— ЖЭТФ, 1959, т. 37, с. 430.
29. А г р а н о в и ч В. М., Г и н з б у р г В. Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов.— М.: Наука, 1979.
30. П е к а р С. И. Кристаллооптика и добавочные световые волны.— Киев: Наукова думка, 1982.
31. H u a n g K., R h y s. A.— Proc. Roy. Soc., 1950, v. 204, p. 406.
32. К р и в о г л а з М. А.— ЖЭТФ, 1953, т. 25, с. 191.
33. K u b o R., T o y o z a w a Y.— Progr. Theor. Phys., 1955, v. 13, p. 160.
34. L a n d a u L. D.— Phys. Zs. Sowjetunion, 1933, Bd. 3, S. 664.
35. R a s h b a E. I.— Цит. в ⁵ сб.— Р. 543.
36. F u g o l ' I. Ya.— Adv. Phys., 1978, v. 27, p. 1.
37. L u s h c k i k Ch. B.— Цит. в ⁵ сб.— Р. 505.
38. H o l s t e i n T.— Ann. Phys., 1959, v. 8, p. 325, 343.

