

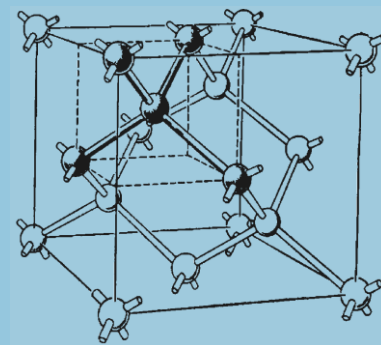


В. В. РУМЯНЦЕВ

Взаимодействие электромагнитного излучения и легких частиц
с несовершенными кристаллическими средами

В. В. Румянцев

**Взаимодействие
электромагнитного излучения
и легких частиц
с несовершенными
кристаллическими средами**



Министерство образования и науки
Украины

Национальная академия наук
Украины

ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

ДОНЕЦКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ ИМ. А.А.ГАЛКИНА

В.В.Румянцев

**Взаимодействие электромагнитного
излучения и легких частиц с
несовершенными кристаллическими
средами**

НОРД-ПРЕСС
Донецк
2006

УДК 539.2+535+533.15+621.039
PACS 71.10.+x; 78.66.-w; 82.65.Fr
ББК В374+К202
Р86

*Утверждено к печати ученым советом Донецкого национального университета
(протокол № 9 от 25.11.05)*

Рецензенты:

В.З.Лозовский, доктор физ.-мат. наук, профессор, Киевский национальный университет им. Т.Г.Шевченко

А.Г.Милославский, доктор физ.-мат. наук, профессор, Донецкий национальный университет

С.В.Тарасенко, доктор физ.-мат. наук, Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина НАН Украины

Румянцев В.В.

Р86 Взаимодействие электромагнитного излучения и легких частиц с
несовершенными кристаллическими средами /
Донецкий национальный университет, Донецкий физико-технический
институт им. А.А.Галкина НАН Украины. – Донецк: Норд-Пресс, 2006. –
347с.
ISBN

В монографии изложены оригинальные результаты микроскопической теории пространственной дисперсии света в молекулярных кристаллах и алмазоподобных структурах в области частот экситонных переходов. Использование квазимолекулярной модели позволило применить для описания электронных возбуждений в алмазоподобном полупроводнике методику, разработанную для молекулярных кристаллов. Выполнено численное моделирование экситонных спектров и получены законы дисперсии экситонных поляритонов в несовершенных молекулярных кристаллах. Исследована генерация экситонных поляритонов полем движущейся в кристаллических системах бета-частицей. Представлены результаты изучения рассеяния электромагнитного излучения тонким кристаллическим слоем, в частности, приповерхностным слоем соединений типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Проведено численное моделирование параметров обогащения изотопной водородной смеси по одному из изотопов, которое позволяет определить оптимальный режим сепарации Н-D-T смеси через каскад тонких металлических мембран.

Для специалистов в области физики твердого тела.
Ил.28. Табл.10. Библиогр.: С.290-321 (340 назв.)

Rumyantsev V.V.

Interaction of the electromagnetic radiation and light particles with imperfect crystalline media / Donetsk National University, A.A.Galkin Physics & Technology Institute of NASU. – Donetsk: Nord-Press, 2006. – 347 p.

ISBN

© В.В.Румянцев, 2006

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
РАЗДЕЛ 1 МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ СВЕТА В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ С УЧЕТОМ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ДИСПЕРСИИ	16
1.1. Взаимодействие электронной подсистемы кристалла с электромагнитным полем	16
1.1.1. Феноменологический и микроскопический способы описания электромагнитных явлений в среде	17
1.1.2. Экситоны и поляритоны	22
1.1.3. Теоретические исследования явления пространственной дисперсии света в кристаллах	30
1.1.4. Кристаллооптика в окрестности частот экситонных переходов	34
1.1.5. Нестационарные состояния структурных единиц кристалла и порождаемое ими электромагнитное поле	40
1.2. Внутрикристаллическое поле, тензоры внутреннего поля: криокристаллы, полупроводники с алмазоподобной структурой	45
1.2.1. Локальное электрическое поле в кристалле. Метод действующего поля	45
1.2.2. Электрическое поле системы колеблющихся диполей и квадруполей. Метод Эвальда	47
1.2.3. Внутреннее поле кристаллов со структурой типа алмаза	53
1.3. Распространение света в молекулярном кристалле в окрестности частоты экситонного резонанса	58
1.3.1. Дисперсия экситонных поляритонов в атомарных криокристаллах	58
1.3.2. Квадрупольная поляризация молекул кристалла	67
1.3.3. Добавочные световые волны в окрестности квадрульного перехода	76
1.4. Оптическая анизотропия кристаллов структуры алмаза	83
1.4.1. Динамическая поляризуемость СЕ кристалла	83

1.4.2. Дисперсия света в кристалле со структурой алмаза вблизи дипольного перехода в спектре СЕ	90
РАЗДЕЛ 2 МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКСИТОННЫХ СПЕКТРОВ И ДИСПЕРСИЯ ЭКСИТОННЫХ ПОЛЯРИТОНОВ В НЕСОВЕРШЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ	97
2.1. Генерация экситонных поляритонов в алмазоподобных полупроводниках полем движущейся β -частицы	98
2.1.1. Излучение движущегося в кристалле заряда	98
2.1.2. Анализ решения системы линейных неоднородных уравнений относительно фурье-компонент среднего дипольного момента ячейки алмазоподобного кристалла	106
2.1.3. Распад метастабильных светоэкситонов Френкеля – один из источников радиационных дефектов в алмазоподобном полупроводнике	112
2.2. Численное моделирование экситонных спектров ориентационно-разупорядоченных двухподрешеточных молекулярных кристаллов	114
2.2.1. Введение.	114
2.2.2. Проекционный формализм в теории примесных многоподрешеточных кристаллов.	116
2.2.3. Экситонный спектр ориентационно-разупорядоченных молекулярных кристаллов.	118
2.3. Дисперсия экситонных поляритонов в молекулярных кристаллах с дефектами изотопического замещения	124
2.3.1. Вводные замечания	124
2.3.2. Распространение экситонных поляритонов в смешанных молекулярных кристаллах	126
РАЗДЕЛ 3 РАССЕЯНИЕ СВЕТА НИЗКОРАЗМЕРНЫМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ СТРУКТУРАМИ	134
3.1. Рассеяние света монокристаллическим слоем	134
3.1.1. Введение	134
3.1.2. Распространение электромагнитного возбуждения в монокристаллическом слое	135

3.1.3. Дисперсия экситонных поляритонов, локализованных в монослое криоокристалла	147
3.2. Распространение света в слоистом кристалле	153
3.2.1. Взаимодействие электромагнитного излучения с системой монослоев	153
3.2.2. Приближение виртуального кристалла в теории неидеальных сверхрешеток	157
РАЗДЕЛ 4 РАССЕЯНИЕ СВЕТА YBaCuO-КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ СТРУКТУРАМИ	165
4.1. Оптические свойства кристаллов типа 1:2:3	165
4.1.1. Общие сведения	165
4.1.2. Оптические моды 1:2:3-монокристаллов	168
4.1.3. Свойства высокотемпературных сверхпроводников при радиационном воздействии	171
4.1.4. Другие формы радиационного воздействия на ВТСП.	178
4.1.5. Взаимодействие электрон-ионной системы с электромагнитным излучением	182
4.2. Рассеяние света квазидвумерным кристаллическим слоем соединений типа $YBa_2Cu_3O_{7-x}$	186
4.2.1. Введение.	186
4.2.2. Модель	188
4.2.3. Дифференциальная характеристика рассеяния света	190
4.2.4. Комбинационное рассеяние света квазидвумерным приповерхностным слоем YBaCuO-кристалла.	198
4.2.5. Генерация второй оптической гармоники приповерхностным слоем YBaCuO-кристалла	207
4.2.6. Возбуждение поляритонов, локализованных в тонком слое YBaCuO-кристалла, полем движущейся β -частицы.	211
РАЗДЕЛ 5 ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ	223
5.1. Естественная оптическая активность молекулярных кристаллов с вакансиями	223
5.1.1. Вводные замечания	223

5.1.2. Расчет вращательной способности и анализ ее зависимости от концентрации вакансий	224
5.2. Гиротропия молекулярных кристаллов, индуцированная внешними механическими напряжениями	233
5.2.1. Вводные замечания	233
5.2.2. Вращательная способность однородно деформированных молекулярных кристаллов	235
5.2.3. Дисперсия индуцированной гиротропии однооснодеформированных молекулярных кристаллов	239
5.2.4. Вызванная внешним сдвиговым напряжением гиротропия молекулярных кристаллов	244
РАЗДЕЛ 6	250
РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ В ГАЗОВОЙ ВОДОРОДНОЙ Н – D – Т СМЕСИ С ПОМОЩЬЮ КАСКАДА ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕМБРАН	
6.1. Металлические диффузионные мембраны и процессы фильтрации изотопов водорода	250
6.1.1. Общие сведения	250
6.1.2. Теоретические основы разработки диффузионных фильтров водорода	252
6.2. Теория разделения газовой изотопной водородной смеси с помощью тонкой металлической мембраны	267
6.2.1. Теоретические и экспериментальные предпосылки	267
6.2.2. Обогащение газовой изотопной водородной смеси по какому-либо из компонент с помощью каскада тонких металлических мембран	278
ВЫВОДЫ	283
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	290
ПРИЛОЖЕНИЯ	322

ВВЕДЕНИЕ

Исследование кристаллических структур различной конфигурации, их физических свойств и способов получения, как и создание новых материалов с полезными функциональными характеристиками составляет важнейшую задачу физики твердого тела. От достижений в этой области зависит состояние не только современной физической науки, но и технологий, в частности информационных, нано- и биотехнологий, а также энергетики.

Интерес к изучению взаимодействия электромагнитных волн с кристаллами имеет давнюю историю, начиная с работ Г.А.Лоренца [1]. За пятьдесят лет со времени экспериментального подтверждения существования экситонных состояний в твердых телах [2], он еще более возрос. Этому способствует и совершенствование методики и техники эксперимента, в результате которого стало возможным наблюдать более «тонкие» явления (например, добавочные волны), и успехи в области фундаментальных теоретических исследований – на стыке кристаллооптики и теории экситонов возникла теория светоэкситонов (поляритонов) с учетом эффектов запаздывания, дальних кулоновских взаимодействий и сильного обратного воздействия частиц кристалла на электромагнитную волну. Сформировалась обобщенная кристаллооптика, последовательно учитывающая пространственную дисперсию [3-5]. Значительное количество публикаций посвящено исследованию дисперсии показателя преломления света $n(\omega)$, (см., например, обзор [6]), изучению элементарных и коллективных возбуждений в слоистых кристаллах.

Результаты современной кристаллооптики имеют большое прикладное значение. На ее основе решаются многие проблемы квантовой электроники, фото- и оптоэлектроники диэлектриков и полупроводников [7, 8]. Ряд приложений теории уже сегодня нашел свое промышленное

использование (интегральные схемы, частотные фильтры, оптические линии задержки и т.п.). Учет эффективного взаимодействия фотонов и электронных возбуждений лежит в основе создаваемых полупроводниковых устройств, сочетающих в одном кристалле и оптические, и волноводные элементы (например, в системах обработки оптической информации). При этом расширение возможностей электроники идет за счет использования таких несовершенных кристаллических сред, как квантовые точки, поверхности, тонкие пленки, многослойные структуры, а также – за счет благоприятного сочетания различных дефектов кристаллической структуры и композиций из них. Теоретические основы и экспериментальные методы исследования спектроскопии поляритонов, локализованных в приповерхностном слое полупроводников и диэлектриков, изложены в монографии [9], электронным свойствам квазидвумерных систем посвящен обзор [10], теория экситонных состояний с учетом размерных эффектов в многослойных структурах и сверхрешетках развита в работе [11]. Одновременно ведется поиск новых материалов (таких, например, как высокотемпературные сверхпроводники) и низкоразмерных структур, способных сохранять функциональные свойства в условиях внешних воздействий - разнообразного облучения (легкими частицами, электромагнитным излучением) и механических напряжений. Несомненно, важно также решение комплекса проблем, связанных с взаимодействием водорода (и его изотопов) с различными материалами, в частности, с металлическими мембранами. Естественно, в связи с вышесказанным, исследование взаимодействия несовершенных кристаллических систем с электромагнитным излучением и легкими частицами приобретает особую *актуальность*. А, следовательно, представляет интерес и построение теорий, позволяющих объяснить наблюдаемые свойства и различные процессы, моделировать отклик изучаемых объектов на внешние воздействия, получать соответствующие уровни энергий и дисперсионные

соотношения. Актуальность обозначенного круга проблем еще более возросла, начиная с 90-х гг. XX ст., в связи с получением и началом технологического использования нанокристаллических структур.

Цель, предмет и методы исследований. Представленное в работе теоретическое исследование предпринято с целью установления закономерностей взаимодействия несовершенных кристаллических сред (кристаллов с вакансиями и дефектами изотопического замещения, неидеальных сверхрешеток, квазидвумерных слоев и тонких мембран) с электромагнитным излучением и легкими частицами (быстрыми β -частицами и изотопами водорода), численного моделирования экситонных спектров молекулярных кристаллов и поиска условий индуцирования их оптической активности в условиях однородных деформаций.

Достижение поставленной цели отражено в шести разделах монографии. В первом разделе изучена дисперсия экситонных поляритонов при учете дипольного и квадрупольного возбуждения молекул криокристаллов. Согласно [12], исследованию атомарных криокристаллов в последнее десятилетие уделяется значительное внимание. Криокристаллы представляют интерес не только с точки зрения изучения поведения электронных возбуждений, но и как модельные объекты физики твердого тела. На основе развитой для них методики в рамках квазимолекулярной модели исследована оптическая анизотропия валентных кристаллов (алмаз, кремний). При этом оказалось возможным использовать метод Эвальда для расчета решеточных сумм и вычисления внутрикристаллического поля этих кристаллов.

Во втором разделе работы полученные выше законы дисперсии экситонных поляритонов для кристалла с алмазоподобной структурой использованы для изучения генерации электронных возбуждений в нем полем движущейся в кристалле β -частицы.

Другим предметом второго раздела являются экситонные и светоэкситонные (поляритонные) спектры смешанных кристаллов.

Вычисление энергетических спектров совершенных кристаллов, осуществляемое в рамках концепции экситонных поляритонов (с использованием, например, поляритонных функций Грина), - достаточно хорошо разработанная процедура. В то же время интерпретация спектроскопических экспериментов реальных кристаллов, имеющих дефекты (примеси, вакансии и пр.), требует изучения поляритонных возбуждений с учетом указанных несовершенств структуры. В настоящем разделе рассмотрено распространение экситонных поляритонов в смешанных молекулярных кристаллах - кристаллах с изотопическими примесями замещения. Специфический характер конфигурационной зависимости молекулярных токов, энергии возбуждения, матрицы резонансного межмолекулярного взаимодействия определенным образом структурирует поляритонный спектр смешанных кристаллов, придавая ему черты, присущие только данному типу структур. На примере бинарных смешанных кристаллов нами исследованы особенности дисперсии поляритонов, выполнено численное моделирование экситонных спектров ориентационно-разупорядоченных двухподрешеточных молекулярных кристаллов (с двумя типами ориентации в каждой подрешетке).

Предметом третьего раздела является рассеяние света такой низкоразмерной кристаллической структурой, как моноатомный слой. Затем модель монослоя применена к описанию распространения света в слоистой кристаллической среде, представленной набором тонких слоев. В рамках развитого «расширенного» феноменологического подхода получены законы дисперсии экситонных поляритонов, локализованных в квазидвумерном кристаллическом слое. В случае сверхтонкого криокристаллического слоя исследовано внутрикристаллическое поле. Оказалось, что в сверхтонком слое такого кристалла могут распространяться две волны с одной и той же частотой и поляризацией, нормальной к поверхности, но с разными длинами волн. Отличие полученной дополнительной электромагнитной волны от добавочных

световых волн (ДСВ) Пекара [3] в том, что она определяется спецификой именно сверхтонких кристаллов и связана с формой макрополя в этой задаче, а ДСВ Пекара обусловлены нелокальностью связи между поляризацией и полем. В приближении виртуального кристалла исследована дисперсия поляритонов в неидеальной сверхрешетке.

Предметом четвертого раздела является рассеяние света в YBaCuO -кристаллической структуре. Проведен симметричный анализ колебаний атомов в таком кристалле, выделены ИК-активные и КР-активные моды. При исследовании колебательного спектра монокристаллов типа 1:2:3 мы исходили из представления, согласно которому, наиболее сильным является взаимодействие $\text{Cu}(1)\text{-O}(4)$ вдоль оси c и $\text{Cu}(1)\text{-O}(1)$ из одномерных цепочек, затем - $\text{Cu}(2)\text{-O}(2 \text{ и } 3)$ в медно-кислородных плоскостях CuO_2 . Причем атомы кислорода $\text{O}(2 \text{ и } 3)$ в плоскостях CuO_2 практически эквивалентны и довольно сильно связаны с ионами меди $\text{Cu}(2)$. В то же время, ионы кислорода $\text{O}(4)$ имеют существенно разные длины связей с ионами $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$. Химическая связь $\text{Cu}(2)$ с $\text{O}(4)$ практически отсутствует, - можно ожидать, что пара атомов кислорода $\text{O}(4)$ на оси c достаточно легко замещается на другие элементы (например, фтор или азот). Рассмотрены особенности взаимодействия света с подрешеткой апикального кислорода $\text{O}(4)$ в квазидвумерном слое YBaCuO кристалла. Повышенное внимание к изучению рассеяния света на колебаниях мостикового (апикального) кислорода $\text{O}(4)$ обусловлено тем, что именно с флуктуацией позиций последнего связывают сверхпроводящее спаривание в 1:2:3-соединениях.

В пятом разделе исследована гиротропия молекулярных кристаллов, индуцированная внешними механическими напряжениями. Выполнен симметричный анализ оптической активности молекулярного кристалла, вызванной одноосной деформацией и сдвиговыми напряжениями. В рамках экситонной модели с учетом пространственной дисперсии получено микроскопическое выражение для тензора диэлектрической

проницаемости деформированной кристаллической среды, а с его помощью найдена вращательная способность молекулярного кристалла.

Шестой раздел посвящен численному моделированию сепарации изотопов водорода из газовой H-D-T смеси с помощью фильтрации через тонкие палладиевые мембраны. В основе работы фильтра лежит явление аномально быстрого проникновения водорода в специальные сплавы на палладиевой основе. Благодаря особым физическим свойствам водород активно растворяется в металле, причем растворимость легких изотопов водорода более высокая по сравнению с тяжелыми («обратный» изотопный эффект). Этот эффект лежит в основе диффузионной очистки водородной газовой смеси от примесей и получения высокочистого водорода. Исследованы различные режимы сепарации для различных значений температуры мембраны, давления в рабочей камере и начального состава смеси. Полученные в рамках подхода теоретические кривые зависимости параметра обогащения от изменения условий фильтрации соответствуют экспериментальным результатам.

Практическое значение результатов. Приведенные в монографии результаты могут оказаться полезными при дальнейшем развитии фундаментальных представлений о взаимодействии несовершенных кристаллических систем с электромагнитным излучением и легкими частицами, для интерпретации данных соответствующих экспериментов, могут иметь также и прикладное значение. В частности:

1. Использование полупроводников как детекторов заряженных частиц, рассмотрение особенностей взаимодействия их с лазерным излучением или облучения потоком электронов, либо, наконец, применение радиационно стимулированной диффузии в технологии создания планарных микроэлектронных устройств – все это предполагает изучение радиационного дефектообразования, обусловленного генерацией и распадом электронных возбуждений в таких кристаллах. Поэтому проведенное исследование дисперсии

электронных возбуждений в алмазоподобных полупроводниках, получение поляритонного спектра и изучение генерации светозкситонов в них полем заряженной частицы могут оказаться полезными для установления механизмов радиационного дефектообразования в валентных полупроводниках и интерпретации соответствующих экспериментов.

2. Полученные в работе поверхности концентрационной зависимости экситонных энергий двухподрешеточного ориентационно-разупорядоченного молекулярного кристалла указывают на возможность значительных изменений физических характеристик рассматриваемых систем, связанных с переориентацией молекул. Это обуславливает актуальность учета эффектов разупорядочения при экспериментальных исследованиях комбинационного рассеяния света, инфракрасного поглощения, естественной оптической активности и целого ряда других оптических явлений в рассматриваемых средах.
3. Устойчивая работа установок, применяемых в условиях облучения, возможна лишь при сохранении функциональных свойств ВТСП-материалов. Поэтому полученные в работе результаты по изучению чувствительности ВТСП-объектов к радиационному воздействию, можно использовать при исследовании особенностей деградации сверхпроводников в зависимости от доз облучения, для анализа влияния накопленных радиационных дефектов на сверхпроводящие свойства ВТСП. Кроме того, заметим, что облучение (ионное, нейтронное, электронное, электромагнитное) служит одним из важных инструментов изучения свойств ВТСП.
4. Сопоставление найденной ДХР для YBaCuO-пленки с дефектными позициями мостикового кислорода O(4) с соответствующим

выражением для бездефектной пленки позволит оценить концентрацию дефектов в первой пленке.

5. Интерес к изучению влияния потока β -частиц на YBaCuO-кристалл вызван не только тем, что они представляют самостоятельный инструмент исследования ВТСП, но и тем фактом, что они появляются в результате ядерных реакций при облучении кристалла другими частицами (n , γ). Рассмотренный в работе случай высвечивания генерируемых в тонком кристаллическом YBaCuO-слое поляритонов интересен, поскольку он дает возможность по интенсивности вторичного электромагнитного излучения судить об энергии заряженной частицы (то есть позволяет решать одну из задач детектирования частиц). Подобные проблемы возникают также в связи с изучением влияния потоков заряженных частиц (например, протонного «солнечного ветра») на приповерхностный слой полупроводниковых приборов (солнечных батарей) в открытом космическом пространстве. Поэтому полученные в работе результаты изучения фотоэкситонов полем движущейся в тонком слое β -частицы могут быть применены и при исследовании полупроводниковых структур.
6. Явление гиротропии может быть использовано в качестве тонкого экспериментального метода изучения структурных особенностей кристаллических сред. В ряде случаев гиротропия, как чувствительный индикатор внешних воздействий, является единственно возможным способом определения целого ряда стерео- и кристаллохимических параметров рассматриваемых кристаллов. Поэтому рассмотрение всевозможных оптических эффектов в молекулярных системах, подверженных внешним механическим воздействиям представляет значительный интерес. В связи с этим заметим, что для кристаллов определенных классов симметрии

некоторые из эффектов пространственной дисперсии возможны лишь при наличии внешних полей или механических напряжений (индуцированная гиротропия). Это относится к исследуемым в работе кристаллам с симметрией C_{3v} , C_{4v} , C_{6v} , C_{3h} , D_{3h} , T_d , неиндуцированная оптическая активность в которых отсутствует. При экспериментальном изучении оптической активности кристаллов полученная в работе математическая структура каждого из слагаемых вращательной способности – важна, поскольку отражает соответствующий механизм индуцирования гиротропии исследованных в работе кристаллических структур.

7. Мембранные методы фильтрации изотопных смесей могут использоваться как при получении, очистке или обогащении изотопных водородных смесей в производствах, где в качестве энергоносителя или технологического реагента используется водород, так и при решении задач охраны окружающей среды при утилизации выбросов водородосодержащих газов. В любом из указанных случаев для реализации технологий выделения водорода из содержащих его газов, разделения, обогащения (или очистки) изотопов водорода выполненные в работе расчеты и оценки могут быть взяты за основу при разработке конкретных схем каскадов мембран.

Рассмотренный в книге круг вопросов, естественно, не является исчерпывающим в очерченной области науки, он отражает спектр интересов автора.

РАЗДЕЛ 1

МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ СВЕТА В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ С УЧЕТОМ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ДИСПЕРСИИ

1.1. Взаимодействие электронной подсистемы кристалла с электромагнитным полем

Современное производство широко использует различные оптические приборы и устройства для совершенствования существующих и создания новых технологий, позволяющих целенаправленно воздействовать на вещество, управлять происходящими в нем физическими процессами. Выполняемые с этой целью оптические исследования – это, прежде всего, изучение физики взаимодействия света с веществом. Существуют три уровня рассмотрения этого взаимодействия:

- классический – оптическое излучение представляют в виде световых лучей или электромагнитных волн соответствующего диапазона частот, а вещество описывают в рамках аппарата механики сплошных сред, термодинамики, классической электродинамики;
- полуклассический - предполагает квантовый подход при описании вещества (принимаются во внимание - структура энергетических уровней атомов и молекул, энергетическая зонная структура кристаллов, статистика заселения различных квантовых состояний) с сохранением классической трактовки света;

- квантовый – осуществляется квантование не только вещества, но и излучения с использованием аппарата квантовой электродинамики.

В дальнейшем мы будем придерживаться полуклассического подхода, поскольку уже на этом уровне удастся достаточно глубоко изучить широкий спектр явлений оптики кристаллов таких, как спонтанное и вынужденное рассеяние света, резонансная флуоресценция, нелинейно-оптические явления.

1.1.1. Феноменологический и микроскопический способы описания электромагнитных явлений в среде. В литературе, посвященной оптическим свойствам твердых тел [3, 4, 13-16], можно выделить два способа теоретического их описания: феноменологический и микроскопический.

1) Феноменологический уровень описания электромагнитных явлений в среде основан на использовании уравнений Максвелла в веществе. Для незаряженной, но способной поляризоваться непроводящей среды (кристалла) они имеют вид:

$$\begin{aligned}\nabla \times \vec{E} &= -\frac{1}{c} \dot{\vec{B}}, \\ \nabla \cdot \vec{E} &= 4\pi\rho, \\ \nabla \times \vec{B} &= \frac{1}{c} \dot{\vec{E}} + \frac{4\pi}{c} \vec{J}, \\ \nabla \cdot \vec{B} &= 0.\end{aligned}\tag{1.1.1}$$

Электромагнитное поле с усредненной напряженностью электрического поля $\vec{E}$ и магнитной индукцией $\vec{B}$ вызывает ток поляризации $\vec{J}(\vec{r}, t)$, приводящий к образованию пространственного заряда $\rho(\vec{r}, t)$, причем

$$\dot{\rho} + \nabla \cdot \vec{J} = 0.\tag{1.1.2}$$

Система уравнений (1.1.1) не является замкнутой и должна быть дополнена материальными соотношениями (уравнениями связи), которые явно выражают $\mathbf{J}$ через $\mathbf{E}$ и $\mathbf{B}$ с помощью заданной линейной (или нелинейной) поляризационной проводимости кристалла (см., например, [3]).

Часто [13, 14] используется другая форма записи уравнений Максвелла, к которой можно перейти, если сделать замену:

$$\begin{aligned}\vec{D} &= \vec{E} + 4\pi\vec{P}, \\ \vec{H} &= \vec{B} - 4\pi\vec{M}, \\ \vec{J} &= \dot{\vec{P}} + c\nabla \times \vec{M},\end{aligned}\tag{1.1.3}$$

где $\mathbf{D}$ – электрическая индукция (или электрическое смещение), $\mathbf{H}$ – напряженность магнитного поля, $\mathbf{P}$ и $\mathbf{M}$ – соответственно электрическая и магнитная поляризация среды. Подстановка (1.1.3) с помощью трех уравнений вводит четыре новых величины. Следовательно, чтобы она была математически корректной, (1.1.3) необходимо дополнить некоторым выражением, которое не является следствием соотношений (1.1.3). но совместно с каждым из них. Вслед за [3] выбираем четвертое соотношение в виде $\mathbf{M}=0$. Это позволит использовать для характеристики электромагнитных свойств среды только тензор диэлектрической проницаемости $\hat{\varepsilon}$ (тензор магнитной проницаемости $\hat{\mu} = \hat{I}$), который связан с тензором поляризуемости $\hat{\alpha}$ равенством

$$\hat{\varepsilon} = \hat{I} + 4\pi\hat{\alpha}.\tag{1.1.4}$$

$\hat{I}$ – единичный тензор. На феноменологическом уровне изучения оптических свойств твердого тела тензоры $\hat{\varepsilon}$ и $\hat{\alpha}$ считаются известными, их форма конструируется, исходя из кристаллографической симметрии, путем сопоставления с экспериментом следствий и выводов, вытекающих

из уравнений связи, уравнений Максвелла, а также из общих физических принципов (например, принципа причинности). Макроскопические уравнения Максвелла, получаемые путем усреднения по времени и пространству микроскопических полей [13-16], отражают связь между электрическим и магнитным полями и их взаимодействием с веществом в пространстве и во времени (микроскопический механизм этого взаимодействия остается за рамками феноменологического подхода).

В линейной электродинамике векторы $\mathbf{E}$ и $\mathbf{D}$ связывает тензор комплексной диэлектрической проницаемости $\hat{\epsilon}$:

$$\vec{D} = \hat{\epsilon} \vec{E}, \quad \hat{\epsilon} = \hat{\epsilon}' + i\hat{\epsilon}'' . \quad (1.1.5)$$

Последний является основной характеристикой среды в оптике кристаллов (кристаллооптику, развиваемую на основе уравнений связи, называют [4] классической кристаллооптикой). В общем случае электрическое смещение $\mathbf{D}$ в точке $\mathbf{r}$ в момент времени t определяется значениями поля $\mathbf{E}$ в некоторой пространственной области в окрестности $\mathbf{r}$ (пространственная дисперсия) в течение некоторого временного интервала, предшествующего моменту t (временная дисперсия). Следовательно, общая функциональная связь векторов $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$ и $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ имеет вид:

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int d^3 r' \hat{\epsilon}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') \vec{E}(\vec{r}', t') \quad (1.1.6)$$

В терминах фурье-компонент это обстоятельство для неограниченных и однородных в пространстве и во времени сред (когда ядро интеграла (1.1.6) – разностная функция времени и координат) отражается выражением:

$$\vec{D}(\omega, \vec{k}) = \hat{\varepsilon}(\omega, \vec{k}) \vec{E}(\omega, \vec{k}). \quad (1.1.7)$$

Однако, кристаллы не являются пространственно однородными, поэтому для них связь между фурье-компонентами индукции и поля в общем случае отлична от (1.1.7) и имеет вид:

$$\vec{D}(\omega, \vec{k}) = \sum_{\vec{G}} \hat{\varepsilon}_{\vec{G}}(\omega, \vec{k}) \vec{E}(\omega, \vec{k} + \vec{G}), \quad (1.1.8)$$

где матрица $\hat{\varepsilon}_{\vec{G}}(\omega, \vec{k})$ ($\vec{G}$ – произвольный вектор обратной решетки) вследствие присущей кристаллам трансляционной симметрии связана с $\hat{\varepsilon}(\omega, \vec{r}, \vec{r}')$ равенством:

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{\varepsilon}(\omega, \vec{r}, \vec{r}') \exp[i(-\vec{k} \cdot \vec{r} + \vec{k}' \cdot \vec{r}')] d^3r d^3r' = \sum_{\vec{G}} \hat{\varepsilon}_{\vec{G}}(\omega, \vec{k}) \delta(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{G}) \quad (1.1.9)$$

В случае длинных волн $k \ll G$ в кристалле, как показано в [4], можно считать, что $\vec{D}(\omega, \vec{k}) = \hat{\varepsilon}(\omega, \vec{k}) \vec{E}(\omega, \vec{k})$.

Связь между действительной $\hat{\varepsilon}'$ и мнимой $\hat{\varepsilon}''$ частями комплексного тензора $\hat{\varepsilon}$ дают дисперсионные соотношения Крамерса-Кронига, которые следуют из необходимости соблюдения принципа причинности и отражают линейность системы.

2) Основы атомистических представлений об электрических и магнитных свойствах вещества были заложены в конце XIX века Х.А.Лоренцем в его классической электронной теории [1]. В соответствии с этой теорией электромагнитную структуру вещества составляют распределенные определенным образом в вакууме дискретные

микрозаряды e_n (положительные и отрицательные) плотности $\rho_\mu(\vec{r}, t)$ и связанные с их движением микротоки плотности $\vec{j}_\mu(\vec{r}, t)$:

$$\begin{aligned}\rho_\mu(\vec{r}, t) &= \sum_n e_n \delta(\vec{r} - \vec{r}_n), \\ \vec{j}_\mu(\vec{r}, t) &= \frac{1}{2} \sum_n e_n [\dot{\vec{r}}_n \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) + \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) \dot{\vec{r}}_n].\end{aligned}\quad (1.1.10)$$

$\vec{r}_n$ и $\dot{\vec{r}}_n$ - координата и скорость микрозаряда e_n в момент времени t .

Возбуждаемое движением этих зарядов поле и его изменение в пространстве и во времени описывается уравнениями Максвелла-Лоренца:

$$\begin{aligned}\nabla \times \vec{B}_\mu &= \frac{1}{c} \dot{\vec{E}}_\mu + \frac{4\pi}{c} \vec{j}_\mu, \\ \nabla \times \vec{E}_\mu &= -\frac{1}{c} \dot{\vec{B}}_\mu, \\ \nabla \cdot \vec{E}_\mu &= 4\pi \rho_\mu, \\ \nabla \cdot \vec{B}_\mu &= 0,\end{aligned}\quad (1.1.11)$$

где $\vec{E}_\mu = \vec{E}_\mu(\vec{r}, t)$, $\vec{B}_\mu = \vec{B}_\mu(\vec{r}, t)$ - напряженности соответственно электрического и магнитного полей в точке $\vec{r}$ в момент времени t . Действие электромагнитного поля на заряженные частицы определяется силой Лоренца:

$$\vec{f}_n = e_n \vec{E}_\mu(\vec{r}_n, t) + \frac{e_n}{2c} [\dot{\vec{r}}_n \times \vec{B}_\mu(\vec{r}_n, t) - \vec{B}_\mu(\vec{r}_n, t) \times \dot{\vec{r}}_n] \quad (1.1.12)$$

Симметричная форма записи выражения (1.1.12), как и (1.1.10), удобна при переходе к квантовому описанию. Дополняющими систему (1.1.11)

уравнениями движения микрочастиц с массой m_n при классическом описании являются уравнения Ньютона или любая эквивалентная им система уравнений (уравнения Лагранжа, Гамильтона и т. п.).

Микроскопический уровень описания оптических свойств твердого тела отражает дискретность его структуры (в равенствах (1.1.10) она учитывается через суммирование по зарядам сначала в пределах отдельной структурной единицы (СЕ), а затем по всем СЕ кристалла). В рамках полуклассического подхода электромагнитное поле описывается классически (уравнениями Максвелла-Лоренца), т.е. не квантуется, а движение составляющих кристалл электронов и атомных ядер – квантовомеханически. При этом уравнения движения частиц остаются в силе, если $\vec{r}_n$ и $\dot{\vec{r}}_n$ – не коммутирующие между собой операторы координат и скоростей, а соответствующие ρ_μ и $\vec{j}_\mu$ – операторы плотностей зарядов и токов. Информацию о состоянии частиц содержит волновая функция $\Psi(\vec{r}, t)$, которая определяет квантовомеханическое среднее величин ρ_μ и $\vec{j}_\mu$ (в уравнения Максвелла они входят как классические величины) и удовлетворяет уравнению Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi, \quad (1.1.13)$$

где $\hat{H}$ – оператор Гамильтона системы частиц в электромагнитном поле.

1.1.2. Экситоны и поляритоны .

1) Микроскопическая теория оптических явлений в кристаллах тесно связана с таким разделом физики, как теория экситонов, которая позволяет вскрыть особенности взаимодействия электромагнитного поля с кристаллом, получить физическую картину переноса энергии в среде. Как

известно [3], в кристалле, где из-за трансляционной симметрии возможно возбуждение любой элементарной ячейки или любой из составляющих кристалл СЕ, перенос энергии электронного возбуждения обусловлен движением квазичастиц – экситонов. Понятие «экситона» было введено в физику в пионерских работах Я.И.Френкеля [18,19], экситонные состояния одним из первых рассматривал также Р.Пайерлс [20]. В этих работах дано теоретическое объяснение экспериментально наблюдавшемуся фотоэлектрически неактивному поглощению света. Рассматривая состояние электронов с помощью метода Гайтлера-Лондона-Гайзенберга (ГЛГ) [21, 22], Я.И.Френкель показал, что отсутствие фотопроводимости при поглощении света электронной подсистемой идеального кристалла связано с возникновением волнообразно перемещающегося по кристаллу (вследствие трансляционной симметрии) возбуждения его СЕ. Такое возбужденное состояние кристалла называют экситоном Френкеля.

Другое бестоковое возбужденное состояние электронов кристалла рассмотрено Г.Ванье [23] и Н.Моттом [24]. Оно представляет собой связанные силами кулоновского взаимодействия электрон (в зоне проводимости) и дырку (в валентной зоне кристалла), причем центр масс такого водородоподобного образования свободно движется по кристаллу. Движение экситона Ванье-Мотта можно описывать с помощью метода эффективной массы [25, 26] Если возбужденное состояние молекулы кристалла рассматривать как связанные с ней электрон и дырку, то экситон Френкеля – это экситон малого радиуса, в то время, как экситон Ванье-Мотта – это экситон большого радиуса (значительно большего постоянной решетки). Возбуждения первого типа в основном наблюдаются в молекулярных и щелочно-галогидных кристаллах, второго – в полупроводниках с узкими запрещенными зонами и большой диэлектрической проницаемостью [27] (но это не всегда так – например, в работе [34] обсуждаются свойства экситонов Френкеля в полупроводнике CuO_2).

Достаточно подробное изложение теории экситонов и подробная библиография содержится в работах [28-33]. Здесь же отметим лишь некоторые работы принципиального характера.

Экспериментальное доказательство существования экситонов Ванье-Мота получено Е.Ф.Гроссом с сотрудниками [2, 35-37] путем наблюдения водородоподобного спектра вблизи края собственного поглощения. Расположение линий оптического поглощения в CuO_2 при низких температурах отвечает, согласно [38], экситонным уровням в согласии с известной формулой Ридберга. О наблюдении экситонного поглощения в GaAs сообщалось в [39]. В [40] приводится доказательство движения экситонов через кристаллическую решетку CdS, а в работе [41] показано, что анизотропия кристалла CdS проявляется в анизотропии экситонных состояний. Расчет энергетического спектра экситонов в щелочно-галогенидных кристаллах проведен в работе Т.А.Кудыкиной и К.Б.Толпыго [42], а в CdS – в работе С.А.Москаленко и М.И.Шмиглюка [43]. В последней указано на необходимость учета расщепления экситонных термов, обусловленного наличием одинаковых ионов в элементарной ячейке.

Экситоны Френкеля изучались в кристаллах инертных газов (см. [44-47]), а также в работах по теории молекулярных экситонов А.С.Давыдова и сотрудников (см. библиографию в [30]). В этих работах впервые было рассмотрено расщепление экситонных состояний, связанное с наличием в элементарной ячейке кристалла более одной молекулы. Такое расщепление названо давыдовским, в отличие от бетевского [48] – расщепления вырожденных энергетических уровней атомов кристалла под действием внутрикристаллического поля. Отметим также работу У.Геллера и А.Маркуса [49], в которой впервые обнаружено расщепление энергий продольных и поперечных экситонов. Разрывный характер зависимости энергий экситонов от волнового вектора k в точке $k=0$ (в результате учета дальнедействующего электрического взаимодействия СЕ кристалла)

получен в работе С.И.Пекара [50], а для частных моделей экситона – в [51, 52].

С.И.Пекар обобщил [50] понятие экситона, назвав экситонным состоянием такое возбужденное состояние непроводящего кристалла, которое характеризуется единственным непрерывным векторным квантовым числом - квазиимпульсом, все остальные квантовые числа – дискретные. Это общее определение, помимо описания упомянутых выше типов электронных экситонов (Френкеля и Ванье-Мотта), охватывает также оптические фононы, электронно-колебательные возбуждения молекул (виброны), спиновые волны и пр.

2) Понятие экситона возникло при интерпретации полос поглощения света неметаллическими кристаллами. Ярко выраженные резонансные максимумы экситонных спектров поглощения отражают в соответствии с теоретическими моделями [29, 53] одночастичный характер поглощения света – фотон в кристалле превращается в квазичастицу – экситон. Если диссипативные процессы в экситонной подсистеме малы, но вместе с тем взаимодействие ее с квантами электромагнитного поля существенно, то раздельное описание указанных подсистем перестает быть адекватным. В этом случае взаимодействие света с кристаллом характеризуется гамильтонианом $\hat{H}$:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_p + \hat{H}_{ep}, \quad (1.1.14)$$

где $\hat{H}_e$ и $\hat{H}_p$ - соответственно гамильтонианы свободных экситонов (диссипативные процессы, влияющие на оптические свойства кристалла, не учитываются) и поперечных фотонов (продольное кулоновское поле включено в слагаемое $\hat{H}_e$, так как состояния экситонов предполагаются найденными при учете кулоновского взаимодействия). Гамильтониан взаимодействия экситонов с фотонами, согласно [53], имеет вид:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{ep} &= \hat{H}_{ep}^{(1)} + \hat{H}_{ep}^{(2)}, \\
\hat{H}_{ep}^{(1)} &= \sum_{\vec{k}, \nu, i} T_{i\nu}(\vec{k}) (a_{\vec{k}i}^+ + a_{-\vec{k}i}) (B_{-\vec{k}\nu} - B_{\vec{k}\nu}^+), \\
\hat{H}_{ep}^{(2)} &= \sum_{\vec{k}, \nu, i} \frac{f_{\nu i}^2}{4kc} (a_{\vec{k}i}^+ + a_{-\vec{k}i}) (a_{\vec{k}i} + a_{-\vec{k}i}^+),
\end{aligned} \tag{1.1.15}$$

где $a_{\vec{k}i}^+, a_{\vec{k}i}$ - операторы рождения и уничтожения фотона с волновым вектором $\mathbf{k}$ и индексом поляризации i , $B_{\vec{k}\nu}^+, B_{\vec{k}\nu}$ - бозевские операторы рождения и уничтожения экситона ν -ой зоны с волновым вектором $\mathbf{k}$ и энергией $\omega(\vec{k})$, здесь $\hbar = 1$. Явный вид вершинной части $T_{i\nu}(\vec{k})$ оператора взаимодействия $\hat{H}_{ep}$ и величины $f_{\nu i}^2$ вклада в квадрат плазменной частоты кристалла от данного ν -ого перехода приведен в [53].

Поскольку гамильтониан $\hat{H}$ представляет собой билинейную комбинацию бозевских амплитуд, то он может быть преобразован к диагональному виду [29] с помощью канонического преобразования, которое приводит к операторам рождения и уничтожения новых элементарных возбуждений – поляритонов. Подход, развиваемый на основе представлений о резонансном взаимопревращении фотона и экситона (фонона – в инфракрасной области спектра) называют поляритонным (см., например, [53]).

3) Впервые задача колебаний электромагнитного поля «смешанного» с элементарными возбуждениями кристалла в инфракрасной области спектра (где существенными являются оптические ветви колебаний решетки) была решена на основе полуклассического подхода К.Б.Толпыго [54] и независимо – М.Борном и Хуаном Кунем [55, 56]. Различные варианты решения этой задачи при поляритонном подходе предложены

У.Фано [57], Дж.Хопфильдом [58], В.М.Аграновичем [59], А.А.Демиденко [60]. Отметим, что термин «поляритон» был введен Дж.Хопфильдом для обозначения кванта поляризационных колебаний СЕ кристалла, не взаимодействующей со световой волной. Предлагалась модель кристалла, в которой атомы были заменены невзаимодействующими заряженными гармоническими осцилляторами. Дж.Хопфильд в [58] рассматривал смесь «поляритонов» и вакуумных фотонов – кристаллические фотоны [3], однако именно за последними в дальнейшем утвердилось название «поляритоны». Параллельно для описания смешанной экситонно-электромагнитной волны в кристалле используется введенный С.И.Пекаром [61] термин «светоэкситон» и понятие экситонного поляритона (см., например,[62]). Теория светоэкситонов, развитая С.И.Пекаром с сотрудниками, оказалась чрезвычайно плодотворной в решении задач современной кристаллооптики; последовательного учета эффектов запаздывания взаимодействия СЕ кристалла, пространственной дисперсии, дальних кулоновских взаимодействий и сильного обратного воздействия частиц кристалла на электромагнитную волну.

Рассматривая распространение света в кристалле, необходимо учитывать тот факт, что влияние электромагнитного поля на электроны и атомные ядра можно считать малым, но обратное воздействие заряженных частиц кристалла на электромагнитную волну малым уже не является. Энергия экситон-фотонного взаимодействия мала по сравнению с энергией электронно-ядерной подсистемы, чего нельзя сказать при сравнении первой с энергией поля в кристалле, особенно в области экситонного поглощения. Для теорий, основанных на полуклассическом подходе (см., например, [3]), это обстоятельство приводит к тому, что в уравнениях Максвелла (1.1.1) ток поляризации $\mathbf{J}$ не считают малым, а в уравнениях Шредингера (1.1.13) электромагнитное возмущение полагают малым. Совместное решение уравнений движения поля и СЕ кристалла приводит к закону дисперсии (характеризующему смешанную «электронно-

механическую волну» [61]), который отражает (как показано в [56, 58, 63, 64]) существенный вклад в энергию экситона, с одной стороны, механической энергии электронов и ядер кристалла, а с другой – энергии электромагнитной волны, сопровождающей экситон. При этом учитывается (через уравнения Максвелла) запаздывающий характер взаимодействия частиц.

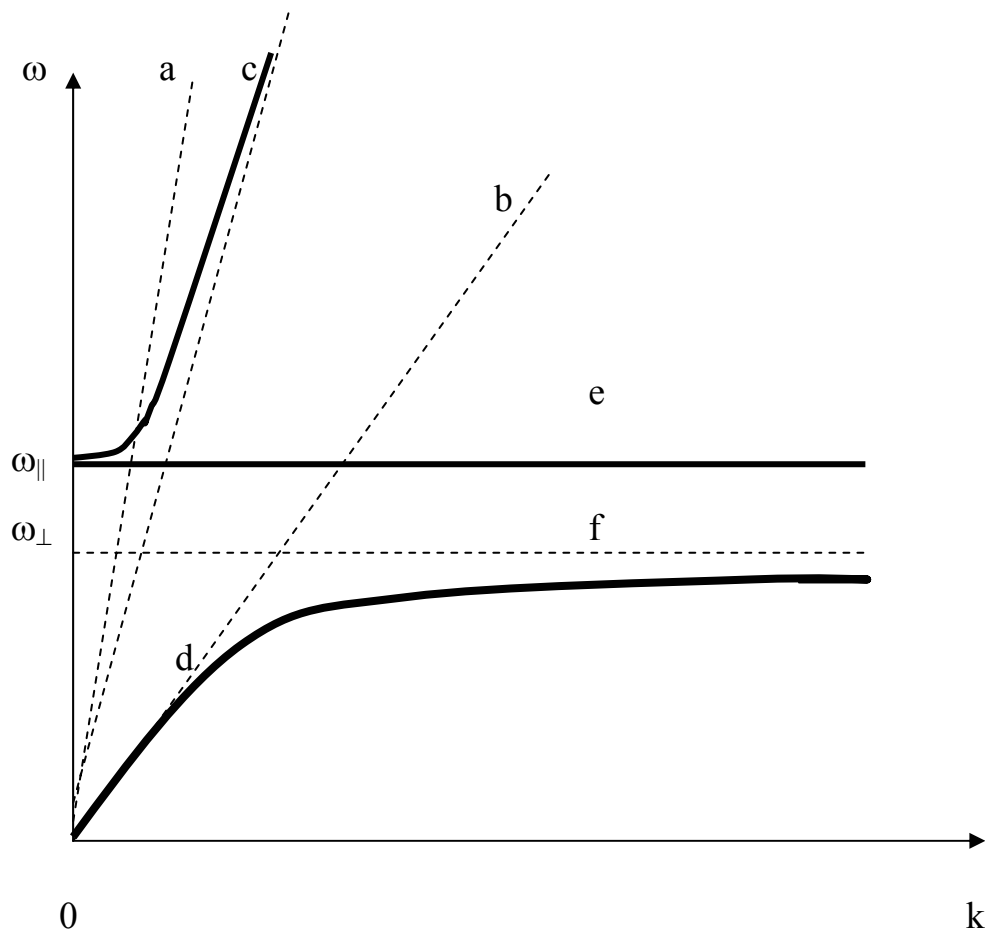


Рис. 1.1. Зависимость частоты ω от волнового вектора k для нормальных волн (поляритонов), распространяющихся в изотропном кристалле. Здесь a – свет в вакууме ($\omega = ck$), b – оптические волны в кристалле без дисперсии, c, d – связанные нормальные колебания (поляритонные кривые), e и f – «механические» экситоны (продольные и поперечные соответственно) без учета запаздывания.

Предельный переход $c \rightarrow \infty$ дает результаты обычной теории экситонов, игнорирующей запаздывание и базирующейся на уравнении Шредингера (с учетом только кулоновского взаимодействия СЕ кристалла). Как известно [65], запаздывающее взаимодействие между заряженными частицами (в том числе и в кристалле) осуществляется обменом виртуальными поперечными фотонами. Пренебрежение запаздыванием приводит к тому, что низжайшими элементарными возбуждениями в кристалле оказываются экситоны (в смысле, определенном в [63]) и поперечные фотоны, тогда как реальные экситонные состояния в кристалле – светоэкситоны.

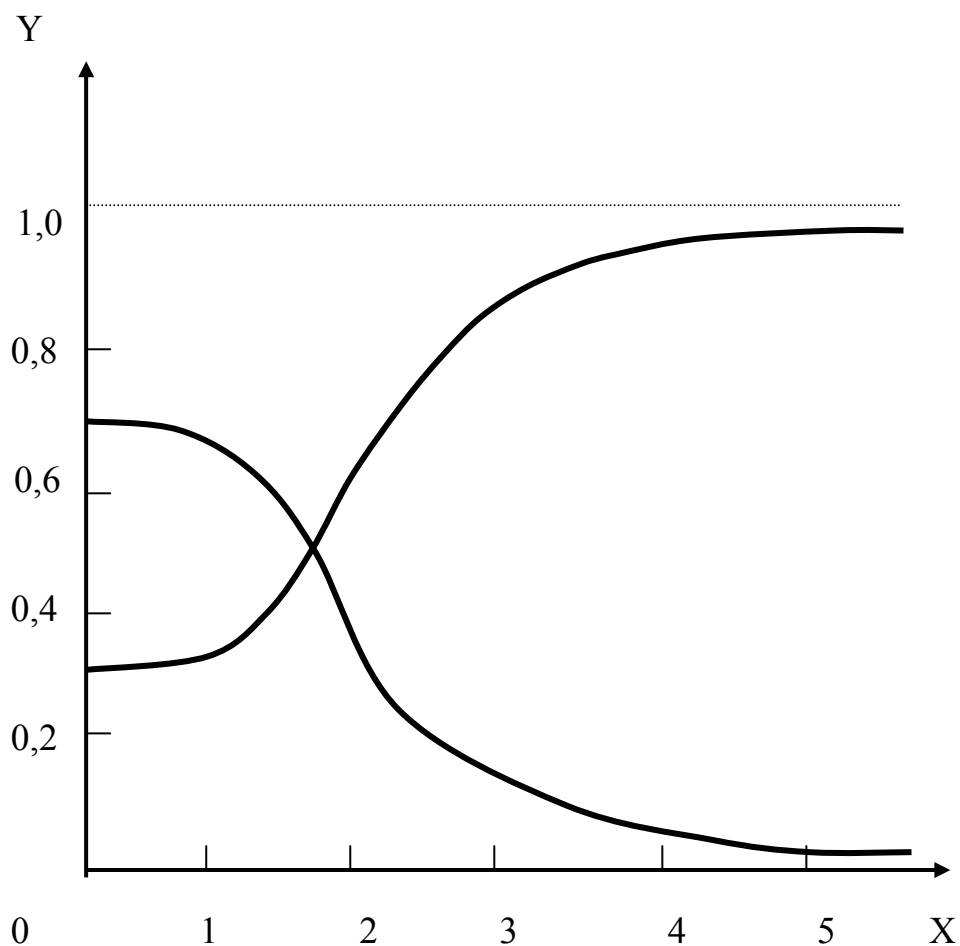


Рис. 1.2. Доля энергии Y «механических» экситонов в поперечных нормальных колебаниях системы «свет в кристалле» [56] ($X = ck / \omega_{\perp}$).

Проиллюстрируем сказанное, вслед за [4, 28, 56] на рис.1.1 и рис.1.2. Закон дисперсии невзаимодействующих колебательных систем (поперечных фотонов и «механических» экситонов) изображен пунктирными линиями, связанным нормальным колебаниям соответствуют сплошные линии

1.1.3. Теоретические исследования явления пространственной дисперсии света в кристаллах.

1) При изучении оптических явлений в кристаллах, как справедливо отмечает С.И.Пекар [3], «поляритонный эффект» (подразумевающий сильное взаимодействие СЕ кристалла с электромагнитным полем) следует отличать от явления пространственной дисперсии, то есть зависимости $\hat{\epsilon}$ от ω и k , и такого его проявления, как добавочные световые волны. Поляритонному эффекту уделяется значительное внимание (см., например, [66]), начиная с классических моделей М.Борна (1915г.) в динамической теории кристаллических решеток, в то время, как существенные проявления пространственной дисперсии света в кристаллах были обнаружены только в 1957 году [3, 63].

Характерным параметром пространственной дисперсии является величина a/λ , a - постоянная кристаллической решетки, λ - характерное расстояние, на котором изменяется поле (длина световой волны). В оптическом диапазоне частот ($a/\lambda \sim 10^{-3}$, то есть $a/\lambda \ll 1$) пространственную дисперсию можно считать слабой, за исключением особых случаев. Этот факт в известной мере является причиной достаточно позднего обнаружения больших эффектов пространственной дисперсии. Хотя уже в XIX веке стало ясно [67], что для объяснения естественной активности (эффекта слабой пространственной дисперсии) необходимо учитывать зависимость диэлектрической проницаемости $\hat{\epsilon}$ как от частоты ω , так и от волнового вектора k . Термин «пространственная

дисперсия», констатирующий зависимость $\hat{\varepsilon}(\vec{k})$, был введен М.Е.Герценштейном [68] в 1952 году.

2) Феноменологическое решение задачи распространения электромагнитных волн в однородной среде сводится к решению системы однородных уравнений относительно фурье-компонент напряженности электрического поля $\vec{E}^{\omega, \vec{k}}$:

$$\left[k^2 \delta_{ij} - k_i k_j - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{ij}(\omega, \vec{k}) \right] E_j^{\omega, \vec{k}} = 0, \quad (1.1.16)$$

где тензор $\hat{\varepsilon}(\omega, \vec{k})$ - известная функция ω и $\vec{k}$. Из условия совместности этой системы

$$\det \left| k^2 \delta_{ij} - k_i k_j - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{ij}(\omega, \vec{k}) \right| = 0 \quad (1.1.17)$$

получаем закон дисперсии $\omega = \omega(\vec{k})$ электромагнитных волн в среде. А если положить $\vec{k} = \frac{\omega}{c} n \vec{s}$, где n – показатель преломления света при частоте ω и направлении распространения $\vec{s}$, то из (1.1.17) при $n = n(\omega, \vec{s})$ получим уравнение Френеля.

В области слабой пространственной дисперсии используют [4, 69] разложение в ряд Тэйлора тензора $\hat{\varepsilon}(\omega, \vec{k})$ или обратного тензора $\hat{\varepsilon}^{-1}(\omega, \vec{k})$:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij}(\omega, \vec{k}) &= \varepsilon_{ij}(\omega) + i\gamma_{ijl}(\omega)k_l + \alpha_{ijlm}(\omega)k_l k_m + \dots, \\ \varepsilon_{ij}^{-1}(\omega, \vec{k}) &= \varepsilon_{ij}^{-1}(\omega) + i\delta_{ijl}(\omega)k_l + \beta_{ijlm}(\omega)k_l k_m + \dots \end{aligned} \quad (1.1.18)$$

Разложения (1.1.18) эквивалентны всюду, за исключением спектральных областей, где нарушается гладкость функций $\varepsilon_{ij}(\omega)$, $\varepsilon_{ij}^{-1}(\omega)$ (в окрестности полюсов этих функций). Если какая-либо компонента $\varepsilon_{ij}(\omega)$ сильно возрастает, первое разложение (1.1.18) недостаточно, поскольку все остальные члены разложения оказываются малыми по сравнению с ним. Но одновременно с $\varepsilon_{ij}(\omega)$ растет и $n(\omega)$, то есть увеличивается роль пространственной дисперсии. В таком случае эффект пространственной дисперсии учитывают, используя второе разложение (1.1.18). Аналогичные рассуждения верны и для компонент $\varepsilon_{ij}^{-1}(\omega)$ в окрестности их полюсов.

$\hat{\gamma}, \hat{\delta}$ в (1.1.18) - тензоры оптической активности (отсутствуют, если среда негиротропна), $\hat{\alpha}, \hat{\beta}$ - тензоры IV ранга, определяющие дополнительную анизотропию кристалла. В рамках традиционной кристаллооптики предполагают не только существование эквивалентных разложений (1.1.18) (выбор какого-либо из них определяется удобством расчетов), но и их аналитичность по $\mathbf{k}$. Это позволяет привлечь в полной мере соображения симметрии кристалла для отбора отличных от нуля компонент тензоров $\hat{\varepsilon}$, $\hat{\varepsilon}^{-1}$ (и, соответственно, $\hat{\alpha}, \hat{\beta}$, $\hat{\gamma}, \hat{\delta}$), установления связи между ними и, в конечном счете, установления ориентационной зависимости оптических эффектов (связанных с учетом следующих за нулевым членом разложения).

В широкой спектральной области эффект пространственной дисперсии представляет собой лишь малую поправку к известным оптическим характеристикам среды. Однако даже в рамках традиционной кристаллооптики имеются явления, вызванные пространственной дисперсией, например, гиротропия – естественная оптическая активность (ЕОА). Кроме ЕОА, учет пространственной дисперсии существенен при рассмотрении продольных волн, которые хорошо известны в плазме [70] и

могут также существовать в кристаллах (но при этом значительно затухание) [4]. Закон дисперсии для продольных электромагнитных волн в изотропной среде при учете пространственной дисперсии вытекает из условия: $\varepsilon_{||}(\omega, \vec{k})=0$, где $\varepsilon_{||}$ - коэффициент у продольной части тензора $\hat{\varepsilon}(\omega, \vec{k})$ в изотропной негиротропной среде (в этом случае

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \vec{k}) = (\delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2}) \varepsilon_{\perp}(\omega, |\vec{k}|) + \frac{k_i k_j}{k^2} \varepsilon_{||}(\omega, |\vec{k}|).$$

В дальнейшем более подробно будут рассмотрены особенности пространственной дисперсии в имеющих центр инверсии кристаллах с кубической решеткой. Ясно, что в этом случае в разложениях (1.1.18) члены порядка a/λ исчезают и характерным параметром пространственной дисперсии становится $(a/\lambda)^2$. Еще Лоренц в работах по электронной теории дисперсии света в кристаллах отметил, что в высшем приближении кубические кристаллы обладают двупреломлением. По мнению К.Хельвега [71], физический смысл этого приближения, дающего анизотропию порядка $(a/\lambda)^2$, состоит в учете, помимо дипольного взаимодействия с веществом, еще и квадрупольных переходов в кристалле. На анизотропию в кубических кристаллах, связанную с пространственной дисперсией, указывал: К.Б.Толпыго [72], С.И.Пекар [63], В.Л.Гинзбург [69], а экспериментально оптическая анизотропия кубических кристаллов была впервые обнаружена в области квадрупольной линии поглощения в Cu_2O Е.Ф.Гроссом и А.А.Каплянским в 1960 году [73].

1.1.4. Кристаллооптика в окрестности частот экситонных переходов.

1) В окрестности линий поглощения (резонансов) параметр

$$(a/\lambda) = \frac{a}{\lambda_0} n \quad (\lambda_0 - \text{длина световой волны в вакууме)} \text{ резко возрастает за}$$

счет роста показателя преломления n и, следовательно, увеличивается роль эффектов пространственной дисперсии. Качественно новый класс таких эффектов открыл С.И.Пекар в 1957 году [63, 134], рассматривая световые волны в кристалле с частотой вблизи экситонного перехода. Он показал, что в кристалле существует несколько волн с одинаковыми частотами, поляризациями и направлениями, но с разными показателями преломления (так называемые, добавочные световые волны – ДСВ). Это явление отличается от двойного лучепреломления и имеет место даже в изотропно поляризующихся (кубических) кристаллах.

В первых своих работах [63, 64, 74] С.И.Пекар пользовался следующей методикой для нахождения закона дисперсии светозекситонов. Гамильтониан кристалла в шредингеровской задаче о движении частиц был дополнен энергией вихревой части поля и ее взаимодействием с частицами, которое представляет собой малое внешнее, переменное во времени, заданное (классическое) возмущение. Вихревая часть поля самосогласованно находится из уравнений Максвелла, правые части которых содержат заряды и токи, определенные из решения шредингеровской задачи. Самосогласованное решение этой задачи дает закон дисперсии $\omega = \omega(\vec{k})$ малых колебаний консервативной системы (кристалл+электромагнитное поле) и энергию светозекситона: $u_{\vec{k}} = \hbar \omega(\vec{k})$.

Несколько позднее С.И.Пекар решает эту задачу средствами «обычной классической кристаллооптики» [61]. Макроскопическое электромагнитное поле (длина волны которого значительно больше постоянной решетки), сопровождающее светозекситон, определяется уравнением Максвелла. При этом сразу учтено запаздывание в дальнем

взаимодействии. Напомним, что энергия такой световой волны включает в себя механическую энергию движения частиц (электронов и ядер) кристалла. Полученный в [61] закон дисперсии отождествляется с найденным ранее. Таким образом, в этом случае не требуется решать вспомогательную задачу Шредингера. Однако данный подход, в отличие от предыдущего, предполагает известной диэлектрическую функцию $\varepsilon(\omega, \vec{k})$, которая отражает специфику движения СЕ кристалла и определяется законом дисперсии механического экситона $u_{ex}(\vec{k})$. Вблизи точки $\vec{k}=0$ для кубических кристаллов (без учета затухания)

$$\varepsilon(\omega, \vec{k}) = \varepsilon_0 + \frac{F^i}{\left[\frac{u_{ex}^i(0)}{\hbar} + \frac{\hbar^2 k^2}{2M_{ex}^i} \right]^2 - \omega^2}, \quad (1.1.19)$$

где M_{ex}^i - эффективная масса экситона i -ой ветви, ε_0 - вклад в диэлектрическую проницаемость всех прочих возбужденных состояний в кристалле.

В.Л.Гинзбург учел пространственную дисперсию (и получил «новую волну») [69], оставляя в разложении (1.1.18) дополнительное, зависящее от $\vec{k}$ слагаемое. С.И.Пекар в [3] тоже учитывает пространственную дисперсию, однако при этом, полагая функцией $\vec{k}$ не только числитель (1.1.19): $F^i(\vec{k}) = F_1^i + F_2^i k^2 + \dots$ (что соответствует традиционной микротеоории оптических явлений), но и знаменатель, где через пропорциональное k^2 слагаемое, учитывается движение экситонов. И в первом [69], и во втором [63] случаях учет пространственной дисперсии ведет к повышению степени дисперсионного уравнения (типа (1.1.17) или аналогичного, относительно n), а следовательно, и к увеличению числа корней. Вопрос – в каком случае дополнительные корни дисперсионного

уравнения отражают существование «добавочных световых волн», а в каком они являются фиктивными – подробно проанализирован в монографии С.И.Пекара [3]. В [3] показано, что в случае слабой пространственной дисперсии $(\frac{a}{\lambda_0}n)^2 \ll 1$ все полученные решения дисперсионных уравнений – настоящие.

Важно отметить, что если функцию ε можно разложить (схематично) по малому параметру $\delta = \frac{a}{\lambda_0}n$ [5]:

$$\varepsilon(\omega, \delta) = \varepsilon_0 + \varepsilon_1(\omega)\delta + \varepsilon_2(\omega)\delta^2 + \dots, \quad (1.1.20)$$

то вдали от экситонного резонанса ε представляет собой гладкую функцию аргумента δ , то есть

$$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_0} \sim \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0} \sim 1 \quad (1.1.21)$$

(нормальная пространственная дисперсия), а в окрестности изолированного i -ого экситонного перехода, $\omega \rightarrow \omega_{i0} = \frac{u_{ex}(0)}{\hbar}$, имеем:

$$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_0} \cup \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \cup \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0} \gg 1 \quad (1.1.22)$$

(аномальная дисперсия).

Аномальный в некоторых спектральных областях характер зависимости ε от малого параметра δ ведет к качественно новым конечным эффектам, таким, например, как добавочные световые волны Пекара [134].

Наличие ДСВ при нормальном падении светового потока на кристалл приводит к образованию (в отступлении от закона Ламберта-Бугера) интерференционной картины (поскольку и обыкновенная, и добавочная волны имеют одинаковую поляризацию) [75, 76]. Кроме экспериментальных исследований [75, 76] интерференционного отражения света от тонких пластинок CdSe, ДСВ наблюдались в CdS [77-81], ранние исследования связаны с Cu_2O [82].

2) За минувшие после предсказания С.И.Пекаром [63] в области экситонных линий поглощения добавочных световых волн годы интерес к экспериментальному и теоретическому изучению пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости и оптических явлений вблизи экситонных резонансов не ослабевает. По этой проблеме опубликовано множество работ: [83-88], см. также последнюю статью С.И.Пекара в [89].

Согласно современным представлениям, кристалл есть совокупность электрически заряженных частиц: электронов и атомных ядер (при не очень больших плотностях и кинетических энергиях, когда еще не происходит рождение и уничтожение электрон-позитронных пар). Все частицы, благодаря электромагнитному взаимодействию (которое, в основном, и обуславливает физические, химические свойства кристаллов), совершают сложное движение, приводящее к образованию определенной (упорядоченной) структуры среды. В общей постановке задача изучения системы «кристалл + электромагнитное поле» сводится к отысканию самосогласованного решения уравнений, определяющих изменение состояния SE кристалла под действием поля, совместно с уравнениями движения поля. При выполнении конкретных вычислений эта задача упрощается, применяются различные приближенные методы. Характер используемых в микроскопических расчетах приближений определяется выбором модели кристалла и природой рассматриваемых возбуждений. Например, для кристаллооптики ионных кристаллов в инфракрасной области спектра существенны оптические ветви колебаний решетки [54-

56], а в области более высоких частот основная роль принадлежит возбуждениям электронного типа [28, 33].

Традиционно для получения закона дисперсии систему «свет в кристалле» подразделяют на «кристалл» и «электромагнитное поле» с лагранжианом взаимодействия в линейном приближении:

$$\frac{1}{c} \vec{j} \cdot \vec{A} - e\varphi$$

($\varphi, \vec{A}$ - соответственно скалярный и векторный потенциалы поля). Реальные возбужденные состояния такой системы – светоэкситоны (поляритоны) – получают в результате диагонализации полного гамильтониана (например, [53]). При этом гамильтониан «кристалла» содержит либо только короткодействующие силы между электронами различных атомов (такие возбуждения называют «механическими экситонами»), либо мгновенное кулоновское взаимодействие электронов (кулоновские экситоны), а в член взаимодействия входит только поперечная часть поля. Другой используемый в кристаллооптике подход – феноменологический – связан с выбором (соответственно рассматриваемой модели кристалла) формы диэлектрического отклика $\hat{\epsilon}$. Далее решение уравнения типа (1.1.17) приводит к закону дисперсии.

Не отрицая полученных традиционными методами результатов, К.Б.Толпыго в [87] указал на трудности построения кристаллооптики в области частот, близких к частоте образования экситона (определение диэлектрической функции $\hat{\epsilon}(\omega, \vec{k})$ через закон дисперсии механического или кулоновского экситона с последующим решением уравнений Максвелла). Недостатки традиционного подхода нижеследующие.

1. Отметив, что наиболее популярной является форма $\hat{\epsilon}$ типа (1.1.19), авторы [90] показали, что использование подобных $\hat{\epsilon}$ приводит к нарушению принципа причинности (на небольших расстояниях от источника возмущения отклик доходит раньше, чем световой сигнал). Это происходит вследствие заранее заложенного в (1.1.19) закона дисперсии механического экситона

(соответствующего мгновенному взаимодействию соседних СЕ кристалла).

2. Представление о кристалле только с короткодействующими силами, либо только с мгновенным кулоновским взаимодействием является, согласно [87], искусственным. Произвольное деление поля на поперечное и продольное (обуславливающее мгновенное кулоновское взаимодействие и вводимое в уравнение Шредингера при нахождении кулоновских экситонов, дающих соответствующее $\hat{\varepsilon}(\omega, \vec{k})$) не является релятивистски инвариантным. Следовательно, кулоновские экситоны будут разными в разных системах отсчета. Кроме того, в области, где существенна пространственная дисперсия, возмущение не исчерпывается взаимодействием с поперечным полем, поскольку поле в этой области имеет небольшую продольную составляющую.
3. Рассмотрение электромагнитного поля в кристалле как «внешнего возмущения», действующего на эту среду, противоречиво [87]. Истинное «внешнее поле» - падающая из вакуума волна, распространяющаяся со скоростью c (а не c/n). Что же касается поперечного поля $(-\frac{1}{c}\vec{A})$. То оно включает в себя и поля, создаваемые всеми виртуально возбужденными атомами. На каждую СЕ кристалла, помимо внешнего поля, действует поле окружения. Необходимо особенно тщательно исключить «самодействие» и найти возмущение, действующее на СЕ. При рассмотрении возбужденного состояния всего кристалла есть риск дважды учесть взаимодействие его частей.

Для часто используемой модели кристалла, состоящего из слабо взаимодействующих СЕ, К.Б.Толпыго предложил [87, 91] описывать распространение света в нем более естественным путем, рассматривая и

молекулы и поле в вакууме. В этом случае отпадают противоречия, возникающие, если считать кристалл, с одной стороны, объектом, на который действует поле, а с другой стороны – «средой», в которой это поле распространяется. Устраняются недостатки, связанные с необходимостью относить одну часть поля (например, продольную) к «взаимодействию» атомов (чтобы сформировать квантовые состояния кристалла), а другую - полагать «светом». При этом распространение света в кристалле трактуется как запаздывающая передача возбуждения его молекул.

1.1.5. Нестационарные состояния СЕ кристалла и порождаемое ими электромагнитное поле. Можно выделить два способа теоретического описания свойств твердых тел и явлений в них:

1. Твердое тело считают совокупностью отдельных атомов с заданными свойствами. А различные явления, протекающие в нем, рассматривают, исходя из атомных локальных процессов, «подправленных» за счет размещения атомов в кристаллической решетке. Каждый атом испытывает поляризацию во внешнем по отношению к нему поле. Вследствие взаимодействия атомов локальные возбуждения распространяются по твердому телу.
2. Важнейшей особенностью твердого тела считают объединение атомов в решетку с заданной структурой. И различные явления в твердом теле рассматривают на основе коллективных свойств твердого тела, его элементарных возбуждений. Общим для коллективных возбуждений кристалла является тот факт, что каждому состоянию в их энергетическом спектре соответствует определенное значение волнового вектора, тогда как местоположение состояния является неопределенным. В этом смысле они делокализованы. Такое (делокализованное) описание находим в зонной теории.

В настоящей работе использован первый подход, в соответствии с которым кристалл считают состоящим из отдельных СЕ. Причем на каждую СЕ кристалла действует внутрикристаллическое нестационарное электромагнитное поле (которое иногда называют локальным, эффективным или действующим), отождествляемое с полем излучения остальных СЕ, расположенных определенным образом вокруг данной. Связанные в нейтральных СЕ заряды, осциллируя с малыми амплитудами вокруг положений равновесия, излучают поле, поляризующее прочие СЕ. С точки зрения квантовой теории, поляризация молекулы представляет собой возбуждение ее электронной оболочки (такое, что электроны по-прежнему остаются локализованными в окрестности данного узла кристаллической решетки). Самосогласованный процесс распространения возбуждения (реального и виртуального) СЕ кристалла и электромагнитного поля, создаваемого этими СЕ, будем называть движением светозкситона.

В соответствии с такой моделью кристалла ([87, 90-92], см. также пп 1.1.4, 2)) нестационарное состояние каждой СЕ будем описывать своей волновой функцией Ψ_s^l (l – номер ячейки кристалла, s – номер СЕ в ячейке):

$$\Psi_s^l = \sum_i c_{si}^l(t) \Psi_{si}^l(t) \exp(-i \frac{E_{si}}{\hbar} t), \quad (1.1.23)$$

которая удовлетворяет уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_s^l}{\partial t} = (\hat{H}_s^l + \hat{W}_s^l) \Psi_s^l, \quad (1.1.24)$$

где $\hat{H}_S^l$ - гамильтониан (^l_S) -й СЕ, включающий и суммарный кулоновский потенциал остальных СЕ, находящихся в основном состоянии Ψ_{s0}^l . Малое возмущение со стороны электромагнитной волны $W_S^l = W_{S+}^l \exp(i\omega t) + W_{S-}^l \exp(-i\omega t)$, действующее на (^l_S) -ю СЕ со стороны остальных СЕ, обязано частичному виртуальному их возбуждению. Ψ_{si}^l, E_{si} - волновые функции и собственные значения энергии СЕ в отсутствии возмущения. Каждая СЕ находится главным образом в основном состоянии (поскольку поле – слабое), то есть $c_{si}^l \ll 1$ (для $i \neq 0$), из условия нормировки $\sum_i |c_{si}^l|^2 = 1$ следует, что $c_{s0}^l \approx 1$. Перекрытием электронных оболочек, а, следовательно, и обменным взаимодействием в данном случае можно пренебречь.

Подставляя (1.1.23) в (1.1.24), получим в первом порядке теории возмущений установившееся решение:

$$c_{si}^l(t) = \frac{\langle is | W_{S+}^l | 0s \rangle}{E_{si} - E_{s0} + \hbar\omega} \exp(i \frac{E_{si} - E_{s0} + \hbar\omega}{\hbar} t) - \frac{\langle is | W_{S-}^l | 0s \rangle}{E_{si} - E_{s0} - \hbar\omega} \exp(i \frac{E_{si} - E_{s0} - \hbar\omega}{\hbar} t) \quad (1.1.25)$$

Считаем, что в пределах СЕ взаимодействие осуществляется мгновенно, но взаимодействие различных СЕ – запаздывающее. Поскольку поле, как и его источники (возбужденные СЕ) – в вакууме (введение понятия «среда» становится излишним), то электромагнитное поле описывается уравнениями Максвелла, которые при выполнении условия Лоренца принимают вид:

$$\square \vec{A} \equiv \Delta \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = - \sum_{s'l'} \frac{4\pi}{c} \vec{j}_{s'}^{l'}, \quad (1.1.26)$$

$$\square \varphi \equiv \Delta \varphi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = - \sum_{s'l'} 4\pi \rho_{s'}^{l'}. \quad (1.1.27)$$

$\varphi(\vec{r}, t), \vec{A}(\vec{r}, t)$ - скалярный и векторный потенциалы, порождаемые в точке $\mathbf{r}$ в момент времени t окружающими ее СЕ, нестационарным состояниям которых соответствуют плотности $\rho_s^l, \vec{j}_s^l$ зарядов и токов:

$$\begin{aligned} \rho_s^l(\vec{r}, t) = \\ = \rho_{s0} + 2 \operatorname{Re} \sum_i c_{si}^l(t) \exp(-i \frac{E_{si} - E_{s0}}{\hbar} t) \sum_{j=1}^{N_s} \int \Psi_{s0}^{l*} \Psi_{si}^l \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \prod_j d\vec{r}_j \end{aligned} \quad (1.1.28)$$

$$\begin{aligned} \vec{j}_s^l(\vec{r}, t) = \\ \frac{i\hbar}{2mc} \sum_i \left\{ c_{si}^l(t) \exp(-i \frac{E_{si} - E_{s0}}{\hbar} t) \sum_{j=1}^{N_s} \int \left(\Psi_{si}^l \nabla_j \Psi_{s0}^{l*} - \Psi_{s0}^{l*} \nabla_j \Psi_{si}^l \right) \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \prod_j d\vec{r}_j \right\} + \\ + \text{к. с.}, \end{aligned} \quad (1.1.29)$$

где $\mathbf{r}_j$ - координата j -ого электрона в $\vec{r}_s^l$ -й СЕ. Решениями уравнений (1.1.26), (1.1.27) являются соответственно выражения:

$$\begin{aligned} \vec{A}(\vec{r}, t) = \frac{1}{c} \sum_{s'l'} \int \frac{\vec{j}_{s'}^{l'}(\vec{r}', t - \frac{|\vec{r} - \vec{r}'|}{c})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \\ \varphi(\vec{r}, t) = \sum_{s'l'} \int \frac{\rho_{s'}^{l'}(\vec{r}', t - \frac{|\vec{r} - \vec{r}'|}{c})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \end{aligned} \quad (1.1.30)$$

Используя формулы (1.1.30), получаем возмущение W_S^l в точке $\vec{r}_S^l$:

$$W_S^l(t) = \sum_{j=1}^{N_S} \left[e\varphi_S^l(\vec{r}_j, t) - \frac{1}{c} \vec{A}_S^l(\vec{r}_j, t) \cdot \vec{j}_S^l \right], \quad (1.1.31)$$

$\varphi_S^l, \vec{A}_S^l$ отличаются от $\varphi, \vec{A}$ отсутствием в суммах (1.1.30) слагаемых с $s=s', l=l'$.

Описание процесса распространения электромагнитной волны в немагнитном кристалле в рамках разрабатываемой модели сводится к задаче самосогласованного решения уравнений (1.1.23) – (1.1.31). Зная Ψ_S^l , находим плотности зарядов ρ_S^l и токов $\vec{j}_S^l$, которые создают в окрестности $(\vec{r}_S^l)$ -й молекулы электрическое поле с потенциалами (1.1.30). Применение метода Эвальда [94] для вычисления решеточных сумм приводит к системе уравнений относительно фурье-компонент действующего поля (или электрических моментов молекул). Из условия разрешимости этой системы следует закон дисперсии, характеризующий светозкситоны в кристалле.

1.2. Внутрикристаллическое поле, тензоры внутреннего поля: криокристаллы, полупроводники с алмазоподобной структурой

1.2.1. Локальное электрическое поле в кристалле. Метод действующего поля. Основу математического описания излучения и распространения электромагнитного поля в веществе при феноменологическом подходе составляют макроскопические уравнения Максвелла (1.1.1). Они позволяют определить распределение электрических и магнитных полей (при заданных токах и зарядах) в каждой точке пространства $\mathbf{r}$ в любой момент времени t . Такое описание оптических свойств конденсированных сред в рамках макроскопической электродинамики связано, как известно [13], с использованием тензора диэлектрической проницаемости $\hat{\epsilon}(\omega, \vec{k})$. Последний в значительной степени определяется резонансным взаимодействием СЕ кристалла. Напомним, что поле $\vec{E}$, действующее на каждую СЕ, есть суммарное поле излучения всех остальных СЕ (за исключением данной), оно зависит от структуры кристалла и, следовательно, отличается от среднего макроскопического поля $\vec{E}^{macro}$ (представляющего решение уравнений Максвелла) в данной среде. Более или менее адекватно структуру кристалла при вычислении локального поля (а значит и резонансного взаимодействия СЕ) отражает метод действующего поля [93], широко используемый при изучении оптических свойств твердого тела, для нахождения тензора $\hat{\epsilon}$. Суть метода заключается в следующем.

Согласно М.Борну [56] и П.Эвальду [94], фурье-амплитуда $\vec{E}_s^{\omega, \vec{k}}$ поля, действующего на СЕ кристалла (имеющего s СЕ в ячейке) и вызывающее ее поляризацию, определяется соотношением:

$$E_{s\alpha}^{\omega, \vec{k}} = E_{\alpha}^{macro \omega, \vec{k}} + \sum_{s'\beta} T_{\alpha\beta}^{ss'}(\vec{k}) P_{s'\beta}^{\omega, \vec{k}}, \quad (1.2.1)$$

где $T_{\alpha\beta}^{ss'}(\vec{k})$ - фурье-компоненты тензора внутреннего поля $\hat{T}^{ss'}$ (оно определяется только структурой кристалла), $\vec{P}_s^{\omega, \vec{k}}$ - фурье-амплитуда дипольного момента, индуцированного в СЕ. Пусть $\hat{\alpha}^s(\omega)$ - поляризуемость отдельной СЕ. Тогда, полагая (здесь и ниже), что СЕ не обладают статическим дипольным моментом, имеем:

$$\vec{P}_s^{\omega, \vec{k}} = \hat{\alpha}^s(\omega) \cdot \vec{E}_s^{\omega, \vec{k}}. \quad (1.2.2)$$

Комбинируя (1.2.1) и (1.2.2), получаем соотношение

$$\vec{E}_s^{\omega, \vec{k}} = \vec{E}^{macro \omega, \vec{k}} + \sum_{s'} \hat{T}^{ss'}(\vec{k}) \cdot \hat{\alpha}^{s'}(\omega) \cdot \vec{E}_{s'}^{\omega, \vec{k}}, \quad (1.2.3)$$

позволяющее выразить локальное поле через макроскопическое:

$$\vec{E}_s^{\omega, \vec{k}} = \hat{L}^s(\omega, \vec{k}) \cdot \vec{E}^{macro \omega, \vec{k}}. \quad (1.2.4)$$

А по известному тензору $\hat{L}^s$ легко определяется тензор отклика кристалла $\hat{\varepsilon}(\omega, \vec{k})$:

$$\hat{\varepsilon}(\omega, \vec{k}) = \hat{I} + \frac{4\pi}{\Delta} \hat{\alpha}^s(\omega) \cdot \hat{L}^s(\omega, \vec{k}), \quad (1.2.5)$$

где Δ - объем элементарной ячейки кристалла.

Приведенная выше схема применима и в общем случае использования $\hat{\alpha}(\omega, \vec{k})$. При этом в выражении (1.2.1) для внутреннего поля член, отвечающий за диполь-дипольное взаимодействие СЕ кристалла, дополняется слагаемыми, соответствующими внутреннему полю в решетке высших мультиполей. Использование метода действующего поля предполагает умение вычислять решеточные суммы. Трудности, возникающие при суммировании решеточных рядов для сетки диполей преодолены П.Эвальдом [94, 56]. Метод Эвальда был применен в случае запаздывающего дипольного взаимодействия К.Б.Толпыго [95] и Г.Маханом [96]. Вычисление внутреннего поля с учетом высших мультиполей проведено в работах В.С.Машкевича [97], Ю.К.Хохлова [98] (там же ссылки на более ранние работы), О.Н.Болонина [99], В.Н.Писковского и Б.Е.Цеквавы [100].

Используемые для изучения электронных возбуждений в молекулярных кристаллах метод действующего поля [101, 102, 110-113] и теория экситонов Френкеля оказываются математически эквивалентными, если не учитываются обменные эффекты и деформация решетки при электронном возбуждении. В отличие от микроскопических теорий (таких, например, как теория экситонов Френкеля, когда известны волновые функции и энергии изолированной молекулы), метод действующего поля является феноменологическим. Он предполагает заданным тензор $\hat{\alpha}(\omega, \vec{k})$, структура которого в окрестности тех или иных резонансов молекулы может быть определена с помощью теории точечных групп.

1.2.2. Электрическое поле системы колеблющихся диполей и квадрупольных. Метод Эвальда. В рамках модели [87, 90-92, 119] (кристалл – совокупность слабо взаимодействующих СЕ) полагаем, что поле, действующее на каждую СЕ, индуцирует не только дипольный, но и квадрупольный моменты. В свою очередь система диполей $\vec{P}_S^{l'}(t)$ и

квадруполей $\hat{Q}_{s'}^{l'}(t)$ всех молекул, кроме данной (^l_s) -й, порождает электрическое поле, потенциалы $\vec{A}, \varphi$ которого есть:

$$\begin{aligned}
 A_{\alpha}(\vec{r}, t) = & \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \sum_{\substack{s' \neq s \\ l' \neq l}} \left\{ \frac{P_{s'\alpha}^{l'}(t - \frac{|\vec{r} - \vec{r}_{s'}^{l'}|}{c})}{|\vec{r} - \vec{r}_{s'}^{l'}|} - \frac{1}{3!} \frac{1}{c} \sum_{\beta} \frac{\partial^2}{\partial t \partial x_{\beta}} \left[\frac{Q_{s'\alpha\beta}^{l'}(t - \frac{|\vec{r} - \vec{r}_{s'}^{l'}|}{c})}{|\vec{r} - \vec{r}_{s'}^{l'}|} - \right. \right. \\
 & \left. \left. - \frac{\partial}{\partial x_{\beta}} \sum_{\gamma} \frac{e_{\beta\alpha\gamma} m_{s'\gamma}^{l'}(t - \frac{|\vec{r} - \vec{r}_{s'}^{l'}|}{c})}{|\vec{r} - \vec{r}_{s'}^{l'}|} \right] \right\}, \\
 \varphi(\vec{r}, t) = & -\nabla \cdot \sum_{\substack{s' \neq s \\ l' \neq l}} \frac{\vec{P}_{s'}^{l'}(t - \frac{|\vec{r} - \vec{r}_{s'}^{l'}|}{c})}{|\vec{r} - \vec{r}_{s'}^{l'}|} + \frac{1}{3!} \sum_{\substack{s' \neq s \\ l' \neq l}} \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \frac{Q_{s'\alpha\beta}^{l'}(t - \frac{|\vec{r} - \vec{r}_{s'}^{l'}|}{c})}{|\vec{r} - \vec{r}_{s'}^{l'}|}.
 \end{aligned}
 \tag{1.2.6}$$

$\vec{m}_s^l$ - магнитный момент l_s -й СЕ. В дальнейшем полагаем, что в окрестности рассматриваемого экситонного резонанса отсутствуют магнитодипольные переходы.

Напряженность $\vec{E}$ электрического поля в кристалле в общем случае (при несильных полях, малых по сравнению с внутримолекулярными и внутриатомными полями $|\vec{E}| \ll |\vec{E}_{\text{атом}}|$, позволяющих ограничиться линейным по полю приближением) представляется суперпозицией плоских волн. В окрестности (^l_s) -го узла $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}^0(\vec{r} - \vec{r}_s^l) \exp(-i\omega t + i\vec{k}\vec{r}_s^l) + k.c.$ и соответственно $\vec{P}_{s'}^{l'}(t)$ и $\hat{Q}_{s'}^{l'}(t) \sim \exp(-i\omega t + i\vec{k}\vec{r}_{s'}^{l'}) + k.c.$ Поэтому потенциалы $\vec{A}, \varphi$ (и поля) выражаются через сумму

$$S(\vec{r}) = \sum_{l'} \frac{\exp[i\frac{\omega}{c}|\vec{r}-\vec{r}^{l'}| - i\vec{k} \cdot (\vec{r}-\vec{r}^{l'})]}{|\vec{r}-\vec{r}^{l'}|} \quad (1.2.7)$$

и сумму $\tilde{S}(\vec{r})$, которая отличается от $S(\vec{r})$ отсутствием одного слагаемого с $l = l'$. Для вычисления этих сумм и выделения макроскопического поля $\vec{E}^{macro}$ используется метод Эвальда [56, 94]. Схематически последний состоит в следующем. Прежде всего, используя равенство

$$\frac{\exp(i\frac{\omega}{c}r)}{r} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{(0)}^{\infty} d\rho \exp(-\rho^2 r^2 + \frac{\omega^2}{4c^2 \rho^2}) \text{ и применяя к выражению (1.2.7)}$$

ввиду его периодичности преобразование Фурье (предварительно переобозначив $\vec{r}-\vec{r}^{l'} \rightarrow \vec{r}$), получим:

$$\begin{aligned} S(\vec{r}) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{l'} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \int_{(0)}^{\infty} d\rho \exp(-\rho^2 r^2 + \frac{\omega^2}{4c^2 \rho^2}) = \\ &= \int_{(0)}^{\infty} d\rho \sum_{\vec{g}} \Xi_{\vec{g}}(\rho) \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}) \end{aligned} \quad (1.2.8)$$

После замены $\sum_{l'} \rightarrow \frac{1}{\Delta} \int_{\Delta} d\vec{r} \sum_{l'} \rightarrow \int_{\Delta} d\vec{r}$ и выполнения операции

*по
всему
пространству*

интегрирования имеем:

$$\Xi_{\vec{g}}(\rho) = \frac{1}{\Delta} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\pi^{3/2}}{\rho^3} \exp \left[-\frac{(\vec{g} + \vec{k})^2}{4\rho^2} + \frac{\omega^2}{4c^2 \rho^2} \right]. \quad (1.2.9)$$

Следовательно,

$$S(\vec{r}) = \frac{4\pi}{\Delta} \sum_{\vec{g}} \left[(\vec{g} + \vec{k})^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \right]^{-1} \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}). \quad (1.2.10)$$

Используя разложение по прямой и обратной решеткам, разобьем интеграл (1.2.8) на две части (это позволит путем выбора точки раздела θ обеспечить достаточно быструю сходимость рядов и по l , и по вектору обратной решетки $\vec{g}$):

$$S(\vec{r}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{l'} \exp[-i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}^l)] \int_{\theta}^{\infty} d\rho \exp(-\rho^2 |\vec{r} - \vec{r}'|^2 + \frac{\omega^2}{4c^2 \rho^2}) + \quad (1.2.11)$$

$$+ \frac{4\pi}{\Delta} \sum_{\vec{g}} \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}) \frac{\exp\left\{-\frac{1}{4\theta^2} \left[(\vec{g} + \vec{k})^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \right]\right\}}{(\vec{g} + \vec{k})^2 - \frac{\omega^2}{c^2}}.$$

В данном случае $\tilde{S}(\vec{r})$ отличается от $S(\vec{r})$ отсутствием слагаемого с $l = l'$ в первой сумме (1.2.11) и добавлением слагаемого

$$-\frac{\exp[-i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}^l)]}{|\vec{r} - \vec{r}^l|} \times$$

$$\times [i \sin \frac{\omega}{c} |\vec{r} - \vec{r}^l| + \frac{1}{2} \Phi(|\vec{r} - \vec{r}^l| \theta + \frac{i\omega}{2\theta c}) \exp(\frac{i\omega}{c} |\vec{r} - \vec{r}^l|) +$$

$$+ \frac{1}{2} \Phi(|\vec{r} - \vec{r}^l| \theta - \frac{i\omega}{2\theta c}) \exp(-\frac{i\omega}{c} |\vec{r} - \vec{r}^l|)]$$

Φ - интеграл вероятности, достаточно быстрая сходимость рядов

достигается при $\theta = \frac{1}{a} \sqrt{\frac{\pi}{2}}$ (a - постоянная решетки кристалла).

Выполнение дифференцирования в (1.2.6) для нахождения $\varphi_s^l, \bar{A}_s^l$ и использование метода Эвальда для вычисления решеточных сумм приводит к выражениям для локального поля (вследствие линейности уравнений не будем выписывать комплексно- сопряженные члены):

$$E_\alpha(\vec{r}_s^l, t) = \frac{2}{\Delta} \left[\sum_{s'\beta} \varphi_{\alpha\beta}^{ss'}(\omega, \vec{k}) P_{s'\beta} - \sum_{s'\beta\gamma} \eta_{\alpha\beta,\gamma}^{ss'}(\omega, \vec{k}) \frac{Q_{s'\beta\gamma}}{a} \right] \exp(-i\omega t + i\vec{k} \cdot \vec{r}_s^l),$$

$$\frac{\partial E_\alpha}{\partial x_\beta}(\vec{r}_s^l, t) = \frac{2 \cdot 3!}{a\Delta} \left[\sum_{s'\gamma} \eta_{\alpha\gamma,\beta}^{ss'}(\omega, \vec{k}) P_{s'\gamma} - \sum_{s'\gamma\delta} \zeta_{\beta,\alpha\gamma,\delta}^{ss'}(\omega, \vec{k}) \frac{Q_{s'\gamma\delta}}{a} \right] \exp(-i\omega t + i\vec{k} \cdot \vec{r}_s^l).$$

(1.2.12)

$\bar{P}_s, \bar{Q}_s$ - амплитуды соответственно дипольного и квадрупольного моментов, $\hat{\varphi}^{ss'}, \hat{\eta}^{ss'}, \hat{\zeta}^{ss'}$ - безразмерные матрицы, которые удобно выразить через безразмерные величины:

$$a\vec{k} = \vec{K}, \quad a\vec{g} = \vec{G}, \quad K_0 = \omega a/c, \quad \vec{l}_{ss'} = \frac{\vec{r}_s^l - \vec{r}_{s'}^l}{a}. \quad \text{Для решеток типа NaCl } \hat{\varphi}^{ss'}$$

была протабулирована в [95]. В общем случае

$$\varphi_{\alpha\beta}^{ss'}(K_0, \vec{K}) =$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\vec{l}_{ss'} \neq 0} \left[l_{ss'\alpha} l_{ss'\beta} f_4(l_{ss'}) - \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} f_2(l_{ss'}) \right] \exp(-i\vec{K} \cdot \vec{l}_{ss'}) + \frac{\pi\sqrt{2}}{3} \delta_{ss'} \delta_{\alpha\beta} -$$

$$- 2\pi \sum_{\vec{G}} \frac{(G_\alpha + K_\alpha)(G_\beta + K_\beta) - \delta_{\alpha\beta} K_0^2}{(\vec{G} + \vec{K})^2 - K_0^2} \exp \left[i\vec{G} \cdot \vec{l}_{ss'} - \frac{(\vec{G} + \vec{K})^2 - K_0^2}{2\pi} \right],$$

(1.2.13)

$$\begin{aligned}
\eta_{\alpha\beta,\gamma}^{ss'} &= \frac{a^4}{3!} \left(\frac{\partial^3}{\partial x_\alpha \partial x_\beta \partial x_\gamma} + \delta_{\alpha\beta} \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\partial}{\partial x_\gamma} \right) S(\vec{r} - \vec{r}_{s'})_{\vec{r}=\vec{r}_s^l} = \\
&= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \sum_{\vec{l}_{ss'} \neq 0} \exp(-i\vec{K} \cdot \vec{l}_{ss'}) \left[\begin{aligned} &f_4(l_{ss'}) (\delta_{\alpha\beta} l_{ss'\gamma} + \delta_{\alpha\gamma} l_{ss'\beta} + \delta_{\beta\gamma} l_{ss'\alpha}) - \\ &- 2f_6(l_{ss'}) l_{ss'\alpha} l_{ss'\beta} l_{ss'\gamma} \end{aligned} \right] - \\
&\quad - \frac{i\pi}{3} \sum_{\vec{G}} \frac{(G_\alpha + K_\alpha)(G_\beta + K_\beta) - \delta_{\alpha\beta} K_0^2}{(\vec{G} + \vec{K}) - K_0^2} (G_\gamma + K_\gamma) \times \\
&\quad \times \exp \left\{ i\vec{G} \cdot \vec{l}_{ss'} - \frac{1}{2\pi} [(\vec{G} + \vec{K})^2 - K_0^2] \right\}, \tag{1.2.14}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\zeta_{\alpha,\beta\gamma,\delta}^{ss'} &= \frac{a^5}{(3!)^2} \left(\frac{\partial^4}{\partial x_\alpha \partial x_\beta \partial x_\gamma \partial x_\delta} + \delta_{\beta\gamma} \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\delta} \right) S(\vec{r} - \vec{r}_{s'})_{\vec{r}=\vec{r}_s^l} = \\
&= \frac{2}{9\sqrt{\pi}} \sum_{\vec{l}_{ss'} \neq 0} \exp(-i\vec{K} \cdot \vec{l}_{ss'}) \left[\begin{aligned} &4f_8(l_{ss'}) l_{ss'\alpha} l_{ss'\beta} l_{ss'\gamma} l_{ss'\delta} - 2f_6(l_{ss'}) (\delta_{\alpha\beta} l_{ss'\gamma} l_{ss'\delta} + \\ &+ \delta_{\alpha\gamma} l_{ss'\beta} l_{ss'\delta} + \delta_{\alpha\delta} l_{ss'\beta} l_{ss'\gamma} + \\ &+ \delta_{\beta\gamma} l_{ss'\alpha} l_{ss'\delta} + \delta_{\beta\delta} l_{ss'\alpha} l_{ss'\gamma} + \delta_{\gamma\delta} l_{ss'\alpha} l_{ss'\beta}) + \\ &+ 4f_4(l_{ss'}) (\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}) \end{aligned} \right] - \\
&\quad - \frac{\pi^2 \sqrt{2}}{180} \delta_{ss'} (\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}) + \\
&\quad + \frac{\pi}{18} \sum_{\vec{G}} \frac{(G_\alpha + K_\alpha)(G_\beta + K_\beta)(G_\gamma + K_\gamma)(G_\delta + K_\delta)}{(\vec{G} + \vec{K})^2 - K_0^2} \times \\
&\quad \times \exp \left[i\vec{G} \cdot \vec{l}_{ss'} - \frac{(\vec{G} + \vec{K})^2 - K_0^2}{2\pi} \right] + \frac{1}{(3!)^2} \delta_{\beta\gamma} K_0^2 \tilde{\varphi}_{\alpha\delta}^{ss'}, \tag{1.2.15}
\end{aligned}$$

$\tilde{\varphi}_{\alpha\beta}^{ss'}$ отличается от $\varphi_{\alpha\beta}^{ss'}$ отличием в числителе второй суммы члена K_0^2 .

Функции $f_n(l)$ обозначают $\int_{\theta}^{\infty} x^n \exp(-l^2 x^n) dx$ и выражаются через

интеграл вероятности. Отметим, что $\hat{\eta}^{ss'}$ симметрична по первым двум, а $\hat{\xi}^{ss'}$ - по крайним и средним индексам.

При всех разумных значениях показателя преломления $n < 10^2$ длина волны света, начиная с близкого ультрафиолета, значительно превышает постоянную решетки. Поэтому во всех случаях $|\vec{K}| \ll 1$ матрицы $\hat{\varphi}^{ss'}, \hat{\eta}^{ss'}, \hat{\xi}^{ss'}$ могут быть разложены по степеням K до членов не выше K^2 . Рассмотренные ниже кубические кристаллы имеют ГЦК решетку с одной молекулой в ячейке ($s=1$), в работах [92, 118, 131] разложения $\hat{\varphi}^{ss'}, \hat{\eta}^{ss'}, \hat{\xi}^{ss'}$ даны в приближении длинных волн.

1.2.3. Внутреннее поле кристаллов со структурой типа алмаза.

Кристаллы типа алмаза (к ним, кроме алмаза, относятся также кремний и германий) обладают сложной элементарной ячейкой (см. рис. 1.3), содержащей восемь атомов. Кристаллическая решетка этих полупроводников может рассматриваться как результат наложения двух ГЦК подрешеток, сдвинутых друг относительно друга в направлении объемной диагонали куба на четверть ее длины. Каждый атом такого кристалла связан с четырьмя соседними, все связи направлены вдоль ребер тетраэдра, то есть по $\langle 111 \rangle$ в кубической решетке.

Как показывают экспериментальные исследования (например, [103]), в окрестности центров тетраэдрических σ -связей сосредоточена основная часть валентного заряда таких кристаллов. Отдельные связи, находящиеся в невозбужденном состоянии, можно считать квазинезависимыми, поскольку при переходе от молекулы к кристаллу относительное

изменение длины, упругих постоянных и энергии связей порядка 1% [104]. Кроме того, измерения [105] показывают, что комптоновские профили связей C-C незначительно отличаются от профилей этих связей в газе C_2H_6 . Поэтому валентные кристаллы целесообразно рассматривать в квазимолекулярной модели [106]. Рассчитанное в рамках этой модели распределение плотности валентных электронов [107] близко к экспериментальному. Оценки [108] энергии связи

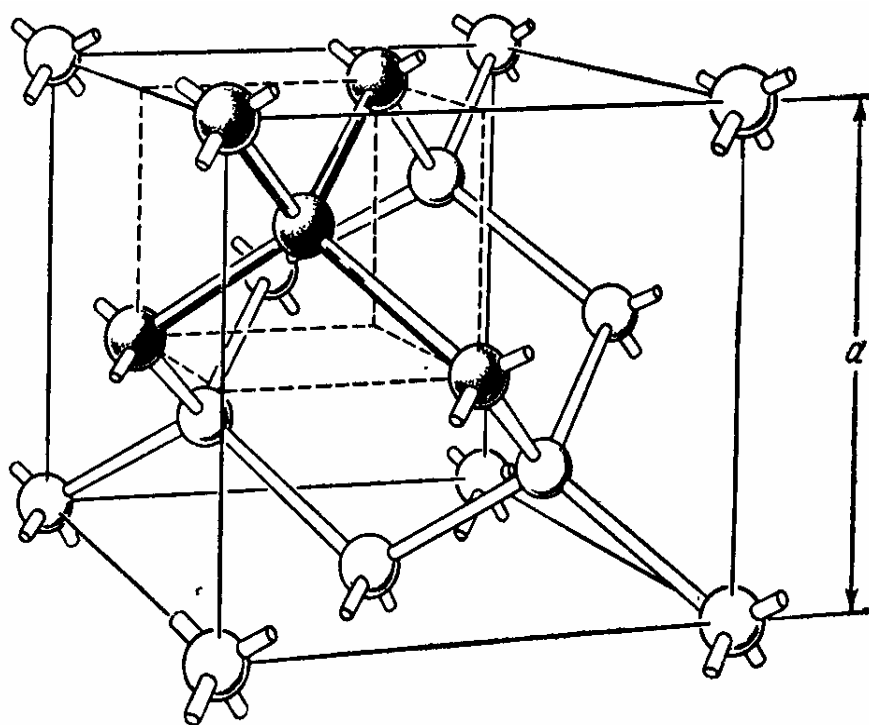


Рис. 1.3. Элементарная ячейка кристалла со структурой алмаза
(a - постоянная решетки).

кристаллической решетки, сжимаемости, линейного коэффициента теплового расширения также говорят в пользу квазимолекулярной модели. В рамках этой модели кристалл с алмазоподобной структурой представляет собой совокупность слабо взаимодействующих $CE - \sigma$ -связей. Таким образом, при вычислении локального электрического поля в

таком кристалле можно использовать методику, развитую в [87, 90-92, 130, 131] для молекулярных кристаллов (см. пп. 1.2.2).

Кристалл, состоящий из квазимолекул-связей, имеет ГЦК-решетку с базисом из четырех квазимолекул. На каждую квазимолекулу действует самосогласованное поле всех остальных СЕ кристалла. Причем взаимодействие СЕ, которое считаем диполь-дипольным (за исключением ближайшего окружения каждой из них) будем описывать с помощью полученного в дипольном приближении тензора внутреннего поля $\hat{\phi}^{ss'}$. Взаимодействие ближайших СЕ сильно отличается от взаимодействия точечных диполей и требует более точного описания. Таким образом, амплитуда напряженности электрического поля $\vec{E}_S^{\omega, \vec{k}}$, создаваемого в точке $\vec{r}_S^l$ всеми СЕ кристалла за исключением ближайшего окружения, имеет вид:

$$E_{s\alpha}^{\omega, \vec{k}} = \frac{1}{a^3} \sum_{s'\beta} \left\{ \phi_{\alpha\beta}^{ss'}(\omega, \vec{K}) - (1 - \delta_{ss'}) \left[\frac{3}{\sqrt{2}} l_{ss'} \alpha l_{ss'\beta} - 4\sqrt{2} \delta_{\alpha\beta} \right] \cos \frac{\vec{K} \cdot \vec{l}_{ss'}}{4} \right\} P_{s'\beta}^{\omega, \vec{k}}. \quad (1.2.16)$$

Второе слагаемое в правой части (1.2.16) представляет собой поле ближайших соседей $\vec{r}_S^l$ -й СЕ в дипольном приближении.

Явный вид фурье-образа тензора $\hat{\phi}^{ss'}$ получен при использовании преобразования Эвальда в [109, 141] с учетом запаздывания взаимодействия. В приближении длинных волн $\hat{\phi}^{ss'}(\omega, \vec{k})$ можно представить в виде разложения по степеням волнового вектора $\vec{K}$ (с точностью до K^2 включительно):

$$\phi_{\alpha\beta}^{ss'}(K_0, \vec{K}) = -2\pi \frac{K_\alpha K_\beta - K_0^2 \delta_{\alpha\beta}}{K^2 - K_0^2} + \frac{2\pi}{3} \delta_{\alpha\beta} -$$

$$\begin{aligned}
& -(1-\delta_{ss'})(4,33385\delta_{\alpha\beta}+0,18238l_{ss'\alpha}^2\delta_{\alpha\beta}-1,80757l_{ss'\alpha}l_{ss'\beta})- \\
& -\delta_{ss'}(0,23708K^2\delta_{\alpha\beta}-0,28998K_\alpha K_\beta- \\
& -0,42126K_\alpha^2\delta_{\alpha\beta})-(1-\delta_{ss'})\{0,08696(l_{ss'\alpha}l_{ss'\beta}-\frac{8}{3}\delta_{\alpha\beta})(\vec{K}\cdot\vec{l}_{ss'})^2- \\
& -0,09904[\vec{K}\cdot\vec{l}_{ss'}(l_{ss'\alpha}K_\beta+K_\alpha l_{ss'\beta})- \\
& -\frac{2}{3}\delta_{\alpha\beta}(\vec{K}\cdot\vec{l}_{ss'})^2]+0,04717K^2[(l_{s\alpha}+l_{s'\beta})(l_{s\beta}+l_{s'\alpha})+2(l_{s\alpha}l_{s'\beta}+l_{s\beta}l_{s'\alpha})]- \\
& -0,02903[\vec{K}\cdot(\vec{l}_s+\vec{l}_{s'})]^2[3(l_{s\alpha}+l_{s'\alpha})(l_{s\beta}+l_{s'\beta})-2(l_{s\alpha}l_{s'\beta}+l_{s'\alpha}l_{s\beta})-\frac{16}{3}\delta_{\alpha\beta}]- \\
& -0,05540(\vec{l}_s+\vec{l}_{s'})\cdot[\vec{K}\vec{K}]^+[(l_{s\alpha}+l_{s'\alpha})(l_{s\beta}+l_{s'\beta})-2(l_{s\alpha}l_{s'\beta}+l_{s'\alpha}l_{s\beta})-\frac{8}{3}\delta_{\alpha\beta}]+ \\
& +\frac{2}{3}\delta_{\alpha\beta}[0,14167(\vec{l}_s+\vec{l}_{s'})\cdot[\vec{K}\vec{K}]^++0,03761(\vec{K}\cdot(\vec{l}_s+\vec{l}_{s'}))^2]-(l_{s\alpha}+l_{s'\alpha})[0,14167[\vec{K}\vec{K}]_\beta^+ + \\
& +0,03761\vec{K}\cdot(\vec{l}_s+\vec{l}_{s'})K_\beta]-(l_{s\beta}+l_{s'\beta})[0,14167[\vec{K}\vec{K}]_\alpha^++0,03761\vec{K}\cdot(\vec{l}_s+\vec{l}_{s'})K_\alpha]+ \\
& +\sum_\gamma\left|e_{\alpha\beta\gamma}\right|[0,05611[\vec{K}\vec{K}]_\gamma+0,17161\vec{K}\cdot(\vec{l}_s+\vec{l}_{s'})K_\gamma]\}, \tag{1.2.17}
\end{aligned}$$

где $[\vec{K}\vec{K}]_\alpha^+ \equiv \sum_{\beta\gamma} \left| e_{\alpha\beta\gamma} \right| K_\beta K_\gamma$, $e_{\alpha\beta\gamma}$ - антисимметричный единичный псевдотензор 3-го ранга, векторы $\vec{l}_s$ (причем $s=1\dots 4$) определяют

направления связей: $\vec{l}_1 = (1,1,1)$, $\vec{l}_2 = (1,-1,-1)$, $\vec{l}_3 = (-1,1,-1)$, $\vec{l}_4 = (-1,-1,1)$;
 $\vec{l}_{ss'} = \vec{l}_s - \vec{l}_{s'}$ (см. рис.1.4).

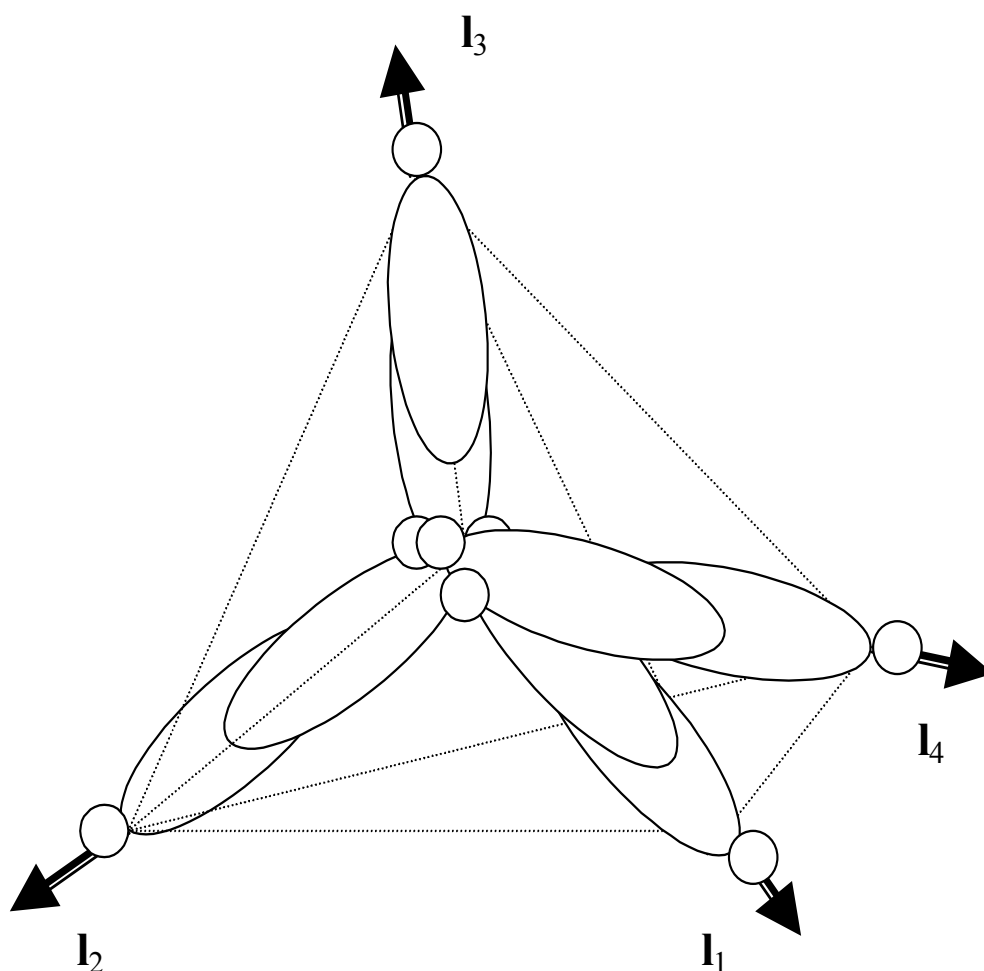


Рис. 1.4. Координационный тетраэдр в кристалле, имеющем структуру алмаза.

Оптическая анизотропия алмазоподобных кристаллов будет рассмотрена в подразделе 1.4 в рамках квазимолекулярной модели [106], использование которой позволило применить для алмазоподобных структур методику [133, 146], разработанную для молекулярных кристаллов.

1.3. Распространение света в молекулярном кристалле в окрестности частоты экситонного резонанса

3.1.1. Дисперсия экситонных поляритонов в атомарных криокристаллах.

1) Исследованию оптических свойств кристаллов в экситонной области спектра посвящено достаточно много работ (см., например, [2, 3, 6, 53, 132]). Они позволяют глубже понять электронную структуру кристаллов, свойства квазичастиц и взаимодействие между ними. В результате экспериментального изучения экситонов в совершенных кристаллах при низких температурах выявлены существенные особенности спектров экситонов, которые не согласуются с положениями традиционной кристаллооптики. В данном разделе также рассматриваются особенности распространения электромагнитных волн в молекулярном кристалле вблизи экситонного перехода, в этом случае необходимо учитывать добавочные световые волны. Заметим, что в области экситонных линий может оказаться немалым поглощение, которое очень осложняет наблюдение ДСВ. Прежде всего, последнее касается дипольных переходов и в меньшей степени – квадрупольных [4].

В обычной теории экситонов время жизни экситона – величина порядка $10^{-12} \dots 10^{-13} \text{ с}$ – определяется конкретной его моделью, механизмами рассеяния (рассеяние или аннигиляция на примесях, дефектах, колебаниях кристаллической решетки). В то же время в идеальных условиях при очень низких температурах могут существовать слабо затухающие экситоны с большим на 2-3 порядка временем жизни. Такие сравнительно слабо затухающие фотопереходы названы в [53] «истинно сильными», авторами [53] установлено, что эти переходы

связаны с возбуждением (аннигиляцией) экситонов, удовлетворяющих условию:

$$\gamma \ll \Delta\omega_{lt}. \quad (1.3.1)$$

γ - вероятность затухания экситона в единицу времени (величина, характеризующая процессы диссипации, ведущие, в конечном счете, к термализации возбуждений в кристалле), $\Delta\omega_{lt}$ - продольно-поперечное расщепление экситонной зоны (характеризует процессы взаимопревращений экситонов и фотонов). Ограничимся рассмотрением светоэкситонов, связанных с истинно сильными фотопереходами. Имеющее место в этом случае соотношение (1.3.1) является, согласно [53], одновременно и условием проявления эффектов пространственной дисперсии (ПД) в оптических спектрах экситонов.

В атомарных кристаллах ПД обуславливает анизотропию, в широком диапазоне оптической прозрачности ее величина - мала (эффект порядка K^2). Причем учитывают [69] ПД в рамках феноменологического подхода (который состоит в решении уравнений Максвелла в среде с известной диэлектрической функцией $\hat{\epsilon}(\omega, \vec{k})$), разлагая $\hat{\epsilon}$ либо $\hat{\epsilon}^{-1}$ в ряд по $\vec{k}$, см. (1.1.18). Коэффициенты разложения, зависящие от ω , являются параметрами теории, их (как и закон дисперсии элементарных возбуждений) находят из эксперимента или из микроскопической теории. Однако в узких спектральных интервалах вблизи частот экситонных резонансов использование такой методики ограничено, поскольку зависимость функций отклика кристалла от частоты ω и волнового вектора $\vec{k}$ распространяющейся в среде электромагнитной волны не является гладкой (и в результате - возрастает роль ПД). Как показали квантово-механические расчеты [143], тензор $\hat{\epsilon}^{-1}$ не всегда разложим в ряд по $\vec{k}$. Например, в случае кубического кристалла (симметрия O_h), для которого возможны десять типов экситонных зон (соответственно числу

неприводимых представлений группы точечной симметрии), $\hat{\mathcal{E}}^{-1}$ оказался разложимым по степеням $\vec{k}$ лишь в одном случае (тип F_1') [4].

В настоящем разделе в рамках развиваемого микроскопического подхода [133] исследовано проявление ПД света в атомарном кристалле в модели запаздывающей передачи энергии возбуждения между отдельными его атомами. В частности, рассмотрены ДСВ в окрестности экситонного (дипольно или квадрупольно разрешенного) перехода. Оказалось возможным ответить на вопрос, как сказывается на законах дисперсии элементарных возбуждений дискретность структуры кристалла. При таком подходе ПД учитывается разложением в ряд по $\vec{k}$ внутрикристаллического поля (а не $\hat{\mathcal{E}}$ или $\hat{\mathcal{E}}^{-1}$). Это позволяет избежать трудностей, обсуждавшихся в [4]. Используемые нами модель и методика расчета внутрикристаллического поля являются продолжением исследований, начало которым положили Г.Лорентц (1879 г.), П.Эвальд (1912-1921 гг.), М.Борн и М.Гепперт-Мейер, Хуан Кунь (1915-1956 гг.), К.Б.Толпыго (1950, 1956, 1986 гг.). Рассматривается распространение света в идеальном кристалле - совокупности слабо взаимодействующих атомов, электронные оболочки которых не перекрываются. На каждый атом действует внутрикристаллическое нестационарное электромагнитное поле, отождествляемое с полем, излучаемым всеми остальными атомами кристалла. Распространение электромагнитной волны в такой системе интерпретируем как передачу возбуждения от одного атома к другому (благодаря запаздыванию взаимодействия между ними, приводящему к образованию экситонного поляритона). Реализуется полуклассический подход, в рамках которого нестационарное состояние $\Psi_{s'}^{l'}(\vec{r}, t)$ отдельного (s') -го атома с соответствующей плотностью заряда и тока (1.1.28), (1.1.29) описывается квантово-механически, исходя из теории возмущений, зависящих от времени. В то же время поле, действующее на (s') -й атом и

возмущающее его волновую функцию $\Psi_{s'}^{l'}(\vec{r}, t)$ описываем классически – уравнениями Максвелла. Фурье-компоненты средних дипольного и квадрупольного моментов атома определяем по формулам:

$$\begin{aligned}\hat{P}_s^{\omega, \vec{k}} &= \hat{\alpha}^s(\omega) \cdot \vec{E}_s^{\omega, \vec{k}}, \hat{\alpha}^s = \sum_i \frac{2(E_{si} - E_{s0}) \langle 0 | \vec{P}_s | i \rangle \langle i | \vec{P}_s | 0 \rangle}{(E_{si} - E_{s0})^2 - (\hbar\omega)^2}, \\ \hat{Q}_s^{\omega, \vec{k}} &= \hat{B}_s^0(\omega) \cdot (\nabla \vec{E})_s^{\omega, \vec{k}}, \hat{B}_s^0 = \sum_i \frac{2(E_{si} - E_{s0}) \langle 0 | \hat{Q}_s | i \rangle \langle i | \hat{Q}_s | 0 \rangle}{(E_{si} - E_{s0})^2 - (\hbar\omega)^2}\end{aligned}\quad (1.3.2)$$

где $\hat{\alpha}^s, \hat{B}_s^0$ – соответственно дипольная и квадрупольная поляризуемости атома, $(E_{si} - E_{s0})$ – энергия соответствующего (дипольного или квадрупольного) его возбуждения. Считаем, что изменяется лишь состояние электронов при неизменном положении ядер атомов, поскольку в рассматриваемом диапазоне частот движением ядер можно пренебречь.

Еще Г.А.Лоренц [1], создавая теорию линейного взаимодействия света с веществом, установил, что оптические явления связаны с движением относительно свободных зарядов и диполей, реагирующих на поле световой волны. И сегодня отправной точкой теории оптических свойств диэлектриков служит идея взаимодействия электромагнитного поля с связанными в нейтральных молекулах зарядами.

2) Прежде всего, рассмотрим в молекулярном кристалле с центрально-симметричной кубической решеткой электромагнитную волну с частотой вблизи дипольно разрешенного перехода ($Q_{\alpha\beta} = 0$). Фотопереход полагаем истинно сильным – это позволит пренебречь затуханием «бегущего» от узла к узлу возбуждения. В общем случае при таких обстоятельствах действующее на каждую СЕ кристалла поле, как следует из (1.2.12), равно:

$$\vec{E}_s^{\omega, \vec{k}} = \frac{2}{\Delta_{s'}} \sum \hat{\varphi}^{ss'}(\omega, \vec{k}) \cdot \vec{P}_{s'}^{\omega, \vec{k}}. \quad (1.3.3)$$

Учитывая (1.2.2), представление $\hat{\varphi}^{ss'}$ в длинноволновом приближении [95], а также вводя безразмерную поляризуемость СЕ $\hat{A}^s(\omega) \equiv \frac{2}{\Delta} \hat{\alpha}^s(\omega)$, из (1.3.3) получаем уравнение относительно фурье-амплитуд $\vec{P}_{s'}^{\omega, \vec{k}}$:

$$\sum_{s'} \left(\hat{A}_{s'}^{-1} \delta_{ss'} - \left(\frac{2\pi}{3} \hat{I} + 2\pi \frac{\vec{K}\vec{K} - \frac{\omega^2 a^2}{c^2} \hat{I}}{K^2 - \frac{\omega^2 a^2}{c^2}} \right) \theta - a_{ss'}^{(1)} K^2 \hat{I} - a_{ss'}^{(2)} \vec{K}\vec{K} - a_{ss'}^{(3)} \vec{K}\vec{K}; \cdot \vec{P}_{s'}^{\omega, \vec{k}} = 0 \right) \quad (1.3.4)$$

Параметр θ равен 1 для простой кубической решетки, 2 – для ОЦК и 3 – для ГЦК. Символическая запись $\vec{K}\vec{K}; \vec{P}$ в (1.3.4) обозначает вектор $P_1 K_1^2 \vec{e}_1 + P_2 K_2^2 \vec{e}_2 + P_3 K_3^2 \vec{e}_3 \equiv K^2 \hat{M} \cdot \vec{P}$, где

$$M_{ij} = \sum_{m,n} \left(e_1^i e_1^j e_1^m e_1^n + e_2^i e_2^j e_2^m e_2^n + e_3^i e_3^j e_3^m e_3^n \right) s_m s_n, \quad (1.3.5)$$

$\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$ - декартовы орты, $\vec{s} = \vec{k} / k$, значения коэффициентов $a_{ss'}^{(i)}$ для кристаллических решеток кубической сингонии соответственно равны для $s=I$: $a^{(1)} = -0,2391, a^{(2)} = 0,2900, a^{(3)} = 0,2107$.

В случае кристаллов инертных элементов, имеющих простую ГЦК решетку ($s=1$), выражение (1.3.4) с помощью проекционных тензоров

$$\hat{\Pi}_{\parallel} = \frac{\vec{k}\vec{k}}{k^2}, \hat{\Pi}_{\perp} = \hat{I} - \frac{\vec{k}\vec{k}}{k^2} \text{ преобразуется в систему уравнений:}$$

$$\begin{aligned} & \left[A^{-1}(\omega) + \frac{4\pi}{3} \theta - (a^{(1)} + a^{(2)}) K^2 \right] \vec{P}_{\parallel} - a^{(3)} K^2 (\hat{M}_{\parallel,\parallel} \cdot \vec{P}_{\parallel} + \hat{M}_{\parallel,\perp} \cdot \vec{P}_{\perp}) = 0, \\ & \left[A^{-1}(\omega) - \left(\frac{2\pi}{3} - 2\pi \frac{K_0}{K^2 - K_0^2} \right) \theta - a^{(1)} K^2 \right] \vec{P}_{\perp} - a^{(3)} K^2 (\hat{M}_{\perp,\parallel} \cdot \vec{P}_{\parallel} + \hat{M}_{\perp,\perp} \cdot \vec{P}_{\perp}) = 0, \end{aligned} \quad (1.3.6)$$

где $\vec{P}_{\parallel} = \hat{\Pi}_{\parallel} \cdot \vec{P}_s \omega, \vec{k}$, $\vec{P}_{\perp} = \hat{\Pi}_{\perp} \cdot \vec{P}_s \omega, \vec{k}$ - соответственно продольная и поперечная составляющие фурье-амплитуды дипольного момента СЕ, $\hat{M}_{\parallel,\parallel} = \hat{\Pi}_{\parallel} \cdot \hat{M} \cdot \hat{\Pi}_{\parallel}$, $\hat{M}_{\parallel,\perp} = \hat{\Pi}_{\parallel} \cdot \hat{M} \cdot \hat{\Pi}_{\perp}$, $\hat{M}_{\perp,\parallel} = \hat{\Pi}_{\perp} \cdot \hat{M} \cdot \hat{\Pi}_{\parallel}$, $\hat{M}_{\perp,\perp} = \hat{\Pi}_{\perp} \cdot \hat{M} \cdot \hat{\Pi}_{\perp}$. Из условия существования нетривиального решения системы линейных однородных уравнений (1.3.6) следует дисперсионное соотношение:

$$A_1(\omega, \vec{K}) A_2(\omega, K) \left[A_2(\omega, K) - a^{(3)} K^2 (1 - s_1^4 - s_2^4 - s_3^4) \right] = 0 \quad (1.3.7)$$

Первый сомножитель (1.3.7)

$$A_1(\omega, \vec{K}) = A^{-1}(\omega) + \frac{4\pi}{3} \theta - K^2 [a^{(1)} + a^{(2)} + a^{(3)} (s_1^4 + s_2^4 + s_3^4)]$$

определяет спектр продольных экситонов в окрестности частоты ω_{f0} f -го изолированного дипольно разрешенного перехода в спектре СЕ (см. рис.1.5):

$$\Omega_{\parallel}^2(\vec{k}) = 1 + \frac{A_0 - A_{\infty}}{1 + \frac{4\pi}{3} \theta A_{\infty}} \left\{ \frac{4\pi}{3} \theta - \frac{K^2}{1 + \frac{4\pi}{3} \theta A_{\infty}} [a^{(1)} + a^{(2)} + a^{(3)} (s_1^4 + s_2^4 + s_3^4)] \right\}. \quad (1.3.8)$$

$\Omega \equiv \omega / \omega_{f0}$, A_0, A_{∞} - в однорезонансном приближении соответственно статическая и высокочастотная безразмерные атомарные поляризуемости.

В окрестности одной из резонансных частот ω_{f0} общее выражение для поляризуемости $A(\omega)$ может быть приближенно представлено в виде:

$$A(\Omega) = A_{\infty} + (A_0 - A_{\infty}) \left(1 - \Omega^2\right)^{-1}, \text{ то есть } A_{\infty} - \text{значение } A(\omega) \text{ на плато}$$

справа от резонанса, а A_0 - слева. Заметим, что статическая ε_0 и высокочастотная ε_{∞} диэлектрические проницаемости кристалла связаны с

$$A_0, A_{\infty} \text{ соотношением Лорентц-Лоренца } A_{0(\infty)} = \frac{3}{2\pi} \frac{\varepsilon_{0(\infty)} - 1}{\varepsilon_{0(\infty)} + 2}. \text{ При}$$

пренебрежении ПД групповая скорость $\frac{d\omega}{dk} = 0$ (см. рис.1.1),

следовательно, в этом случае нужно говорить «скорее о колебаниях, чем о бегущих волнах» [4]. Второй и третий сомножители уравнения (1.3.7) при

$$A_2(\omega) = A^{-1}(\omega) - \left(\frac{2\pi}{3} - 2\pi \frac{K_0^2}{K^2 - K_0^2}\right) \theta - a^{(1)} K^2 \quad \text{определяют} \quad \text{в}$$

кристаллах инертных элементов в окрестности частоты ω_{f0} спектр поперечных (дипольных) светозкситонов (рис.1.5):

$$\Omega_{\pm}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left[\Omega_{\perp 1(2)}^2(\vec{k}) \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{\infty}} + \frac{c^2 k^2}{\omega_{f0}^2 \varepsilon_{\infty}} \right] \pm \sqrt{[...]^2 - \frac{4c^2 k^2 \Omega_{\perp 1(2)}^2(\vec{k})}{\omega_{f0}^2 \varepsilon_{\infty}}} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (1.3.9)$$

В правой части равенства (1.3.9) под знаком корня символ [...] обозначает выражение, стоящее в квадратных скобках перед корнем. В предельных случаях дисперсионные кривые (см. рис. 1.5) близки к спектрам невзаимодействующих между собой систем: экситонов и поперечных фотонов. Нижняя поляритонная кривая $\Omega_{(-)}(\vec{k})$ переходит от характерной (в области малых k) для низкочастотных фотонов линейной зависимости

$\omega = ck / \sqrt{\varepsilon_0}$ к спектральной области невзаимодействующих с электромагнитным полем поперечных экситонов $\Omega = \Omega_{\perp 1}(\vec{k})$ или $\Omega = \Omega_{\perp 2}(\vec{k})$ в области больших k :

$$\begin{aligned}\Omega_{\perp 1}^2(\vec{k}) &= 1 - \frac{A_0 - A_\infty}{1 - \frac{2\pi}{3}\theta A_\infty} \left(\frac{2\pi}{3} + \frac{K^2}{1 - A_\infty\theta 2\pi/3} a^{(1)} \right), \\ \Omega_{\perp 2}^2(\vec{k}) &= 1 - \frac{A_0 - A_\infty}{1 - \frac{2\pi}{3}\theta A_\infty} \left\{ \frac{2\pi}{3} + \frac{K^2}{1 - A_\infty\theta 2\pi/3} \left[a^{(1)} + a^{(3)} \left(1 - s_1^4 + s_2^4 + s_3^4 \right) \right] \right\}\end{aligned}\quad (1.3.10)$$

При малых k энергия возбуждения поперечных экситонов представима в виде разложения:

$$\hbar\omega_{\perp}(\vec{k}) = \hbar\omega_{\perp}(0) + (1/2)\hbar^2(\hat{m}^{-1})_{\alpha\beta}k_{\alpha}k_{\beta} + \dots$$

Следовательно, тензоры обратной эффективной массы $\hat{m}_1^{-1}, \hat{m}_2^{-1}$ поперечных экситонов (соответственно для $\Omega_{\perp 1}(\vec{k}), \Omega_{\perp 2}(\vec{k})$) в данном случае равны:

$$\begin{aligned}\hat{m}_1^{-1} &= m^{(1)}\hat{I}, & \hat{m}_2^{-1} &= (m^{(1)} - m^{(2)})\hat{I} + m^{(2)}\hat{M}, \\ m^{(1)} &= \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)(\varepsilon_\infty + 2)}{2\pi(\varepsilon_0 + 2)} \frac{\omega_{f0}a^2}{\hbar} |a^{(1)}|, & m^{(2)} &= \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)(\varepsilon_\infty + 2)}{2\pi(\varepsilon_0 + 2)} \frac{\omega_{f0}a^2}{\hbar} a^{(3)}.\end{aligned}\quad (1.3.11)$$

Верхняя поляритонная кривая $\Omega_{(+)}(\vec{k})$ вначале совпадает с частотой продольного экситона $\Omega_{\parallel}(0)$, а затем, в области больших k , трансформируется в линейную зависимость $\omega = ck / \sqrt{\varepsilon_\infty}$, описывающую

спектр высокочастотных фотонов. В промежуточной области «бутылочного горла» ($c^2 k^2 / \omega_{f0}^2 \epsilon_\infty \sim \Omega_\perp^2(k)$) в результате запаздывающего взаимодействия осуществляются связанные колебания этих систем. Как видно из закона дисперсии экситонных поляритонов (1.3.9), некоторой частоте ω_1 из окрестности $\omega_\perp(0)$ (см. рис. 1.5) при учете ПД в (1.3.10) соответствуют две волны (обычная и добавочная). Эти волны имеют одинаковую поляризацию и направление распространения $\vec{s}$, но отличаются величиной волнового вектора: $k_1 \neq k_2$.

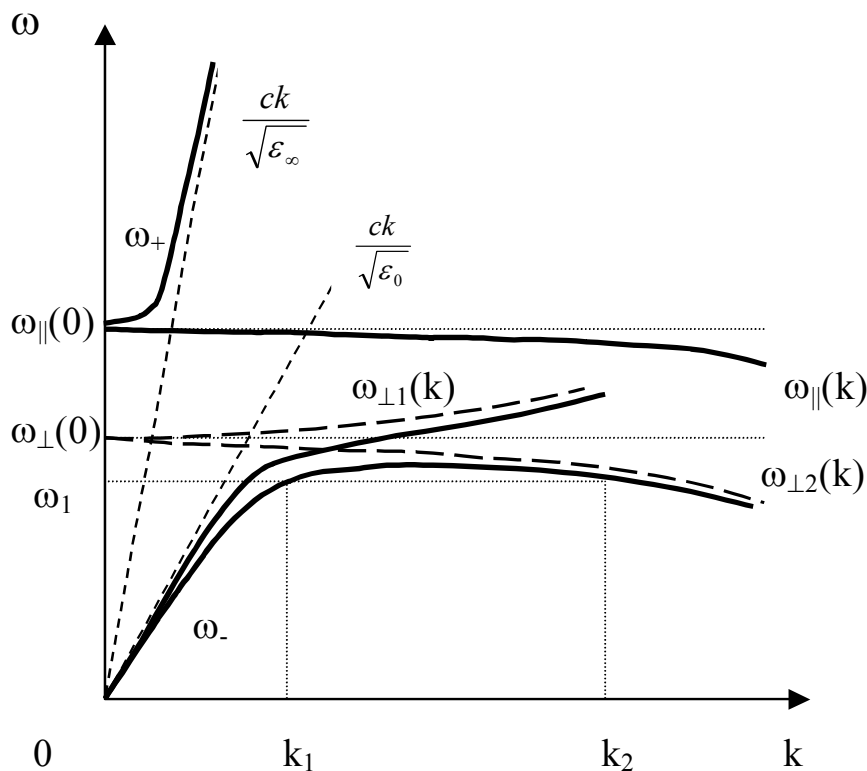


Рис. 1.5. Дисперсионные кривые светоэкситонов в атомарных кристаллах.

Действующее на $(s) \text{--} \text{й}$ атом кристалла поле $\vec{E}$ отличается от макроскопического $\vec{E}^{macro}$, удовлетворяющего феноменологическим

уравнениям Максвелла ($\vec{E}^{macro\omega,\vec{k}} = -\frac{4\pi}{\Delta} \frac{\vec{k}\vec{k} - \hat{I}\omega^2/c^2}{k^2 - \omega^2/c^2} \cdot \sum_{s'} \vec{P}_{s'}^{\omega,\vec{k}}$). Это

обусловлено тем, что электромагнитная волна индуцирует в атомах кристалла дипольные моменты $\vec{P}_s^l$, создающие дополнительное поле.

Связь между $\vec{E}_s^{\omega,\vec{k}}$ и $\vec{E}^{macro\omega,\vec{k}}$ определяет равенство (1.2.3), в котором в случае атомарных кристаллов ($s = 1$) тензор внутреннего поля $T(\vec{k})$ принимает вид:

$$T(\vec{k}) = \frac{2\pi}{3} \hat{I} + K^2 \left(a^{(1)} \hat{I} + a^{(2)} \bar{s}\bar{s} + a^{(3)} \hat{M} \right) \quad (1.3.12)$$

Таким образом, тензор диэлектрической проницаемости рассматриваемых кубических кристаллов с учетом ПД имеет вид:

$$\hat{\varepsilon}(\omega, \vec{k}) = \hat{I} + 2\pi \hat{A}(\omega) \left[\hat{I} - \hat{A}(\omega) \hat{T}(\vec{k}) \right]^{-1}. \quad (1.3.13)$$

Очевидно, что анизотропия атомарных кристаллов обусловлена дискретностью их структуры и учетом короткодействующего взаимодействия каждого узла кристаллической решетки с его ближайшим окружением.

1.3.2. Квадрупольная поляризация молекул кристалла.

1) Исследуем структуру действующего в молекулярном кристалле поля, которое определяется выражениями (1.2.12). Причем ограничимся окрестностью частоты изолированного квадрупольно разрешенного перехода в спектре молекулы. Тогда дипольные моменты в (1.2.12) выражаются через квадрупольные и градиенты действующего поля $\nabla_i E_j \equiv E_{ij}$ приобретают вид:

$$E_{ij} = E_{ij}^{macro} + G_{ijkl}^{self}(\omega, \vec{k}) Q_{kl} + G_{ijkl}^{str}(\vec{k}) Q_{kl}, \quad (1.3.14)$$

где E_{ij}^{macro} - градиенты макроскопического поля, представляющего собой решение уравнений Максвелла с токами, обусловленными как дипольной, так и квадрупольной поляризациями. Слагаемое $G_{ijkl}^{self}(\omega, \vec{k}) Q_{kl} \sim k^2 Q_{ij}$ связано с устранением самодействия в континуальном пределе, $G_{ijkl}^{str}(\vec{k}) Q_{kl}$ описывает структурные эффекты, его происхождение связано с выходом за рамки континуального приближения. В длинноволновом приближении для кристаллов с центром инверсии $G_{ijkl}^{str}(\vec{k})$ можно представить, согласно [92, 116], в виде:

$$G_{ijkl}^{str}(\vec{k}) = \frac{4\pi}{a^2} T(0) Z_{ijkl} + 4\pi T_{ijklmn} k_m k_n + \dots, \quad (1.3.15)$$

здесь $4\pi a^{-2} T(0) Z_{ijkl}$, $4\pi T_{ijklmn}$ - коэффициенты разложения $G_{ijkl}^{str}(\vec{k})$ по малым $\mathbf{k}$. Считая в (1.3.14) все слагаемые, кроме $4\pi a^{-2} T(0) Z_{ijkl} Q_{kl}$, возмущающим электромагнитным полем E_{ij}^{per} , получим основное уравнение метода действующего поля для нахождения квадрупольной поляризации:

$$Q_{ij} = B_{ijkl}^0 [E_{kl}^{per} + 4\pi a^{-2} T(0) Z_{klmn} Q_{mn}]. \quad (1.3.16)$$

Форму тензора IV ранга Z_{klmn} установим, исходя из требований, предъявляемых к нему оператором $\hat{V}$ квадруполь-квадрупольного

взаимодействия. Этот тензор должен быть, во-первых, бесследным и симметричным по любой паре индексов, поскольку при квадруполь-квадрупольном взаимодействии $\hat{V} \sim \hat{V} \sim Q_{ij}^{(1)} Q_{kl}^{(2)} \nabla_i \nabla_j \nabla_k \nabla_l (|\vec{r}_{12}|)^{-1}$ [98] ($|\vec{r}_{12}|$ - расстояние между атомами 1 и 2), во-вторых, инвариантным в кубических кристаллах относительно преобразований группы O_h . Существуют девять линейно независимых тензоров IV ранга, удовлетворяющих первому условию, каждому из них можно поставить в соответствие сферическую гармонику

$$Y_{4M}(\theta, \varphi) = Y_{4M}^{ijkl} \nu_i \nu_j \nu_k \nu_l, \quad (1.3.17)$$

здесь $\cos \theta = \vec{\nu} \cdot \vec{e}_z$, $\sin \theta \cos \varphi = \vec{\nu} \cdot \vec{e}_x$, $\sin \theta \sin \varphi = \vec{\nu} \cdot \vec{e}_y$.

Тензоры Y_{4M}^{ijkl} образуют базис группы вращений, при редукции на кубическую группу имеется всего лишь одно неприводимое единичное представление A_1 . Таким образом, из линейной комбинации сферических гармоник, преобразующейся по представлению A_1 [114]

$$\sqrt{\frac{4\pi}{9}} \sqrt{\frac{3}{7}} \frac{4}{5} \left[\sqrt{\frac{7}{12}} Y_{4,0}^{ijkl} + \sqrt{\frac{5}{12}} \left(Y_{4,-4}^{ijkl} + Y_{4,4}^{ijkl} \right) \frac{1}{\sqrt{12}} \right] \equiv Z_{ijkl} \quad (1.3.18)$$

следует, что

$$Z_{ijkl} = e_x^i e_x^j e_x^k e_x^l + e_y^i e_y^j e_y^k e_y^l + e_z^i e_z^j e_z^k e_z^l - \frac{1}{5} \left(\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} \right) \quad (1.3.19)$$

Видно, что слагаемое $4\pi a^{-2} T(0) Z_{ijkl}$ в формуле (1.3.15) является доминирующим. Оно не зависит от $\mathbf{k}$ и поэтому даже в центре зоны

Бриллюэна приводит к расщеплению уровней. В то время, как тензор Z_{ijkl} является общим для всех кристаллов кубической системы, параметр $T(0)$ существенно зависит от типа решетки Бравэ. Так, например, для простой кубической решетки $\frac{4\pi}{5}T(0) = -1,11$, а для гранецентрированной $\frac{4\pi}{5}T(0) = 0,08$.

Подобно тому, как это делается в теории Лоренц-Лорентца, перенесем слагаемое $\frac{4\pi}{a^2} B_{ijkl}^0 T(0) Z_{klmn} Q_{mn}$ в левую часть равенства (1.3.16) и выразим квадрупольную поляризацию Q_{mn} через возмущающую часть градиента действующего поля. Последнее приводит к изменению самого тензора Q_{mn} , а также к перенормировке резонансных частот – это требует нетривиальной математической процедуры обращения тензора IV ранга, которую рассмотрим в следующем подразделе.

2) Предположим, что кубический кристалл образован из атомов, нижайшее возбужденное состояние которых – пятикратно вырожденный d -уровень, а основное s -состояние - сферически симметрично. С позиции экситонной теории, пятикратно вырожденный терм расщепляется на экситонные зоны, благодаря резонансному взаимодействию атомов кристалла: диполь-квадрупольному и квадруполь-квадрупольному. Как показал теоретико-групповой анализ [4], одна из зон в центре зоны Бриллюэна ($\mathbf{k}=0$) вырождена двукратно, а вторая – трехкратно. В первом случае волновая функция преобразуется по представлению E кубической группы, а во втором - F_2 . Данное расщепление, согласно [29], называется бетевским, оно отражает особенность изолированного квадрупольного перехода в кристаллах. Параметры квадрупольной поляризуемости при $\mathbf{k}=0$ и бетевского расщепления будут найдены ниже методом действующего поля.

Тензор квадрупольной поляризуемости $\hat{B}^0$ изолированного атома в монохроматическом электромагнитном поле частоты ω определяется формулой (1.3.2). Учитывая, что матричный элемент $\langle 0 | \hat{Q}_{ij} | f \rangle$ - симметричный бесследный тензор II ранга, сконструируем тензор поляризуемости $\hat{B}^0$ из скаляра B^0 и символов Кронекера δ_{ij} :

$$B_{ijkl}^0 = B^0(\omega) I_{ijkl}, \quad (1.3.20)$$

причем B^0 в окрестности частоты ω_1 нижайшего изолированного квадрупольного перехода принимает вид;

$$B^0(\omega) = B_\infty^0 + (B_0^0 - B_\infty^0) \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_1^2} \right)^{-1}, \quad (1.3.21)$$

а

$$I_{ijkl} = \frac{1}{2} \left(\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{kl} \right) \quad (1.3.22)$$

- бесследный, симметричный по первой и второй паре индексов, единичный тензор ($\hat{I}^2 = \hat{I}$).

Заметим, что свертка двух диад $\nu_i \nu_j$ и $\nu'_k \nu'_l$ с $\hat{I}$ приводит к полиному Лежандра $P_2(\vec{\nu} \cdot \vec{\nu}')$. Используя теорему сложения для полиномов Лежандра, записанную [144] в терминах шаровых функций $Y_{2M}(\vec{\nu})$, получим соотношение (которое эквивалентно разложению символа Кронекера по диадам единичных ортов $\delta_{ij} = e_x^i e_x^j + e_y^i e_y^j + e_z^i e_z^j$):

$$\frac{4\pi}{3} \sum_{M=-2}^2 \left(Y_{2,M}^{ij} \right)^* Y_{2,M}^{kl} = \frac{3}{2} I^{ijkl} , \quad (1.3.23)$$

где

$$\begin{aligned} Y_{2,\pm 1}^{ij} &= \pm \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} \left[e_z^i (e_x^j \pm e_y^j) \right], \\ Y_{2,0}^{ij} &= \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \frac{3}{2} \left(\frac{1}{3} \delta_{ij} - e_z^i e_z^j \right), \\ Y_{2,\pm 2}^{ij} &= -\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} \left[e_x^i e_x^j - e_y^i e_y^j \pm i(e_x^i e_y^j + e_y^i e_x^j) \right] \end{aligned} \quad (1.3.24)$$

От единичных базисных сферических тензоров $Y_{2,M}^{ij}$ с помощью унитарной матрицы $\hat{M}$:

$$\hat{M} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{i\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & -\frac{1}{i\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{i\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{i\sqrt{2}} \end{pmatrix}, \quad (1.3.25)$$

используя [115], удобно перейти к базисным кубическим тензорам:

$$\begin{aligned}
\gamma_{21}^{ij} &= \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \frac{3}{2} \left(e_z^i e_z^j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right), \\
\gamma_{22}^{ij} &= \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \frac{\sqrt{3}}{2} \left(e_x^i e_x^j - e_y^i e_y^j \right), \\
\varepsilon_x^{ij} &= \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \frac{\sqrt{3}}{2} \left(e_y^i e_z^j + e_z^i e_y^j \right), \\
\varepsilon_y^{ij} &= \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \frac{\sqrt{3}}{2} \left(e_z^i e_x^j + e_x^i e_z^j \right), \\
\varepsilon_z^{ij} &= \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \frac{\sqrt{3}}{2} \left(e_x^i e_y^j + e_y^i e_x^j \right),
\end{aligned} \tag{1.3.26}$$

где $\gamma_{21}^{ij}, \gamma_{22}^{ij}$ образуют базис двумерного представления E , а $\varepsilon_x^{ij}, \varepsilon_y^{ij}, \varepsilon_z^{ij}$ - базис трехмерного представления F_2 кубической группы. Прямой расчет, основанный на равенствах (1.3.23) – (1.3.26), показывает, что имеют место следующие соотношения:

$$\begin{aligned}
I_E^{ijkl} &\equiv \gamma_{21}^{ij} \gamma_{21}^{kl} + \gamma_{22}^{ij} \gamma_{22}^{kl} = \frac{2}{3} I^{ijkl} + Z^{ijkl}, \\
I_{F_2}^{ijkl} &\equiv \varepsilon_x^{ij} \varepsilon_x^{kl} + \varepsilon_y^{ij} \varepsilon_y^{kl} + \varepsilon_z^{ij} \varepsilon_z^{kl} = \frac{3}{5} I^{ijkl} - Z^{ijkl}.
\end{aligned} \tag{1.3.27}$$

Тензоры $\hat{I}_E$ и $\hat{I}_{F_2}$ обладают проективными свойствами:

$$\hat{I}_E^2 = \hat{I}_E, \hat{I}_{F_2}^2 = \hat{I}_{F_2}, \hat{I}_E \cdot \hat{I}_{F_2} = 0. \tag{1.3.28}$$

Если тензор IV ранга $\hat{I}$ представляет единицу в пространстве симметричных бесследных тензоров II ранга, образующих базис неприводимого представления группы вращений, то тензоры $\hat{I}_E, \hat{I}_{F_2}$ проектируют в указанном выше пространстве базисы

неприводимых представлений соответственно E и F_2 кубической группы и являются в этих подпространствах единичными тензорами.

Поскольку процедура обращения тензора IV ранга $\hat{I} - \frac{4\pi}{a^2} B^0 T(0) \hat{Z}$ существенно опирается на соотношения (1.3.28), то они являются исходными для нахождения квадрупольной поляризуемости кубических кристаллов в точке $\mathbf{k}=0$. Таким образом, перенормированный тензор квадрупольной поляризуемости единицы объема кристалла равен:

$$\hat{B} = B_E \hat{I}_E + B_{F_2} \hat{I}_{F_2} \quad (1.3.29)$$

где

$$B_E = B^0 \left[1 - \frac{4\pi}{5} \frac{3T(0)B^0}{a^2} \right]^{-1}, \quad B_{F_2} = B^0 \left[1 + \frac{4\pi}{5} \frac{2T(0)B^0}{a^2} \right]^{-1}. \quad (1.3.30)$$

Выразим параметры квадрупольной поляризуемости кристалла $B_E(0), B_E(\infty), B_{F_2}(0), B_{F_2}(\infty)$ и перенормированные резонансные частоты $\omega_{1,E}, \omega_{1,F_2}$ через соответствующие параметры изолированного атома $B_0^0, B_\infty^0, \omega_1$:

$$\begin{aligned} B_E(0, \infty) &= B_{0,\infty}^0 \left[1 - \frac{4\pi}{5} \frac{3T(0)}{a^2} B_{0,\infty}^0 \right]^{-1}, \\ B_{F_2}(0, \infty) &= B_{0,\infty}^0 \left[1 + \frac{4\pi}{5} \frac{2T(0)}{a^2} B_{0,\infty}^0 \right]^{-1}, \end{aligned} \quad (1.3.31)$$

$$\begin{aligned}\omega_{1,E}^2 &= \omega_1^2 \left\{ 1 - \frac{4\pi}{5} \frac{3T(0)}{a^2} (B_0^0 - B_\infty^0) \left[1 - \frac{4\pi}{5} \frac{3T(0)}{a^2} B_\infty^0 \right]^{-1} \right\}, \\ \omega_{1,F_2}^2 &= \omega_1^2 \left\{ 1 + \frac{4\pi}{5} \frac{2T(0)}{a^2} (B_0^0 - B_\infty^0) \left[1 + \frac{4\pi}{5} \frac{2T(0)}{a^2} B_\infty^0 \right]^{-1} \right\}.\end{aligned}\quad (1.3.32)$$

Из формул (1.3.31), (1.3.32) следует, что отношение сдвигов частот в точке $\mathbf{k}=0$ $(\Delta\omega_{1,E}/\Delta\omega_{F_2}) \approx 3/2$, то есть справедливо отношение:

$$\mu_E \Delta\omega_{1,E} = \mu_{F_2} \Delta\omega_{1,F_2}, \quad (1.3.33)$$

где $\mu_{E(F_2)}$ - кратность вырождения уровня.

Итак, из градиента действующего поля в молекулярном кристалле выделен [116] вклад, обусловленный структурными эффектами. Основная часть этого слагаемого не зависит от волнового вектора $\mathbf{k}$ и приводит [117] к перенормировке тензора квадрупольной поляризуемости единицы объема среды. Оставшаяся часть градиента действующего поля корректно находится в рамках континуального приближения (здесь представляется возможным использование метода интегральных уравнений, ведущего к теореме погашения) или с помощью метода Эвальда.

Из формы перенормированного тензора квадрупольной поляризуемости видно, что возникает динамическое бетевское расщепление $\Delta\omega_{E,F_2}$ квадрупольного терма изолированного атома.

Величина расщепления определяется параметрами $T(0), B_0^0, B_\infty^0, \omega_1$ и может быть оценена следующим образом. Поскольку

$(B_0^0 - B_\infty^0) \sim (\hbar\omega_1)^{-1} a^{-3} (\langle 0 | \hat{Q} | 1 \rangle)^2$, для кристаллов с ГЦК решеткой $4\pi T(0) \sim 0,1$, $\langle 0 | \hat{Q} | 1 \rangle \sim e a_B^2$ (где a_B - боровский радиус), то

$\Delta\omega_{E,F_2} \sim 0,1(a_B/a)^5 \omega_1$. Наблюдение этого слабого эффекта в атомарных кристаллах возможно, так как они состоят из нейтральных СЕ, следовательно, статическое бетевское расщепление (которое могло бы маскировать упомянутый эффект) в данном случае отсутствует.

1.3.3. ДСВ в окрестности квадрупольного перехода. Обычно при изучении эффектов локального поля доминирующая роль отведена дипольным переходам атома из основного состояния в возбужденное, мультипольные же переходы полагают малыми поправками, дающими вклад в ПД. Ситуация меняется, если частота световой волны близка к частоте квадрупольно разрешенного перехода. В этом случае (в отличие от дипольных переходов) может оказаться слабым поглощение и, следовательно, возможно наблюдение ДСВ или связанных с ними конечных эффектов (например, осцилляций интенсивности прошедшей сквозь пленку или клин волны [135]).

Выше, в пп. 1.3.1, рассматривалась оптическая анизотропия атомарных кристаллов в окрестности дипольно разрешенного перехода в спектре отдельной СЕ. В [92, 131], применяя тот же подход к случаю дипольно запрещенных, но квадрупольно разрешенных переходов, исследована как дипольная, так и квадрупольная поляризация СЕ кристалла, но в области частот, близких к частоте квадрупольного перехода. Применяя для этого случая метод действующего поля и используя преобразование Эвальда, авторы [92] нашли, что фурье-амплитуды действующего на каждую СЕ поля в молекулярном кристалле удовлетворяют уравнениям (1.2.12). Были получены законы дисперсии, свидетельствующие о существовании «квадрупольных» экситонных поляритонов (в то время, как вклад в $\hat{\epsilon}$ дают и дипольные переходы). Если в широкой области частот квадрупольная поляризация атомов кристалла приводит лишь к небольшим поправкам к закону дисперсии, связанному с

дипольной поляризацией, то в окрестности характеристических частот квадрупольной поляризуемости (несколько сдвинутых за счет внутрикристаллического поля) каждому значению ω в общем случае соответствуют несколько значений показателя преломления n и возможны ДСВ.

Рассмотрим подробнее распространение электромагнитной волны вблизи частоты ω_1 нижайшего изолированного квадрупольно разрешенного перехода в спектре атома криокристалла. Для удобства введем безразмерную переменную $q_{s\alpha\beta} \equiv Q_{s\alpha\beta} / a$. Учтем, что в случае ГЦК решетки имеются три типа квадрупольной поляризуемости: $B_{1111}^0, B_{1122}^0, B_{1212}^0$ и, кроме того, из равенства $\sum_{\alpha} Q_{s\alpha\alpha} = 0$ следует соотношение $B_{1122}^0 = -B_{1111}^0 / 2$, а для сферически симметричных молекул $B_{1212}^0 = \frac{3}{4} B_{1111}^0$. Положив $B_{1111}^0 \equiv \frac{2}{3} a^5 B^0$, получаем возможность характеризовать квадрупольную поляризуемость молекул, форма которых мало отличается от сферической, одной безразмерной величиной B^0 (в общем случае величины $\hat{B}^0$ и B^0 связаны равенством (1.3.18)). Тогда из (1.2.12) следует система уравнений относительно амплитуд дипольного $\vec{P}^{\omega, \vec{k}}$ и квадрупольного $\hat{q}^{\omega, \vec{k}}$ моментов:

$$\begin{aligned} P_{\alpha} / A(\omega) &= \varphi_{\alpha\beta}(\omega, \vec{k}) P_{\beta} - \eta_{\alpha\beta, \gamma}(\omega, \vec{k}) q_{\beta\gamma}, \\ q_{\alpha\beta} / B^0(\omega) &= \eta_{\alpha\gamma, \beta}(\omega, \vec{k}) P_{\gamma} - \zeta_{\beta, \alpha\gamma, \delta}(\omega, \vec{k}) q_{\gamma\delta}. \end{aligned} \quad (1.3.34)$$

Здесь (и ниже) по повторяющимся индексам осуществляется суммирование и опущен верхний индекс $(\omega, \vec{k})$. Ясно, что матрица $\hat{C} = A^{-1}(\omega) \hat{I} - \hat{\varphi}$ имеет детерминант, отличный от нуля, поскольку

исследуемая область частот значительно отличается от дипольно разрешенных переходов. Последнее обстоятельство позволяет найти обратную матрицу $\hat{C}^{-1}$ и затем при совместном решении уравнений (1.3.34) исключить $\vec{P}^{\omega, \vec{k}}$. В результате получаем систему уравнений:

$$\left\{ \left[\hat{B}^0(\omega) \right]^{-1} + \hat{G}(\omega, \vec{k}) \right\} \cdot \vec{q}^{\omega, \vec{k}} = 0 \quad (1.3.35)$$

Элементы тензора внутреннего поля $\hat{G}(\omega, \vec{k})$ имеют вид:

$$G_{\alpha\beta\gamma, \delta} = \zeta_{\alpha, \beta\gamma, \delta} + \eta_{\alpha, \beta\mu} (\hat{C}^{-1})^{\mu\nu} \eta_{\nu\gamma, \delta} \equiv G(0) Z_{\alpha\beta\gamma\delta} + G_{\alpha, \beta\gamma, \delta}^{(1)}. \quad (1.3.36)$$

Заметим, что поскольку $\sum_{\alpha} q_{\alpha\alpha} = 0$, то $\sum_{\alpha} \eta_{\alpha\alpha, \delta} = 0$, $\sum_{\alpha} \zeta_{\alpha\alpha\beta\gamma} = 0$. Отсюда следует, что среди уравнений системы (1.3.35) линейно независимых – пять, соответственно числу независимых переменных – компонент квадрупольного момента: $q_{11}, q_{22}, q_{12}, q_{13}, q_{23}$. Тензор $\hat{Z}$, определяемый равенством (1.3.19), получен в [116], а тензор внутреннего поля $\hat{G}(\omega, \vec{k})$ - в работе [92], в которой матрицы $\hat{\varphi}, \hat{\eta}, \hat{\xi}, \hat{C}^{-1}$ раскладываются по степеням $\mathbf{k}$ до членов не выше k^2 (см. также Приложения, П-2, настоящей работы). Непосредственные вычисления показывают, что члены $G_{\alpha\beta\gamma\delta}(\omega, \vec{k})$ имеют полюс только в точке $K^2 = \varepsilon_{\infty} K_0^2$. Кроме того, поскольку $\hat{\eta}$ имеет порядок не ниже k , то $G(0)$ определяется членом $\hat{\xi}(0)$, а матрицу $\hat{C}^{-1}$ достаточно найти в нулевом порядке по $\mathbf{k}$.

Из условия разрешимости системы линейных однородных уравнений (1.3.35) следует дисперсионное соотношение общего вида:

$$\det \left[B^0 \right]^{-1}(\omega) \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} + G(0) Z_{\alpha\beta\gamma\delta} + G_{\alpha,\beta\gamma,\delta}^{(1)}(\omega, \vec{k}) = 0. \quad (1.3.37)$$

В приближении не выше k^2 детерминант приобретает блочную структуру (блок 2×2 для $q_{11} \neq 0, q_{22} \neq 0$ и одномерные блоки для $q_{12} \neq 0, q_{13} \neq 0, q_{23} \neq 0$) и приводит к пяти дисперсионным уравнениям [92]. Для симметричных направлений $\mathbf{k}$ (Δ, Σ, Λ) определитель системы (1.3.35) также имеет блочную структуру и расщепляется на пять уравнений типа:

$$B_{E(F_2)}^{-1}(\Omega) + c_1 \Omega^2 - c_2 x^2 - \frac{c_3 \Omega^4}{\Omega^2 - x^2} = 0 \quad (1.3.38)$$

соответственно числу нормальных координат – комбинаций компонент тензора квадрупольного момента. Здесь

$\Omega = \omega / \omega_{1,E(F_2)}$, $x^2 = c^2 k^2 / \varepsilon_\infty \omega_{1,E(F_3)}$, численные значения структурных

коэффициентов c_i ($i=1,2,3$) всех уравнений для каждого из симметричных направлений в кристалле с простой ГЦК решеткой приведены в [130]. Если пренебречь ПД, то уравнение (1.3.38) относительно $n^2 \equiv x^2 \varepsilon_\infty / \Omega^2$ имеет решение:

$$n^2 = \varepsilon_\infty \left[1 + \frac{|c_3| \tilde{B}_{E(F_2)}(\Omega)}{1 + c_1 \tilde{B}_{E(F_2)}(\Omega)} \right], \quad (1.3.39)$$

где $\tilde{B}_{E(F_2)}(\Omega) \equiv a^{-2} \Omega^2 B_{E(F_2)}(\Omega)$.

Отметим интересные особенности функции $\hat{\tilde{B}}^0 \equiv \Omega^2 \hat{B}^0$. Поскольку $\hat{B}^0(\Omega) = a^5 B^0(\Omega) \hat{I}$, то

$$\hat{\tilde{B}}^0(\Omega) = \frac{2}{\hbar} \sum_i \left(\frac{\Omega_{i0}^2}{\Omega_{i0}^2 - \Omega^2} - 1 \right) \Omega_{i0} < 0 | \hat{Q} | i > < i | \hat{Q} | 0 >, \quad (1.3.40)$$

где $Q_{\alpha\beta} = \sum_n e_n \left[r_{\alpha}^{(n)} r_{\beta}^{(n)} - \frac{1}{3} r_n^2 \delta_{\alpha\beta} \right]$ - матричные элементы квадрупольного

момента атома, а $\Omega_{i0} \equiv \hbar^{-1}(E_i - E_0)$. Причем в пределе $\Omega \rightarrow \infty$ тензор $\hat{\tilde{B}}^0$ принимает вид:

$$\hat{\tilde{B}}^0(\infty) = -\frac{4e^2}{3m} \left\langle \sum_i r_i^2 \right\rangle \hat{I} \quad (1.3.41)$$

(e, m - соответственно заряд и масса электрона), поскольку

$$\begin{aligned} 2 \operatorname{Re} \sum_i (E_i - E_0) < 0 | Q_{\alpha\beta} | i > < i | Q_{\gamma\delta} | 0 > &= - \left\langle \left[Q_{\alpha\beta}, \left[Q_{\gamma\delta}, H \right] \right] \right\rangle = \\ &= \frac{\hbar^2}{m} \left\{ \begin{aligned} &\left\langle Q_{\alpha\gamma} \right\rangle \delta_{\beta\delta} + \left\langle Q_{\beta\gamma} \right\rangle \delta_{\alpha\delta} + \left\langle Q_{\alpha\delta} \right\rangle \delta_{\beta\gamma} + \left\langle Q_{\beta\delta} \right\rangle \delta_{\alpha\gamma} - \\ &-\frac{4}{3} \left(\left\langle Q_{\gamma\delta} \right\rangle \delta_{\alpha\beta} + \left\langle Q_{\alpha\beta} \right\rangle \delta_{\gamma\delta} \right) + \\ &+\frac{2}{3} e^2 \left\langle \sum_i r_i^2 \right\rangle \left(\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} \right) \end{aligned} \right\} \end{aligned}$$

(с учетом того, что в нашем случае средний квадрупольный момент $\langle Q_{\alpha\beta} \rangle = 0$). В книге [145] приводятся значения молярной диамагнитной восприимчивости атомарных кристаллов (Таблица 31.1). Таким образом, по величине атомарной восприимчивости Ланжевена

$$X = -\frac{e^2}{6mc^2} \left\langle \sum_i r_i^2 \right\rangle \quad (\text{сравнить с формулой (1.3.41)}) \quad \text{можно установить}$$

$\tilde{B}^0(\infty)$ для этих кристаллов.

Очевидно, что для некоторой дисперсионной частоты Ω_r $\tilde{B}_{E(F_2)}(\Omega_r) = -c_1^{-1}$, то есть при $\Omega \rightarrow \Omega_r(c_1)$ $n^2 \rightarrow \infty$. В окрестности Ω_r уравнение (1.3.38) относительно n^2 имеет решение:

$$n^2 = \frac{\varepsilon_\infty}{2} \left[b_1 \frac{\Omega - \Omega_r}{\Omega_r} + 1 \pm \sqrt{\left(b_1 \frac{\Omega - \Omega_r}{\Omega_r} - 1 \right)^2 - b_2} \right] \quad (1.3.42)$$

$b_1 = c_0 / c_2, b_2 = 4|c_3| / c_2, c_0 = -\left| d\tilde{B}^{-1}(\Omega) / d \ln \Omega \right|_{\Omega_r(c_1)}$. На рис. 1.6. приведены лишь дисперсионные кривые $n^2 = n^2(\Omega)$, отражающие наличие ДСВ в рассматриваемых криокристаллах в окрестности Ω_r .

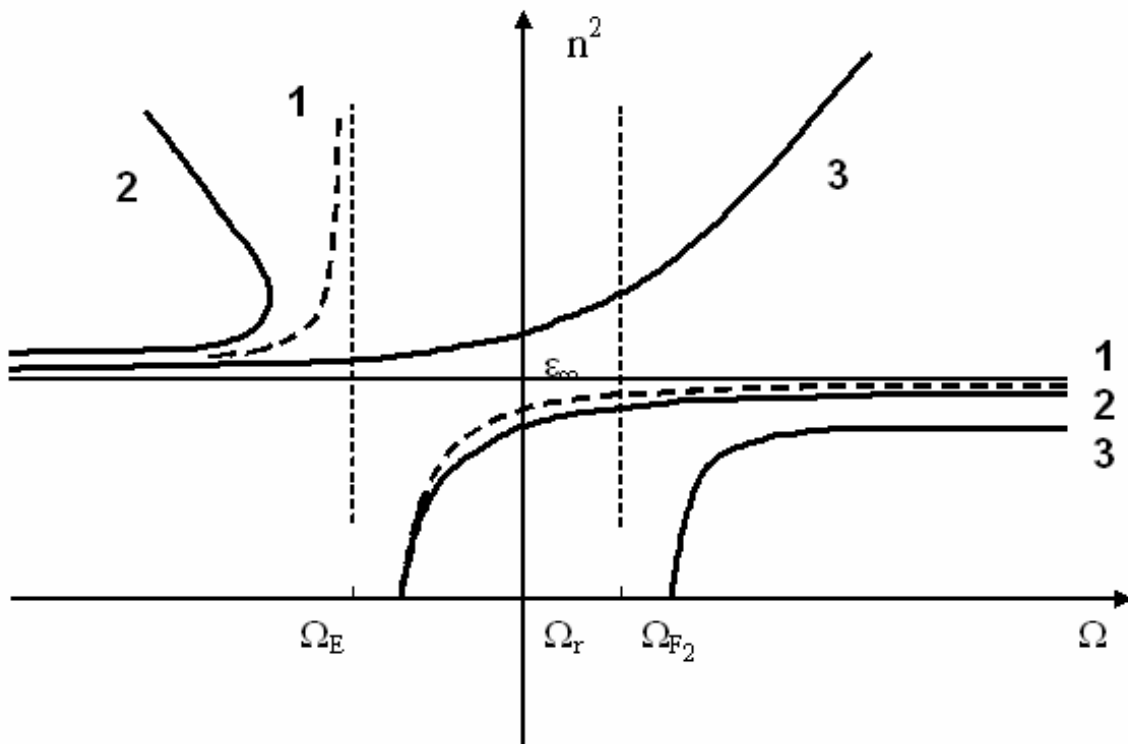


Рис. 1.6. Дисперсионные кривые $n^2 = n^2(\Omega)$, отражающие наличие ДСВ в окрестности резонансной частоты Ω_r , близкой к частоте квадрупольно разрешенного перехода в спектре атома криокристалла.

Кривая 1 рис. 1.6 соответствует решению (1.3.39) – случай неучета ПД, $c_2=0$. Кривая 3 отвечает случаю $c_2>0$, в окрестности дисперсионной частоты Ω_{r,F_2} возможны ДСВ с волновым вектором $\mathbf{k}$, направленным вдоль Δ, Σ . Кривая 2 – случай $c_2<0$, в окрестности дисперсионной частоты $\Omega_{r,E}$ возможны ДСВ с $\mathbf{k}$ вдоль Σ, Λ , а в окрестности Ω_{r,F_2} – ДСВ с волновым вектором $\mathbf{k}$ вдоль Λ .

Решение (1.3.42) по форме сходно с аналогичной формулой в [3], где рассматриваются ДСВ в кристалле в окрестности некоторого дипольного перехода. Различие состоит, во-первых, в существовании нескольких дисперсионных частот Ω_r , зависящих от направления волнового вектора, что составляет специфику квадрупольных переходов. Во-вторых, параметры b_1, b_2 в дисперсионном уравнении (1.3.42) зависят как от $\mathbf{s}$, так и от симметрии колебаний квадрупольных моментов атомов кристалла. Как и в [91], параметр b_1 не зависит от номера возбуждения, а определен всеми возбужденными состояниями, формирующими $\tilde{B}(\Omega \rightarrow \Omega_r)$, в отличие от [3], где аналогичный параметр обусловлен парциальным вкладом f -го механического экситона в поляризацию кристалла.

Наши результаты согласуются с известным экспериментальным фактом оптической анизотропии кубических кристаллов в области квадрупольной линии F_2 (что впервые наблюдали авторы [73] в Cu_2O). В рамках теории [3] в работах [136-138] рассмотрена дисперсия экситонных поляритонов вблизи этой линии, в [137, 138] сформулированы соответствующие граничные условия. Качественно наши выводы совпадают с полученными в [136-138]. Кроме того, закон дисперсии (1.3.39), (1.3.42) описывает распространение света в окрестности квадрупольной линии E и, в частности, указывает на возможность существования ДСВ вблизи этой линии.

В заключение параграфа отметим, что характер анизотропии в рассмотренных нами случаях соответствует общим выводам [4]. Однако, в отличие от [4], наши результаты – законы дисперсии экситонных поляритонов в атомарных криокристаллах (кроме *He*) в окрестностях частот экситонных (дипольно или квадрупольно разрешенных) переходов, а также приложения (тензоры обратной эффективной массы поперечных дипольных экситонов, диэлектрической проницаемости криокристалла с учетом ПД) получены в рамках микроскопической теории распространения света в кристалле (ее особенности изложены в работах [92, 131, 133]). Данный метод получил дальнейшее развитие в работах по теории черенковского излучения [139], по распространению света в полубесконечном кристалле [140], по оптической анизотропии алмазоподобных полупроводников [141].

1.4. Оптическая анизотропия кристаллов структуры алмаза.

1.4.1. Динамическая поляризуемость СЕ кристалла.

1) Кристаллы, как известно, - многоэлектронные системы, которые в некоторых случаях могут быть представлены в виде собраний различных достаточно хорошо локализованных подсистем. Стремление учесть корреляцию между электронами подсистемы как можно точнее составляет основу метода групповых функций [120]. Ценность этого метода при учете условий сильной ортогональности существенно зависит от того, насколько удачно с самого начала произведен выбор соответствующих электронных групп, с помощью которых будет описываться полная электронная система

кристалла. В частности, валентные кристаллы можно рассматривать с позиций концепции локализованных двухэлектронных связей. В данном случае наибольший интерес представляют групповые функции, зависящие от двух электронов (геминали), поскольку межэлектронная корреляция – результат, прежде всего, парного взаимодействия. Изучение корреляции электронов в атомах и молекулах позволяет сделать вывод о том, что наиболее существенные эффекты связаны со взаимодействием электронов с противоположными спинами, орбитали которых локализованы в одной и той же области (например, замкнутые s -оболочки атомов или σ -связи в молекулах). Использовать двухэлектронные волновые функции для описания σ -связей в молекулах впервые предложил В.А.Фок [121] (подробный анализ метода геминалей см. в [122]).

К.Б.Толпыго развил [106] квазимолекулярную модель алмазоподобных валентных кристаллов, которая позволила последовательно интерпретировать путем анализа состояний σ -связей между соседними атомами основное и возбужденное состояния кристалла, строить динамику кристаллической решетки. В рамках квазимолекулярной модели прочная связь в кристаллах со структурой алмаза обусловлена перекрытием волновых функций электронов с противоположными спинами, образующих эту связь (отсюда и название – «валентные кристаллы»). При объединении атомов в кристалл орбитали валентных электронов каждого атома, вытянутые в направлении четырех его ближайших соседей (см. рис.1.3, 1.4), образуются в результате sp^3 -гибридизации атомных функций. Ряд экспериментальных данных (см. пп 1.2.3 настоящего раздела) указывает на фактическую независимость свойств валентной связи от ее окружения (исключая ближайших соседей). Таким образом, отдельные связи можно считать независимыми в той же степени, в которой квазинезависимы одноэлектронные состояния в Хартри-Фоковской модели.

В данном подразделе исследуются процессы в валентных кристаллах со структурой алмаза в области энергии образования глубокого экситона Френкеля, аналогичные рассмотренным в предыдущем подразделе. Причем если в молекулярных кристаллах изучались «истинные» возбужденные состояния (время жизни которых ограничено только радиацией), то в кристаллах со структурой алмаза экситоны являются метастабильными ([123]) – уровни возбуждения лежат в непрерывном спектре $\hbar\omega > E_G$ (E_G – ширина запрещенной зоны). Использование квазимолекулярной модели [106] позволило применить для алмазоподобных структур методику [133, 146], разработанную для молекулярных кристаллов. Согласно модели [128, 129, 133, 141, 146], каждая пара электронов, образующих σ -связь между ближайшими атомами, вместе с «четвертушками» остовов атомов, участвующих в формировании связи, рассматривается как квазимолекула. Отметим, что наш существенно многоэлектронный подход, основанный на приближении Хартри для геминалей и учитывающий зависимость их от времени, отличается от применяемого в [124,125] приближения хаотических фаз учетом обмена и корреляции в пределах каждой связи.

2) Особенности взаимодействия электромагнитной волны с веществом определяются соответствующей функцией отклика среды. Поэтому, прежде всего, займемся поиском конкретной формы этой функции применительно к кристаллам со структурой алмаза.

В рамках квазимолекулярной модели валентных кристаллов каждая пара электронов, осуществляющих σ -связь между ближайшими атомами, рассматривается как «молекула», состояние которой $\Psi_\sigma^l(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ описывается своим двухэлектронным уравнением Шредингера:

$$\frac{\partial \Psi_\sigma^l}{\partial t} = \left(\hat{H}_\sigma^l + \hat{W}_\sigma^l \right) \Psi_\sigma^l \quad . \quad (1.4.1)$$

l – номер ячейки, σ -номер квазимолекулы в ячейке, $\hat{H}_\sigma^l$ - гамильтониан, в который включено и статическое кулоновское поле всех остальных СЕ, находящихся в основном состоянии $\Psi_{\sigma 0}^l$. Взаимодействие отдельных СЕ (σ -связей) считаем диполь-дипольным, за исключением ближайших соседей каждой из них. В последнем случае оно отличается от взаимодействия точечных диполей и поэтому требует уточнения. Таким образом возмущение $\hat{W}_\sigma^l$, действующее на $\vec{r}_\sigma^l$ - связь со стороны всех остальных (которое обязано частичному виртуальному их возбуждению), представим в виде:

$$\hat{W}_\sigma^l = -\vec{P}_\sigma^l \cdot \vec{E}(t, \vec{r}_\sigma^l) + \Delta \hat{W}_\sigma^l, \quad (1.4.2)$$

где $\vec{P}_\sigma^l = \vec{r}_1 + \vec{r}_2$ - оператор дипольного момента, $\vec{E}(t, \vec{r}_\sigma^l)$ - поле, действующее на (σ) -ю связь со стороны всех остальных, исключая ближайшее ее окружение, точное взаимодействие с которым учтем через слагаемое $\Delta \hat{W}_\sigma^l$ (оно не может считаться диполь-дипольным, так как расстояние между центрами соседних связей меньше длины самой связи).

Согласно [106], можно ввести приближенное представление о наличии у каждой СЕ собственных функций $\Psi_{\sigma i}^l$, удовлетворяющих уравнению типа Хартри: $\hat{H}_\sigma^l \Psi_{\sigma i}^l = E_{\sigma i} \Psi_{\sigma i}^l$ (где $E_{\sigma i}$ - собственные значения энергии квазимолекулы). Такой подход справедлив для невысоких уровней возбуждения, пока волновые функции $\Psi_{\sigma i}^l$ могут считаться локализованными на одной связи. Если нестационарное состояние связи записать в виде (1.1.23), то легко показать, что

соответствующие возбуждениям с индексом i коэффициенты $c_{\sigma i}^l$ приближенно удовлетворяют уравнениям:

$$\dot{c}_{\sigma i}^l(t) = i\bar{P}_{i0}^{\sigma} \cdot \vec{E}(\vec{r}_{\sigma}^l, t) \exp(i\omega_{i0}t) - \quad (1.4.3a)$$

$$-i\sum_{\sigma' l'} \left\{ c_{\sigma' j}^{l'}(t) \exp\left[i(\omega_{i0} - \omega_{j0})t\right] + (c^*)_{\sigma' j}^l(t) \exp\left[i(\omega_{i0} + \omega_{j0})t\right] \right\} I_{ij}^{\sigma\sigma'},$$

$$(\dot{c}^*)_{\sigma i}^l(t) = -i\bar{P}_{0i}^{\sigma} \cdot \vec{E}^*(\vec{r}_{\sigma}^l, t) \exp(-i\omega_{i0}t) + \quad (1.4.3b)$$

$$+i\sum_{\sigma' l'} \left\{ (c^*)_{\sigma' j}^{l'}(t) \exp\left[-i(\omega_{i0} - \omega_{j0})t\right] + c_{\sigma' j}^{l'}(t) \exp\left[-i(\omega_{i0} + \omega_{j0})t\right] \right\} (I^*)_{ij}^{\sigma\sigma'},$$

где матричный элемент оператора дипольного момента имеет вид:

$\bar{P}_{i0}^{\sigma} \equiv \int (\Psi^*)_{\sigma i}^l(1,2) \hat{P} \Psi_{\sigma 0}^l(1,2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$, $\omega_{i0} \equiv E_{\sigma i} - E_{\sigma 0}$, (здесь и в дальнейшем используется атомная система единиц), а интеграл перекрытия волновых функций равен

$$I_{ij}^{\sigma\sigma'} \equiv 4 \int \frac{\Psi_{\sigma i}^l(1,2) \Psi_{\sigma 0}^l(1,2) \Psi_{\sigma' 0}^{l'}(3,4) \Psi_{\sigma' j}^{l'}(3,4)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|} \prod_{m=1}^4 d\vec{r}_m. \quad (1.4.4)$$

Волновые функции $\Psi_{\sigma i}^l$ выбираются действительными, а суммирование в (1.4.3) выполняется только по ближайшим соседям $\vec{r}_{\sigma}^l$ -й СЕ. Поскольку фурье-амплитуда $\bar{P}_{\sigma}^{\omega, \vec{k}}$ среднего дипольного момента СЕ равна:

$$\bar{P}_{\sigma}^{\omega, \vec{k}} = \sum_i \bar{P}_{0i}^{\sigma} \left[c_{\sigma}^{\vec{k}}(\omega + \omega_{i0}) + c_{\sigma}^{-\vec{k}}(\omega_{i0} - \omega) \right] \equiv \sum_i \bar{P}_{0i}^{\sigma} C_i^{\sigma, \vec{k}}(\omega), \quad (1.4.5)$$

то проведя фурье-преобразование над системой уравнений (1.4.3) и учитывая, что рассматривается область частот вблизи дипольного перехода ($i=f$), получим систему уравнений относительно $C_i^{\sigma, \vec{k}}(\omega)$ - реальных частей фурье-образов коэффициентов $c_{\sigma i}^l(t)$:

$$C_{i \neq f}^{\sigma, \vec{k}}(\omega) = \frac{2\omega_{i0}}{\omega_{i0}^2 - \omega_{f0}^2} \times \\ \times \left\{ \vec{P}_{oi}^{\sigma} \cdot \vec{E}_{\sigma}^{\omega, \vec{k}} - \sum'_{\sigma'} \left[I_{if}^{\sigma\sigma'} C_f^{\sigma', \vec{k}}(\omega) + \sum_{j \neq f} I_{ij}^{\sigma\sigma'} C_j^{\sigma', \vec{k}}(\omega) \right] 2 \cos \frac{\vec{k} \cdot \vec{l}_{\sigma\sigma'}}{4} \right\}, \quad (1.4.6)$$

$$C_f^{\sigma, \vec{k}}(\omega) = \frac{2\omega_{f0}}{\omega_{f0}^2 - \omega^2} \times \\ \times \left\{ \vec{P}_{of}^{\sigma} \cdot \vec{E}_{\sigma}^{\omega, \vec{k}} - \sum'_{\sigma'} \left[I_{ff} C_f^{\sigma', \vec{k}}(\omega) + \sum_{j \neq f} I_{fj}^{\sigma\sigma'} C_j^{\sigma', \vec{k}}(\omega) \right] 2 \cos \frac{\vec{k} \cdot \vec{l}_{\sigma\sigma'}}{4} \right\}. \quad (1.4.7)$$

Здесь $\mathbf{k}$ – безразмерный волновой вектор, $\vec{l}_{\sigma\sigma'} = \vec{l}_{\sigma} - \vec{l}_{\sigma'}$, $\vec{l}_1 = (1,1,1)$, $\vec{l}_2 = (1,-1,-1)$, $\vec{l}_3 = (-1,1,-1)$, $\vec{l}_4 = (-1,-1,1)$ – векторы, направленные вдоль связей (см. рис.1.3, 1.4). Поскольку коэффициенты при $C_i^{\sigma, \vec{k}}$ в правой части (1.4.6) малы по сравнению с единицей, то систему уравнений (1.4.6), (1.4.7) будем решать методом итераций, считая, что в нулевом приближении

$$C_{i \neq f}^{\sigma, \vec{k}} = \frac{2\omega_{io}}{\omega_{io}^2 - \omega_{fo}^2} \bar{P}_{io}^{\sigma} \cdot \vec{E}_{\sigma}^{\omega, \vec{k}}. \quad (1.4.8)$$

Однако следует отметить, что коэффициент при $C_f^{\sigma', \vec{k}}$ в правой части (1.4.7) не мал из-за резонансного знаменателя и, поэтому относительно $C_f^{\sigma, \vec{k}}$ после подстановки (1.4.8) в (1.4.7) уравнение решается точно.

Символически уравнение (1.4.7) можно записать в виде: $\hat{X} \cdot (\hat{I} + \hat{X}^{-1} \cdot \hat{\gamma}) \hat{C}_f = \hat{Y}$. При обращении матрицы $\hat{X} \cdot (\hat{I} + \hat{X}^{-1} \cdot \hat{\gamma})$ учтем, что в актуальной области $\mathbf{k}$ она факторизуется, поэтому

$$\hat{C}_f = (\hat{I} - \hat{X}^{-1} \cdot \hat{\gamma}) \cdot \hat{X}^{-1} \cdot \hat{Y}. \quad (1.4.9)$$

Соответствующие матричные элементы в равенстве (1.4.9) имеют вид:

$$\gamma_{\sigma\sigma'} = \frac{4I_{ff}}{\omega_{fo}} \left(1 - \frac{4I_{ff}}{\omega_{fo}} - \Omega^2 \right)^{-1} \sin \frac{\vec{k} \cdot \vec{l}_{\sigma}}{4} \sin \frac{\vec{k} \cdot \vec{l}_{\sigma'}}{4}, \quad (1.4.10)$$

$$Y_{\sigma} = \frac{2}{\omega_{fo}} \left(1 - \frac{4I_{ff}}{\omega_{fo}} - \Omega^2 \right)^{-1} \times \left\{ \bar{P}_{of}^{\sigma} \cdot \vec{E}_{\sigma}^{\omega, \vec{k}} - \sum_{\sigma'} \bar{P}_{\sigma'}^{\omega, \vec{k}} \cdot \cos \frac{\vec{k} \cdot \vec{l}_{\sigma\sigma'}}{4} \sum_{j \neq f} \frac{4I_{ff}^{\sigma\sigma'}}{\omega_{jo}} \bar{P}_{oj}^{\sigma'} \left(1 - \frac{\omega_{fo}^2}{\omega_{jo}^2} \right)^{-1} \right\}, \quad (1.4.11)$$

$$(\hat{X}^{-1})_{\sigma\sigma'} = \delta_{\sigma\sigma'} - \frac{4I_{ff}}{\omega_{fo}} \left[1 + \frac{4I_{ff}}{\omega_{fo}} (1 + f_c) - \Omega^2 \right]^{-1} \cos \frac{\vec{k} \cdot \vec{l}_{\sigma}}{4} \cos \frac{\vec{k} \cdot \vec{l}_{\sigma'}}{4}, \quad (1.4.12)$$

где $f_c = \cos \frac{k_x}{2} \cos \frac{k_y}{2} \cos \frac{k_z}{2}$, а также, как и ранее $\Omega \equiv \omega / \omega_{fo}$ и $\hat{I}$ - единичная матрица. Подставляя решение системы уравнений (1.4.6), (1.4.7) в (1.4.5), получим:

$$P_{\sigma, \alpha}^{\omega, \vec{k}} = \sum_{\sigma', \beta} a^3 A_{\alpha \beta}^{\sigma \sigma'}(\omega, \vec{k}) E_{\sigma', \beta}^{\omega, \vec{k}}. \quad (1.4.13)$$

Тензор $\hat{A}^{\sigma \sigma'}$ - динамическая поляризуемость (l_σ) -й связи, явный вид его, ввиду громоздкости, помещен в Приложении (П-3), см. также [126]. Зависимость коэффициентов $A_{\alpha \beta}^{\sigma \sigma'}(\omega, \vec{k})$ от $\mathbf{k}$ связана с выходом рассмотрения за рамки чисто диполь-дипольного приближения. Полный учет взаимодействия (l_σ) -й СЕ с ближайшими соседями приводит к тому, что для симметрии D_{3d} алмазоподобного кристалла дипольные переходы $A_{1g} \rightarrow A_{2u}$, $A_{1g} \rightarrow E_u$ оказываются не запрещенными также для некоторых высших нечетных мультипольных моментов (последнее и приводит к зависимости $A_{\alpha \beta}^{\sigma \sigma'}(\omega, \vec{k})$ от волнового вектора $\mathbf{k}$).

1.4.2. Дисперсия света в кристалле со структурой алмаза вблизи дипольного перехода в спектре СЕ.

1) Фурье-амплитуду поля, действующего на (l_σ) -ю СЕ кристалла, находим, следуя методике [133] (см. п. 1.3 данного раздела),

$$E_{\sigma, \alpha}^{\omega, \vec{k}} = a^{-3} \sum_{\sigma', \beta} \tilde{\varphi}_{\alpha \beta}^{\sigma \sigma'}(\omega, \vec{k}) P_{\sigma', \beta}^{\omega, \vec{k}}. \quad (1.4.14)$$

Тензор $\tilde{\varphi}^{\sigma \sigma'}$ введен здесь для обозначения выражения в фигурных скобках (1.2.16). Условие разрешимости системы линейных однородных уравнений (1.4.13) и (1.4.14), с учетом (1.2.17), приводит к закону дисперсии

$\omega = \omega(\vec{k})$, характеризующему светоэкситоны в кристаллах рассматриваемого типа.

В общем случае (1.4.13), (1.4.14) представляют собой систему 24 уравнений, которая при $\vec{k} \rightarrow 0$ (после применения к обеим частям равенств соответствующего унитарного преобразования) факторизуется (см. Приложение П-3). Анализ полученных после преобразования уравнений показывает, что в пределе $\vec{k} \rightarrow 0$ возбуждаются лишь колебания с симметрией $\Gamma'_{2, \Gamma_{15}}$ (вторые взаимодействуют с электромагнитной волной). Причем найденные предельные экситонные частоты определяются (через коэффициенты Z_{ij} , см. Приложение П-3) всем спектром состояний геминалей, нахождение которого составляет отдельную задачу, здесь же ограничимся более простой моделью.

Рассмотрим приближение, согласно которому каждая валентная связь кристалла помимо основного состояния $\Psi_{\sigma, o}^l$ обладает только одним возбужденным с волновой функцией $\Psi_{\sigma, f}^l$ такого же вида, как в [127], и строится она на базе тех же sp^3 -гибридов, что и основное состояние в [108]. Нетрудно убедиться, что в этом случае фурье-образ (1.4.7) $C_f^{\sigma, \vec{k}}(\omega)$ имеет вид:

$$C_f^{\sigma, \vec{k}}(\omega) = \frac{2}{\omega_{fo}(\Omega_1^2 - \Omega^2)} \left\{ \left[1 - (1 - \Omega_1^2) f_{\sigma\sigma}(\Omega, \vec{K}) \right] \bar{P}_{of}^{\sigma} \cdot \vec{E}_{\sigma}^{\omega, \vec{k}} - \right. \\ \left. - (1 - \Omega_1^2) \sum_{\sigma'} f_{\sigma\sigma'}(\Omega, \vec{K}) \bar{P}_{of}^{\sigma'} \cdot \vec{E}_{\sigma'}^{\omega, \vec{k}} \right. \quad (1.4.15)$$

$$\text{где } f_{\sigma\sigma'} = \left(\Omega_1^2 - \Omega^2 \right)^{-1} \sin \frac{\vec{K} \cdot \vec{l}_{\sigma}}{4} \sin \frac{\vec{K} \cdot \vec{l}_{\sigma'}}{4} + \left(\Omega_2^2 - \Omega^2 \right)^{-1} \cos \frac{\vec{K} \cdot \vec{l}_{\sigma}}{4} \cos \frac{\vec{K} \cdot \vec{l}_{\sigma'}}{4},$$

$$\Omega_1^2 = 1 - 4I_{ff} / \omega_{fo},$$

$$\Omega_2^2 = 1 + 4[1 + 2\cos(K_1/2)\cos(K_2/2)\cos(K_3/2)]I_{ff} / \omega_{fo} \quad . \quad (1.4.16)$$

Следовательно, динамическая поляризуемость $A_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'}(\omega, \vec{k})$ принимает следующую форму:

$$\begin{aligned} A_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'}(\omega, \vec{k}) &= \\ &= \frac{\Delta_{||}}{3} \frac{l_{\sigma\alpha} l_{\sigma'\beta}}{\Omega_1^2 - \Omega^2} \left\{ \delta_{\sigma\sigma'} \left[1 - \left(1 - \Omega_1^2 \right) f_{\sigma\sigma}(\Omega, \vec{K}) \right] - \left(1 - \delta_{\sigma\sigma'} \right) \left(1 - \Omega_1^2 \right) f_{\sigma\sigma'}(\Omega, \vec{K}) \right\} \equiv \\ &\equiv \frac{1}{3} a_{\sigma\sigma'}(\omega, \vec{k}) l_{\sigma\alpha} l_{\sigma'\beta}. \end{aligned} \quad (1.4.17)$$

Здесь $\Delta_{||} = 2P_{fo}^{\sigma} P_{of}^{\sigma} / \omega_{fo}$. Тот факт, что продольная поляризация связи значительно превышает величину поперечной, учтем, вводя переменные P_{σ}, E_{σ} :

$$P_{\sigma\alpha}^{\omega, \vec{k}} = P_{\sigma} l_{\sigma\alpha}, \quad E_{\sigma} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} E_{\sigma\alpha}^{\omega, \vec{k}} l_{\sigma\alpha} \quad (1.4.18)$$

Эта операция позволяет значительно уменьшить число переменных, а, следовательно, и число уравнений в системе (1.4.13), (1.4.14). В новых переменных P_{σ}, E_{σ} эта система уравнений приобретает вид:

$$\begin{aligned} P_{\sigma} &= \sum_{\sigma'} a^3 a_{\sigma\sigma'}(\omega, \vec{k}) E_{\sigma'} \\ E_{\sigma} &= \sum_{\sigma'} a^{-3} \Phi_{\sigma\sigma'}(\omega, \vec{k}) P_{\sigma'} \end{aligned} \quad (1.4.19)$$

Матрицы с элементами $\Phi_{\sigma\sigma'} = \sum_{\alpha\beta} l_{\sigma\alpha} \tilde{\varphi}_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'} l_{\sigma'\beta}$ и $a_{\sigma\sigma'}$ факторизуются с помощью унитарной матрицы $\hat{V}$:

$$\hat{V} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.4.20)$$

Таким образом, в результате выше упомянутых преобразований система (1.4.19) представляет собой следующее:

$$\begin{aligned} P_{\Gamma'_2} &= \frac{\Delta_{\parallel} a^3}{\Omega_2^2 - \Omega^2} \left(E_{\Gamma'_2} + \frac{1 - \Omega_1^2}{\Omega_1^2 - \Omega^2} \frac{1}{8} [\vec{K}\vec{K}]^+ \cdot \vec{E}_{\Gamma_{15}} \right), \\ E_{\Gamma'_2} &= a^{-3} \left\{ \left[a_0 - \left(a_1 + \frac{a_3 - a_4}{3} \right) K^2 \right] P_{\Gamma'_2} - \frac{a_3}{3} [\vec{K}\vec{K}]^+ \cdot \vec{P}_{\Gamma_{15}} \right\}, \\ \vec{P}_{\Gamma_{15}} &= \frac{\Delta_{\parallel} a^3}{\Omega_1^2 - \Omega^2} \left\{ \vec{E}_{\Gamma_{15}} + \frac{1 - \Omega_1^2}{\Omega_2^2 - \Omega^2} \frac{1}{8} [\vec{K}\vec{K}]^+ \cdot E_{\Gamma'_2} - \frac{1 - \Omega_1^2}{\Omega_1^2 - \Omega^2} \frac{1}{4} \vec{K} \left(\vec{K} \cdot \vec{E}_{\Gamma_{15}} \right) \right\}, \\ \vec{E}_{\Gamma_{15}} &= \frac{1}{3} a^{-3} \left\{ \left(\frac{8\pi}{3} - a_0 + a_1 K^2 \right) \vec{P}_{\Gamma_{15}} - 8\pi \frac{\vec{K} \left(\vec{K} \cdot \vec{P}_{\Gamma_{15}} \right) - \vec{P}_{\Gamma_{15}} \Omega^2 / M}{K^2 - \Omega^2 / M} - \right. \\ &\quad \left. - a_2 P_{\Gamma'_2} [\vec{K}\vec{K}]^+ + a_3 \vec{K} \left(\vec{K} \cdot \vec{P}_{\Gamma_{15}} \right) - a_4 \vec{P}_{\Gamma_{15}}; \vec{K}\vec{K} \right\}. \end{aligned} \quad (1.4.21)$$

Здесь Γ'_2, Γ_{15} - индексы неприводимых представлений группы волнового вектора, коэффициенты a_i ($i = 0 \dots 4$), отражающие структуру алмазоподобного кристалла представлены в таблице 1.1, $M = c^2 / a^2 \omega_{f0}^2$.

Вектор $\vec{P}_{\Gamma_{15}}$ имеет смысл дипольного момента ячейки $\vec{P}=(P_1, P_2, P_3)$,
причем $\vec{P}=2\vec{P}_{\Gamma_{15}}$ (аналогично $\vec{E}_{\Gamma_{15}}$).

Таблица 1.1.

Структурные коэффициенты a_i .

a_0	A_1	a_2	A_3	A_4
5,15599	0,35397	0,54053	2,11659	0,12445

Высшие электронные возбуждения учтем, вводя диэлектрическую проницаемость ϵ_∞ . В этом случае резонансное слагаемое безразмерной поляризуемости квазимолекулы-связи следует дополнить высокочастотным членом A_∞ , равным

$$A_\infty=3(\epsilon_\infty-1)[8\pi(\epsilon_\infty+2-\delta)]^{-1}, \quad (1.4.22)$$

где $\delta=3a_0(\epsilon_\infty-1)/8\pi$ - структурная поправка за счет локального поля. Из условия существования нетривиального решения системы линейных однородных уравнений (1.4.21) найдены [141], прежде всего, предельные ($\vec{k} \rightarrow 0$) экситонные частоты с учетом высших возбуждений:

$$\begin{aligned} \Omega_{\Gamma'_2}^2 &= \Omega_2^2 - a_0 \Delta_{||}, \\ \Omega_{||}^2(0) &= \Omega_1^2 + \frac{\Delta_{||}}{3} \left(\frac{16\pi}{3} + a_0 \right) \left[1 + A_\infty \left(\frac{16\pi}{3} + a_0 \right) \right]^{-1}, \\ \Omega_{\perp}^2(0) &= \Omega_1^2 - \frac{\Delta_{||}}{3} \left(\frac{8\pi}{3} - a_0 \right) \left[1 - A_\infty \left(\frac{8\pi}{3} - a_0 \right) \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (1.4.23)$$

Численные значения квадратов предельных частот для кристаллов алмаза и кремния, полученные при точном описании взаимодействия ближайших σ -связей, а также необходимые для их вычисления константы даны в табл.1.2. Для сравнения, в таблице 1.3 приводятся расчеты тех же частот, выполненные в приближении только диполь-дипольного взаимодействия всех СЕ кристаллов, включая и ближайшее окружение каждой из них.

Таблица 1.2.

Значения квадратов предельных частот.

Кристалл	ε_{∞} [142]	$\Delta_{\parallel}$	I_{ff} / ω_{f_0}	$\Omega_{\Gamma_2}^2$	$\Omega_{\parallel}^2$	$\Omega_{\perp}^2$
Алмаз	5,7	0,08	0,067	1,40	0,89	0,59
Кремний	11,7	0,10	0,073	1,38	0,86	0,45

Таблица 1.3.

Значения квадратов предельных частот (диполь-дипольное взаимодействие).

Кристалл	$\Omega_{\Gamma_2}^2$ (дип.-дип.)	$\Omega_{\parallel}^2$ (дип.-дип.)	$\Omega_{\perp}^2$ (дип.-дип.)
Алмаз	2,82	0,83	0,17
Кремний	3,27	0,79	-0,03

Как видно из табл. 1.2 и 1.3, учет точного взаимодействия ближайших соседей каждой СЕ рассматриваемых кристаллов существенен.

2) Подробные вычисления с использованием методики [133] в рамках модели двухуровневых СЕ алмазоподобных кристаллов привели [141] к следующим законам дисперсии вблизи частоты ω_{f_0} дипольного перехода в квазимолекуле. Для продольных экситонов:

$$\Omega_{\parallel}^2(\vec{K}) = \Omega_{\parallel}^2(0) + \vec{K}^2 \left[\left(I_{ff} / \omega_{f_0} \right) - \beta_{\parallel}(\vec{s})(\Delta_{\parallel} / 3) \left(1 + A_{\infty} \left(\frac{16\pi}{3} + a_0 \right) \right)^{-1} \right], \quad (1.4.24)$$

Для поперечных экситонов:

$$\begin{aligned}\Omega_{\perp 1}^2(\vec{K}) &= \Omega_{\perp}^2(0) - \vec{K}^2 \beta_{\perp 1}(\vec{s})(\Delta_{\parallel}/3) \left[1 - A_{\infty} \left(\frac{8\pi}{3} - a_0 \right) \right]^{-1}, \\ \Omega_{\perp 2}^2(\vec{K}) &= \Omega_{\perp}^2(0) - \vec{K}^2 \beta_{\perp 2}(\vec{s})(\Delta_{\parallel}/3) \left[1 - A_{\infty} \left(\frac{8\pi}{3} - a_0 \right) \right]^{-1},\end{aligned}\tag{1.4.25}$$

где $\beta_{\parallel}(\vec{s}) = a_1 + a_3 + a_4(s_1^4 + s_2^4 + s_3^4)$, $\beta_{\perp 1} = a_1, \beta_{\perp 2}(\vec{s}) = a_1 - a_4(1 - s_1^4 - s_2^4 - s_3^4)$.

Таким образом, законы дисперсии экситонных поляритонов в валентных кристаллах в модели [133] легко могут быть получены аналогично (1.3.9).

В работах [129, 141] исследовано распространение электромагнитной волны в симметричных направлениях Δ, Λ, Σ алмазоподобного кристалла. Полученные дисперсионные соотношения для светоэкситонов свидетельствуют о том, что вблизи экситонного резонанса $\Omega_{\perp}(0)$, если $\omega_{\parallel} - \omega_{\perp} \gg \Gamma$ (Γ – константа затухания), необходимо учитывать экситон-фотонное взаимодействие. В то время, как синглетный экситонный уровень симметрии Γ'_2 со светом не «смешивается», триплетный экситонный уровень симметрии Γ_{15} при взаимодействии со светом расщепляется на одну ветвь соответствующую продольной волне $\omega_{\parallel}(\vec{k})$ (которая со светом также не смешивается) и две поляритонные $\omega_{-}(\vec{k}), \omega_{+(1,2)}(\vec{k})$, причем ход последних указывает на существование в кристаллах данного типа при $\Omega < \Omega_{\perp}(0)$ ДСВ.

РАЗДЕЛ 2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКСИТОННЫХ СПЕКТРОВ И ДИСПЕРСИЯ ЭКСИТОННЫХ ПОЛЯРИТОНОВ В НЕСОВЕРШЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Расчет экситонных и светоэкситонных спектров совершенных кристаллов, осуществляемый в рамках концепции экситонных поляритонов (с использованием, например, поляритонных функций Грина), - достаточно хорошо разработанная процедура. В то же время интерпретация спектроскопических экспериментов реальных кристаллов, имеющих дефекты (примеси, вакансии и пр.), требует изучения поляритонных возбуждений с учетом указанных несовершенств структуры. В настоящем разделе рассмотрено распространение экситонных поляритонов в смешанных молекулярных кристаллах - кристаллах с изотопическими примесями замещения. Специфический характер конфигурационной зависимости молекулярных токов, энергий возбуждений, матрицы резонансного межмолекулярного взаимодействия определенным образом структурирует поляритонный спектр смешанных кристаллов, придавая ему черты, присущие только данному типу структур.

Ниже исследованы особенности дисперсии поляритонов в бинарных смешанных кристаллах, выполнено численное моделирование экситонных спектров ориентационно-разупорядоченных двухподрешеточных молекулярных кристаллов (с двумя типами ориентации в каждой подрешетке).

Методика, разработанная для молекулярных кристаллов, применена (в рамках квазимолекулярной модели) для описания генерации поляритонов в алмазоподобном полупроводнике полем движущейся в нем β -частицы. Полученный закон дисперсии метастабильных светоэкситонов

свидетельствует о возможности рождения или трансформации радиационных дефектов в таких кристаллах.

2.1. Генерация экситонных поляритонов в алмазоподобных полупроводниках полем движущейся β -частицы

В разделе I рассмотрена дисперсия электромагнитных волн, излучаемых синхронно колеблющимися диполями и квадрупольями СЕ кристалла. Источниками излучения в данном случае были сами мультиполи с изменяющимися во времени распределениями плотностей зарядов и токов в кристалле. Представляет интерес отдельно исследовать рассеяние в кристалле электромагнитных волн, источником которых является движущийся точечный заряд.

2.1.1. Излучение движущегося в кристалле заряда.

1) Как известно, в вакууме излучает электромагнитные волны лишь заряд, движущийся ускоренно. Полная мгновенная мощность излучения при нерелятивистском его движении описывается [144] формулой Лармора. Используя ковариантность относительно преобразований Лоренца, формулу Лармора можно обобщить и на случай произвольных скоростей заряда.

Однако, если заряженная частица движется в материальной среде, то она порождает излучение также и при равномерном движении. Это излучение представляет собой коллективный эффект атомов среды. Впервые оно наблюдалось в 1934 г. П.А.Черенковым при изучении свойств люминесценции растворов ураниловых солей [147]. Правильное объяснение обнаруженного нового свечения дал С.И.Вавилов, связав его с излучением комптон-электронов. Теорию явления на основе классической электродинамики создали в 1937 г. И.Е.Тамм и И.М.Франк [148], а в 1940г. В.Л.Гинзбург развил теорию излучения Вавилова-Черенкова в

анизотропных средах и построил теорию эффекта на основе квантовомеханических представлений. Позднее, в 1958 г. П.А.Черенкову, И.Е.Тамму и И.М.Франку за открытие и объяснение эффекта Вавилова-Черенкова (В-Ч) была присуждена Нобелевская премия [149]. И по сей день не ослабевает интерес исследователей к этому явлению, затрагивающему тонкие аспекты электродинамики, объясняются многообразные проявления эффекта и его приложения [139, 149-154].

Обычно макроскопическое описание [144] эффекта ВЧ опирается на представление о «среде», в которой скорость c/n электромагнитной волны может оказаться меньше скорости v заряженной частицы. При этом возникает излучение под углом θ (причем $\cos\theta=c/vn$) к направлению движения частицы, пространственная и временная дисперсия света в веществе учитывается через диэлектрическую проницаемость: $n^2=\varepsilon(\omega,\vec{k})$. По мнению А.А.Боргардта и Д.Я.Карпенко [151], это рассмотрение, основанное на фурье-разложении электромагнитного поля, недостаточно корректно, поскольку фурье-компоненты поля считаются отличными от нуля для любых значений координат и времени, тогда как, согласно принципу релятивистской причинности, поле не может выйти за пределы светового конуса. Это противоречие удалось преодолеть К.Б. Толпыго [139] в рамках представлений о кристалле [87] (см. также пп 1.4.2 раздела I), согласно которым «свет в веществе» представляет собой сложную суперпозицию падающей извне волны и сферических волн, излучаемых поляризуемыми атомами. Падающая волна гасится в соответствии с теоремой гашения Оозена-Эвальда [155]. Внешнее электрическое поле возбуждает колебания дипольных моментов СЕ кристалла, если в его фурье-разложении встречаются соответствующие значения частот и волновых векторов.

Отметим, что эффект Вавилова-Черенкова представляет интерес также и с методической стороны. Так, например, К.Б.Толпыго рассмотрел [72] «по аналогии с эффектом Черенкова» механизм генерации фононов в

кристалле. Использована идеология эффекта В-Ч и в работе В.Г.Барьяхтара, Б.А.Иванова, А.Л.Сукстанского [156]. В последней исследовано фононное торможение доменной границы в магнетике, получено условие излучения фононов (а также фононов и спиновых волн) движущимся частицеобразным линейным объектом – доменной границей в редкоземельном ортоферрите.

2) Ниже рассмотрен процесс генерации электромагнитного излучения системой диполей алмазоподобного полупроводника, колеблющихся под воздействием поля движущейся в нем β -частицы («внешнего» по отношению к кристаллу).

Как и ранее (см. п. 1.4.1 раздела 1), использована квазимолекулярная модель [106] валентного кристалла которая позволила применить для описания внутреннего поля алмазоподобной структуры методику [133, 146], разработанную для молекулярных кристаллов. Согласно модели [128, 129, 133, 141, 146], каждая пара электронов, образующих σ -связь между ближайшими атомами алмазоподобного кристалла, вместе с «четвертушками» остовов его атомов, участвующих в формировании связи, рассматривается как квазимолекула. Состояние связи - квазимолекулы, находящейся в самосогласованном поле других таких же структурных единиц, описывается двухэлектронным уравнением Шредингера. Взаимодействие отдельных СЕ диполь - дипольное, за исключением ближайших соседей каждой из них (в последнем случае оно сильно отличается от взаимодействия точечных диполей, так как расстояние между центрами соседних связей меньше длины самой σ -связи). Фурье-компоненты среднего дипольного момента $\vec{P}_{\sigma}^{\omega,k}$ квазимолекулы нелокально связаны с напряженностью $\vec{E}_{\sigma}^{\omega,k}$ действующего на СЕ поля:

$$\vec{P}_{\sigma}^{\omega,k} = \sum_{\sigma'} \hat{\alpha}^{\sigma\sigma'}(\omega, \vec{k}) \cdot \vec{E}_{\sigma'}^{\omega,k}. \quad (2.1.1)$$

Явный вид тензора $\hat{\alpha}^{\sigma\sigma'}(\omega, \vec{k})$ динамической поляризуемости получен в работе [141] (см. также пп 1.4.1, 1) раздела 1). Методика [133, 146] позволила найти и Фурье-компоненты $\vec{E}_{\sigma}^{\omega,k}$ действующего на (l, σ) -ю СЕ (l – номер кристаллической ячейки, σ – номер СЕ в ячейке) поля:

$$\vec{E}_{\sigma}^{\omega,k} = \sum_{\sigma'} \hat{\varphi}^{\sigma\sigma'}(\omega, \vec{k}) \cdot \vec{P}_{\sigma'}^{\omega,k}. \quad (2.1.2.)$$

Тензор внутреннего поля кристалла $\hat{\varphi}^{\sigma\sigma'}(\omega, \vec{k})$ получен в длинноволновом приближении при учете запаздывания взаимодействия СЕ методом Эвальда в [141] (см. пп 1.4.2, пп.1) раздела 1). Из условия разрешимости системы уравнений (2.1.1) - (2.1.2) следуют законы дисперсии экситонных поляритонов (светоэкситонов) $\Omega_p = \Omega_p(\vec{k})$ в рассматриваемом кристалле. Вблизи частоты ω_{f0} нижайшего дипольного перехода в квазимолекуле кристалла они имеют вид (в безразмерных единицах $\Omega = \omega / \omega_{f0}$):

$$\Omega_{p(\pm)}^2 = \frac{1}{2} \left\{ \Omega_{\parallel}^2(\vec{k}) + \frac{M\vec{k}^2}{\varepsilon_{\infty}} \pm \sqrt{\left[\Omega_{\parallel}^2(\vec{k}) + \frac{Mk^2}{\varepsilon_{\infty}} \right]^2 - 4Mk^2 \frac{\Omega_{\perp}^2(\vec{k})}{\varepsilon_{\infty}}} \right\}. \quad (2.1.3)$$

Законы дисперсии $\Omega_{\parallel}(\vec{k}), \Omega_{\perp(1,2)}(\vec{k})$ соответственно продольных и поперечных экситонов определяются формулами (1.4.24) и (1.4.25), $M = c^2 / a^2 \omega_{f0}^2$, a – постоянная решетки, значения предельных ($k \rightarrow 0$)

экситонных частот $\Omega_{\parallel}(0), \Omega_{\perp}(0)$ и других полезных констант приведены в табл. 1.2 (см. пп. 1.4.2) и 2.1 (см. ниже)

Таблица 2.1

Значения предельных экситонных частот.

	$\Omega_{\parallel}(0)$	$\Omega_{\perp}(0)$	ω_{f0} (a.e)	ω_{f0} (eV)	ω_{f0} (с ⁻¹)	a (м)	M
Алмаз	0,94	0,77	0,97	26,38	$4,02 \cdot 10^{16}$	$1,78 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^3$
Кремний	0,93	0,67	0,49	13,33	$2,03 \cdot 10^{16}$	$2,71 \cdot 10^{-10}$	$3,0 \cdot 10^3$

На рис. 2.1 приведено $\Omega_2 - \Omega_1$ - расщепление возбужденного уровня 1 ($\Omega = \omega / \omega_{f0}$) квазимолекулы, обусловленное учетом ее взаимодействия только с ближайшими к ней соседними СЕ (σ -связями). Причем, согласно формуле (1.4.16) в пп 1.4.2, Ω_2 - синглетный уровень квазимолекулы, а Ω_1 - триплетный, соответственно $\Omega_{\Gamma'_2}$ и $\Omega_{\Gamma_{15}}$ - синглетный и триплетный экситонные уровни кристалла, [141].

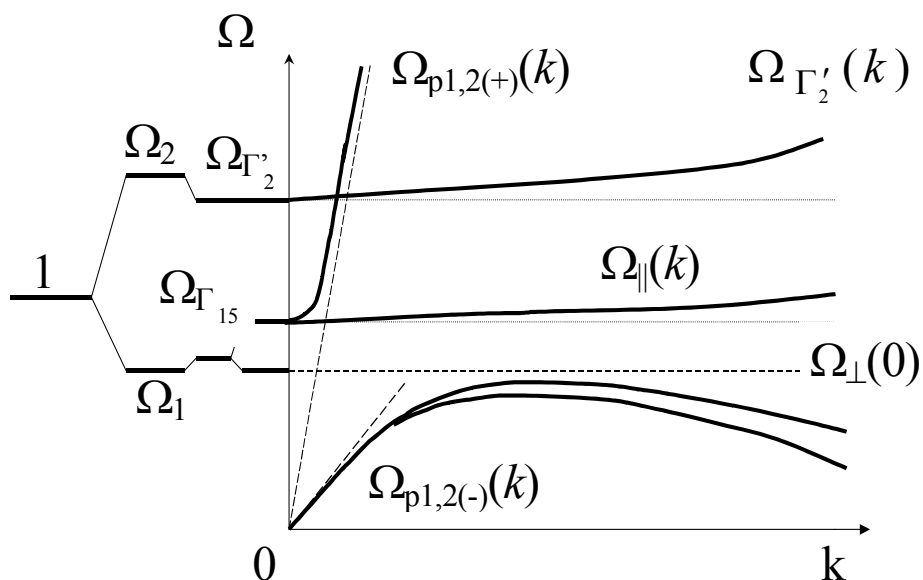


Рис. 2.1. Закон дисперсии экситонных возбуждений в алмазоподобном кристалле.

Дисперсионные кривые свидетельствуют о том, что вблизи экситонного резонанса при условии малого затухания необходимо учитывать экситон-фотонное взаимодействие, причем экситон симметрии Γ_{15} расщепляется на две двукратно вырожденные (при $\vec{k} \rightarrow 0$) ветви $\Omega_{p(+)}, \Omega_{p(-)}$, отвечающие поперечной волне, и одну невырожденную ветвь $\Omega_{\parallel}$, отвечающую продольной волне, в частотном интервале $\Omega < \Omega_{\perp}$ возможно существование добавочной световой волны.

3) Рассмотрим модель равномерно движущейся в кристалле со скоростью v меньшей скорости света в среде $v < c/n$ (n - показатель преломления света в данной среде) быстрой β - частицы. Согласно микроскопической теории распространения света в кристалле [61, 87, 139], излучение В-Ч, сопровождающее эту частицу, появляется в результате высвечивания светоекситонов, порожденных полем β - частицы. При этом закон дисперсии $\omega = \omega(\vec{k})$ «внешнего» поля частицы изображается [139, 149, 153] пучком прямых выходящих из начала координат (см. рис.2.2):

$$\omega = k v \cos \theta , \quad (2.1.4)$$

где θ - угол между скоростью частицы $\vec{v}$ и волновым вектором поля $\vec{k}$.

На рис.2.2 точки 1,2 пересечения прямых $\omega_{l,2} = \vec{k} \cdot \vec{v}_{l,2}$ с поляритонной ветвью $\omega_p(\vec{k})$ отражают двойной резонанс (по частоте и волновому вектору), соответствуют возможности передачи энергии и рождения светоекситона. Совпадение одной из прямых с линейным участком поляритонной кривой – условие черенковского излучения [139, 149, 153].

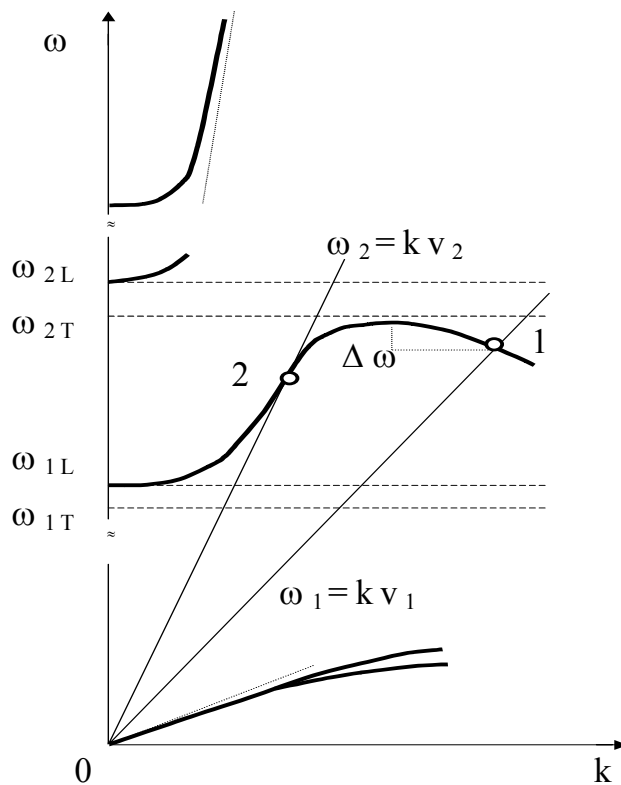


Рис. 2.2. Взаимное расположение дисперсионных кривых экситонных поляритонов и электромагнитного поля, сопровождающего движущуюся в кристалле β - частицу.

Рожденный поляритон либо распадается на различных структурных дефектах с образованием подвижных носителей заряда, либо высвечивается после рассеяния в кристаллической решетке. Причем - с испусканием фонона, если масса экситона положительная, и с поглощением фонона, если масса экситона – отрицательная. В рассматриваемом случае масса поперечного экситона – отрицательная, поэтому рассеяние пойдет с поглощением фононов, причем вероятность излучения пропорциональна $\exp(-\Delta\omega\hbar/kT)$, то есть уменьшается с ростом $\Delta\omega$.

Рассмотрим подробнее равномерное и прямолинейное движение электрона в кристалле. В сопутствующей системе отсчета (отмеченной штрихом “ ’ ”) напряженность генерируемого им поля, согласно [139, 144],

есть
$$\vec{E}'_e = \frac{e\vec{r}'}{(r')^3} = -\frac{4\pi e}{V'} i \sum_{\vec{k}'} \frac{\vec{k}' \exp(i\vec{k}' \cdot \vec{r}')}{(k')^2} = -\frac{ie}{2\pi^2} \int d\vec{k}' \frac{\vec{k}' \exp(i\vec{k}' \cdot \vec{r}')}{(k')^2}. \quad \text{Пусть}$$

скорость $\mathbf{v}$ ($v=\beta c$, c - скорость света) электрона направлена вдоль оси z неподвижной системы координат (нештрихованной), связанной с кристаллом. Применяя преобразование Лоренца к выражению (П-1.25), получим в неподвижной системе координат

$$\vec{E}_e = -\frac{ei}{2\pi^2} \int d\vec{k} \frac{\vec{e}_x k_x + \vec{e}_y k_y + \vec{e}_z k_z \sqrt{1-\beta^2}}{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 (1-\beta^2)} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\vec{v} k_z t). \quad (2.1.5)$$

Поперечная часть $\vec{E}_{e\perp}(\vec{r}, t)$ напряженности поля β - частицы $\vec{E}_e(\vec{r}, t)$ вслед за [144, 139] получена в [154]. В формуле (2.1.5) орт $\vec{e}_z$ оси z направлен вдоль вектора скорости $\vec{v}$, следовательно, $\omega = v k_z$. В общем виде, обозначив $\vec{v}/v \equiv \vec{e}$, $\vec{k}/k \equiv \vec{s}$, $v/c \equiv \beta$, имеем:

$$\vec{E}_e(\vec{r}, t) = -\frac{ie}{2\pi^2} \int d\vec{k} \frac{\vec{s} - \beta^2 (\vec{e} \cdot \vec{s}) \vec{e}}{k [1 - \beta^2 (\vec{e} \cdot \vec{s})^2]} \exp[-i(\vec{k} \cdot \vec{v} t - \vec{k} \cdot \vec{r})],$$

или принимая во внимание, что фурье-образом функции $\exp(-\vec{k} \cdot \vec{v} t)$ является дельта - функция (см. Приложение П-I), получим:

$$\vec{E}_e(\vec{r}, t) = -\frac{ie}{4\pi^3} \int d\omega d\vec{k} \frac{\vec{s} - \beta^2 (\vec{e} \cdot \vec{s}) \vec{e}}{k [1 - \beta^2 (\vec{e} \cdot \vec{s})^2]} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \delta(\omega - \vec{k} \cdot \vec{v}). \quad (2.1.6)$$

Для того, чтобы учесть действие поля β - частицы на колебания дипольных моментов (2.1.1) квазимолекул алмазоподобной структуры, необходимо

локальное (внутреннее) поле (2.1.2) кристалла дополнить «внешним» полем частицы (2.1.6). После выполнения преобразований, аналогичных проделанным в пп 1.4.2, пп.1) раздела 1, получаем систему линейных неоднородных уравнений относительно фурье-компонент среднего дипольного момента $\vec{P}_{\Gamma_{15}}$ ячейки рассматриваемого кристалла:

$$\hat{V} \cdot \left\{ \left[a_{\vec{\sigma}}(\omega, \vec{k}) \right]^{-1} - \left[\Phi_{\vec{\sigma}}(\omega, \vec{k}) \right] \right\} \cdot \hat{V}^{-1} \cdot \vec{P}_{\Gamma_{15}} = a^3 \vec{E}_e(\omega, \vec{k}), \quad (2.1.7)$$

где Γ_{15} - индекс неприводимого представления группы волнового вектора, $\hat{V}$ - унитарная матрица (1.4.20), факторизующая матрицы $\left[a_{\vec{\sigma}}(\omega, \vec{k}) \right]$, $\left[\Phi_{\vec{\sigma}}(\omega, \vec{k}) \right]$ которые определены в пп. 1.4.2 раздела 1, фурье-амплитуда внешнего поля $\vec{E}_e(\omega, \vec{k})$ легко находится из равенства (2.1.6).

2.1.2. Анализ решения системы линейных неоднородных уравнений относительно фурье-компонент среднего дипольного момента ячейки алмазоподобного кристалла.

Решение системы уравнений (2.1.7) в общем случае качественно представлено на рис.2.2, аналитическое же его представление - достаточно трудоемкая работа. Поэтому при поиске решения системы (2.1.7) ограничимся нулевым порядком по $\vec{k}$. В этом случае система уравнений (2.1.7), в соответствии с (1.4.21), принимает вид:

$$\left[3 \left(A_{\infty} + \frac{\Delta_{\parallel}}{\Omega_1^2 - \Omega^2} \right)^{-1} \hat{I} - \left(\frac{8\pi}{3} - a_0 \right) \hat{I} + 8\pi \frac{\vec{s}\vec{s} - \hat{I}\Omega^2 / K^2 M}{1 - \Omega^2 / K^2 M} \right] \cdot \vec{P}_{\Gamma_{15}} =$$

$$= -3a^3 \frac{ie}{2\pi^2} \frac{\vec{s} - \beta^2(\vec{e} \cdot \vec{s})\vec{e}}{K[1 - \beta^2(\vec{e} \cdot \vec{s})^2]} \quad (2.1.8)$$

С помощью проекционных операторов $\hat{\Pi}_{\parallel} = \vec{s}\vec{s}$, $\hat{\Pi}_{\perp} = \hat{I} - \vec{s}\vec{s}$ система (2.1.8) преобразуется к виду типа (1.3.6) с новыми переменными $\vec{P}_{\parallel} = \hat{\Pi}_{\parallel} \cdot \vec{P}_{\Gamma_{15}}$, $\vec{P}_{\perp} = \hat{\Pi}_{\perp} \cdot \vec{P}_{\Gamma_{15}}$. Относительно фурье-образа продольной составляющей $\vec{P}_{\parallel}(\Omega, \vec{K})$ система (2.1.8) имеет решение в виде:

$$\vec{P}_{\parallel}(\Omega, \vec{K}) = -3a^3 \frac{ie}{2\pi^2} \left[3 \left(A_{\infty} + \frac{\Delta_{\parallel}}{\Omega_1^2 - \Omega^2} \right)^{-1} + \left(\frac{16\pi}{3} + a_0 \right) \right]^{-1} \frac{\vec{s}}{K}. \quad (2.1.9)$$

Относительно переменной $\vec{P}_{\perp}(\vec{r}, t)$ с учетом линейности задачи решение (2.1.8) можно записать в следующей форме:

$$\begin{aligned} \vec{P}_{\perp}(\vec{r}, t) &= \\ &= \frac{1}{(2\pi)^4} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int d\vec{r}' \vec{E}_{e\perp}(\vec{r}', t') \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int d\vec{k} G(\omega, \vec{k}) \exp[-i\omega(t-t') + i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')] = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int d\vec{r}' g(t-t', \vec{r} - \vec{r}') \vec{E}_{e\perp}(t', \vec{r}') \equiv g(t, \vec{r}) * \vec{E}_{e\perp}(t, \vec{r}) \end{aligned} \quad (2.1.10)$$

Если символически оператором $\hat{\Phi}$ обозначить преобразование Фурье:

$\hat{\Phi}[\vec{P}_{\perp}(\vec{r}, t)] = \vec{P}_{\perp}(\omega, \vec{k})$, то из теоремы Бореля о свертке [157] (см. также

Приложение II-I) следует, что

$$\hat{\Phi}[\vec{P}_{\perp}(\vec{r}, t)] = \hat{\Phi}[g(t, \vec{r}) * \vec{E}_{e\perp}(t, \vec{r})] = \hat{\Phi}[g(t, \vec{r})] \hat{\Phi}[\vec{E}_{e\perp}(t, \vec{r})] \quad (2.1.11)$$

(«*» - значок свертки). То есть $\vec{P}_{\perp}(\omega, \vec{k}) = G(\omega, \vec{k}) \vec{E}_{e\perp}(\omega, \vec{k})$, где фурье-образы функции Грина и поперечной составляющей поля β -частицы относительно безразмерных переменных $(\Omega, \vec{K})$ соответственно равны:

$$G(\Omega, \vec{K}) = 3a^3 \left[3 \left(A_\infty + \frac{\Delta_{\parallel}}{\Omega_1^2 - \Omega^2} \right)^{-1} - \left(\frac{8\pi}{3} - a_0 \right) - 8\pi \frac{\Omega^2 / K^2 M}{1 - \Omega^2 / K^2 M} \right]^{-1}, \quad (2.1.12)$$

$$\vec{E}_{e\perp}(\Omega, \vec{K}) = \vec{E}_{e\perp}(\vec{K}) \delta[\Omega - \sqrt{M} \beta (\vec{e} \cdot \vec{s}) K], \quad (2.1.13)$$

причем

$$\vec{E}_{e\perp}(\vec{K}) = 4\pi \frac{ie}{a^2} \beta^2 (\vec{e} \cdot \vec{s}) \frac{(\vec{I} - \vec{s}\vec{s}) \cdot \vec{e}}{K[1 - \beta^2 (\vec{e} \cdot \vec{s})^2]}. \quad (2.1.14)$$

При соответствующих значениях частоты ω ($\hbar\omega$ вблизи E_n - собственного значения энергии СЕ) и волнового вектора $\vec{k}$ (см. рис.2.2.) поле, сопровождающее заряженную частицу, возбуждает продольные и поперечные экситоны, генерирует в кристалле экситонные поляритоны – связанные колебания электромагнитного поля и экситонной подсистемы кристалла. Особый интерес представляет уравнение (2.1.10) относительно $\vec{P}_\perp$, поскольку оно учитывает действие поперечной части внешнего поля (2.1.6), порождающей экситонные поляритоны. Именно последние, распространяясь в кристалле и достигая его границы, могут при некоторых условиях (на линейном участке дисперсионной кривой) превращаться в обычный свет - «высвечиваться». Интенсивность излучения возбужденных полем β - частицы СЕ следует из вычисления суммарной работы $\sum_l \vec{E}_{e\perp}(\vec{r}^l, t) \cdot \frac{d\vec{P}_\perp^l}{dt}$, совершаемой в единицу времени над диполями-квазимолекулами (2.1.1) окружающим их электромагнитным полем.

Рождению поляритона (в результате действия внешнего поля) соответствует пересечение (в точках 1 и 2 на рис. 2.2) прямой $\omega = \vec{k} \cdot \vec{v}$ с

поляритонной ветвью $\omega_p(\vec{k})$. Однако, в этом случае выражение в квадратных скобках (2.1.9) при замене $\omega = \vec{k} \cdot \vec{v}$ на собственную частоту экситонного поляритона (2.1.3) обращается в нуль. Поэтому, чтобы получить $\vec{P}_\perp^l(\vec{r}^l, t)$, необходимо, как показано в [139, 153], из выражения в скобках (2.1.12) вычесть аналогичное ему с заменой $\omega = \vec{k} \cdot \vec{v}$ на $\omega(\vec{k})$. Затем из каждой компоненты ряда Фурье вычесть решение однородного уравнения – эта операция позволит добиться обращения полученного решения в нуль при $t=0$.

Более подробно расчет интенсивности $I(t)$ излучения

$$I(t) = \sum_l \vec{E}_{e\perp}(\vec{r}^l, t) \cdot \frac{d\vec{P}_\perp^l(\vec{r}^l, t)}{dt} \quad (2.1.15)$$

выглядит следующим образом. Прежде всего, используя тождество $\hat{I} \equiv \hat{\Phi}^{-1} \hat{\Phi}$ ($\hat{I}$ - единичный оператор) и снова теорему Бореля о свертке (см. в Приложении (П-1.18)), получим:

$$\begin{aligned} I(t) &= \text{Re} \hat{\Phi}^{-1} \hat{\Phi} \sum_l \vec{E}_{e\perp}(\vec{r}^l, t) \cdot \frac{d\vec{P}_\perp^l(\vec{r}^l, t)}{dt} = \\ &= \text{Re} \sum_l \hat{\Phi}^{-1} \left\{ [i\omega G(\omega, \vec{k}) \vec{E}_{e\perp}(\omega, \vec{k})] * \vec{E}_{e\perp}(\omega, \vec{k}) \right\}, \end{aligned}$$

или:

$$I(t) = \text{Re} \frac{1}{(2\pi)^4} \sum_l \left[\int d\omega \int d\vec{k} \exp(-i\omega t + i\vec{k} \cdot \vec{r}) I(\omega, \vec{k}) \right]_{\vec{r}=\vec{r}^l}, \quad (2.1.16)$$

где

$$I(\omega, \vec{k}) = \int d\omega' d\vec{k}' i(\omega - \omega') G(\omega - \omega', \vec{k} - \vec{k}') \vec{E}_{e\perp}(\omega - \omega', \vec{k} - \vec{k}') \vec{E}_{e\perp}(\omega', \vec{k}').$$

Наличие δ -функции позволяет снять интегрирование сначала по ω' , затем и по ω . Таким образом:

$$I(t) = \text{Re} \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_l \left[\int d\vec{k} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\vec{k} \cdot \vec{v}t) \int d\vec{k}' I(\vec{k}, \vec{k}') \right]_{\vec{r} = \vec{r}^l}, \text{ а}$$

$$I(\vec{k}, \vec{k}') = i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{v} G(\vec{k} - \vec{k}') \vec{E}_{e\perp}(\vec{k} - \vec{k}') \vec{E}_{e\perp}(\vec{k}'). \quad (2.1.17)$$

Усредним интенсивность излучения $I(t)$ по времени аналогично (П-1.6):

$$\langle I \rangle = \frac{\Delta t}{2} \int_{-\frac{\Delta t}{2}}^{\frac{\Delta t}{2}} \frac{dt}{\Delta t} \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{v}t] = \frac{1}{\Delta t} \int_{-\frac{\Delta t}{2}}^{\frac{\Delta t}{2}} dt \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{v}t) = \frac{\sin(\vec{k} \cdot \vec{v} \Delta t / 2)}{\vec{k} \cdot \vec{v} \Delta t / 2} \rightarrow 1 \quad (2.1.18)$$

при $\Delta t \rightarrow 0$ (благодаря высокой скорости, частица пребывает в любой своей окрестности в кристалле очень малое время). Если зафиксировать некоторую точку кристаллического пространства, то интенсивность излучения в данной точке (возбужденного в кристалле движущейся частицей), осциллируя со временем, будет достаточно быстро спадать (по мере удаления заряженной частицы).

После усреднения (2.1.18) интенсивность излучения СЕ кристалла принимает вид:

$$\langle I \rangle = \text{Re} \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_l \left[\int d\vec{k} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \int d\vec{k}' I(\vec{k}, \vec{k}') \right]_{\vec{r} = \vec{r}^l}. \quad (2.1.19)$$

Выполнения в выражении (2.1.12) необходимую замену $G(\Omega, \vec{K}) \rightarrow G[\Omega(\vec{K}), \vec{K}] \rightarrow G(\vec{K} - \vec{K}')$ и учитывая, что в безразмерных переменных $(\Omega, \vec{K})$ равенство (2.1.4) принимает вид: $\Omega = \sqrt{M} \beta(\vec{e} \cdot \vec{K})$, получаем:

$$G(\vec{K} - \vec{K}') = 3a^3 f_1^{-1}(K, K', \Theta, \Theta', \varphi, \varphi'), \quad (2.1.20)$$

В рамках выбранной точности вычислений (не превышающей нулевой порядок по K^2) выражение для функции f_I можно записать в виде:

$$f_1(K, K', \Theta, \Theta', \varphi, \varphi') = a_0 - \frac{8\pi}{3} - 8\pi \frac{\beta^2 (K^2 \cos^2 \Theta + K'^2 \cos^2 \Theta' - 2KK' \cos \Theta \cos \Theta')}{K^2 + K'^2 - 2KK'(\vec{s} \cdot \vec{s}') - \beta^2 (K^2 \cos^2 \Theta + K'^2 \cos^2 \Theta' - 2KK' \cos \Theta \cos \Theta')} + \frac{3}{A_\infty} \frac{\Omega_1^2 - M\beta^2 (K^2 \cos^2 \Theta + K'^2 \cos^2 \Theta' - KK' \cos \Theta \cos \Theta')}{\Omega_1^2 - M\beta^2 (K^2 \cos^2 \Theta + K'^2 \cos^2 \Theta' - KK' \cos \Theta \cos \Theta') + \Delta_{||} / A_\infty}, \quad (2.1.21)$$

где $(\vec{s} \cdot \vec{s}') = \cos \Theta \cos \Theta' + \sin \Theta \sin \Theta' (\cos \varphi \cos \varphi' + \sin \varphi \sin \varphi')$.

Соответствующее произведение фурье-образов поперечных составляющих внешнего поля равно:

$$\vec{E}_{e\perp}(\vec{K} - \vec{K}') \cdot \vec{E}_{e\perp}(\vec{K}') = - \left(\frac{4\pi e}{a^2} \right)^2 \beta^4 f_2(K, K', \Theta, \Theta', \varphi, \varphi'), \quad (2.1.22)$$

Здесь

$$f_2(K, K', \Theta, \Theta', \varphi, \varphi') = \cos \Theta' (\cos \Theta - \cos \Theta') \times \frac{\sin^2 \Theta - \cos^2 \Theta' + \cos \Theta \cos \Theta' + \cos \Theta' (\cos \Theta - \cos \Theta') (\vec{s} \cdot \vec{s}')}{(1 - \beta^2 \cos^2 \Theta') [1 - \beta^2 (\cos \Theta - \cos \Theta')] K' \sqrt{K^2 + K'^2 - 2KK'(\vec{s} \cdot \vec{s}')}}, \quad (2.1.23)$$

Заметим, что по аналогии с пп. 1.2.2, от суммирования лучше перейти к

интегрированию $\sum_{I'} \rightarrow \frac{1}{\Delta} \int_{\Delta} d\vec{r} \sum_{I'} \rightarrow \int_{\substack{\text{по} \\ \text{всему} \\ \text{пространству}}} d\vec{r}$. В результате вычислений

формула (2.1.19) для расчета средней интенсивности излучения возбужденных полем β -частицы квазимолекул кристалла принимает вид:

$$\langle I \rangle = \operatorname{Re} \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{a^3} \int d^3r \int I(K, \Theta, \varphi) \exp\left(i\vec{K} \cdot \frac{\vec{r}}{a}\right) K^2 dK \sin \Theta d\Theta d\varphi \quad (2.1.24)$$

*по всему
np – вы*

Где спектральная плотность $I(K, \Theta, \varphi)$ интенсивности излучения равна:

$$I(K, \Theta, \varphi) = -i3a^3 \left(\frac{4\pi e}{a^2} \right)^2 \sqrt{M} \beta^5 \times \int K'^2 dK' d\varphi' d\Theta' \sin \Theta' (K \cos \Theta - K' \cos \Theta') \frac{f_2(K, K', \Theta, \Theta', \varphi, \varphi')}{f_1(K, K', \Theta, \Theta', \varphi, \varphi')} \quad (2.1.25)$$

Полученное в данном подразделе выражение (2.1.25) достаточно громоздко и сложно даже для численного интегрирования. Поэтому разработанную методику применим ниже (см. пп. 4.2.6) для более простого случая - исследования возбуждения поляритонов, локализованных в квазидвумерном кристаллическом слое.

2.1.3. Распад метастабильных светоэкситонов Френкеля – один из источников радиационных дефектов в алмазоподобном полупроводнике.

Известно, что основная доля энергии взаимодействия заряженных частиц с твердым телом расходуется не на упругие смещения атомов кристалла, а на возбуждение его электронной подсистемы. С дальнейшим распадом порожденных полем заряженной частицы экситонных поляритонов может быть связано образование в таком кристалле радиационных дефектов. В ряде работ (см., например, [158-162]) исследовано подпороговое образование радиационных дефектов в диэлектриках и полупроводниках, изучена возможность подпорогового образования дефектов, обусловленных рождением и распадом оптических экситонов в кристалле. Экситонная подсистема кристаллов со структурой алмаза представляет собой метастабильные экситоны Френкеля, время жизни которых

ограничено распадом на $e-h$ пары. В результате распада метастабильных светозкситонов возможно рождение или трансформация радиационного дефекта в алмазоподобном полупроводнике.

Источник экситонных поляритонов - высокоэнергетичный поток заряженных частиц - в кристалле может появиться, в частности, в результате ядерных реакций типа:

$${}^A_ZX \rightarrow {}^A_{Z+1}Y + e^- + \tilde{\nu}_e, \quad \text{или} \quad {}^A_ZX \rightarrow {}^A_{Z-1}Y + e^+ + \nu_e. \quad (2.1.26)$$

Одна из реакций такого вида может протекать в случае, если решетка, например, криоокристалла Ne загрязнена нестабильным изотопом фтора ${}^{20}_9F$ (стабильным является изотоп ${}^{19}_9F$). В этом случае при β -распаде ${}^{20}_9F$ в кристалле неона появится высокоэнергетичный поток электронов. Наличие дефектов замещения атомов углерода C в кристаллах с алмазоподобной структурой атомами изотопа бора ${}^{12}_5B$ или азота ${}^{13}_7N$ также может привести к ядерным реакциям с рождением заряженных частиц:

$${}^{12}_5B \rightarrow {}^{12}_6C + e^- + \tilde{\nu}_e, \quad {}^{13}_7N \rightarrow {}^{13}_6C + e^+ + \nu_e. \quad (2.1.27)$$

Исследование ли полупроводников как детекторов заряженных частиц [163], рассмотрение ли особенностей взаимодействия их с лазерным излучением [164] или облучения потоком электронов [165], применение радиационно стимулированной диффузии в технологии создания планарных микроэлектронных устройств [166] – все это предполагает изучение радиационного дефектообразования, обусловленного созданием и распадом электронных возбуждений в таких

кристаллах. Представленная в работе схема представляет собой лишь первый шаг в исследовании роли подпорогового возбуждения электронной подсистемы кристалла как одного из механизмов генерации радиационного дефекта. Она требует дальнейшей детализации и конкретных численных расчетов.

2.2. Численное моделирование экситонных спектров ориентационно разупорядоченных двухподрешеточных молекулярных кристаллов

2.2.1. Введение. Теоретическое исследование многих свойств примесных, топологически упорядоченных кристаллов связано с вычислением усредненной по конфигурациям примесей резольвенты

$$\langle \hat{R}(E) \rangle = \left\langle \left(\frac{1}{E - \hat{H}} \right) \right\rangle$$

соответствующего квазичастичного гамильтониана $\hat{H}$

системы. Как отмечалось в [167, 168], основная трудность при нахождении

$\langle \hat{R}(E) \rangle$ состоит в корректном выделении подпоследовательности поправочных слагаемых (называемых также кинематическими поправками) при частичном суммировании ряда по взаимодействию для массового оператора $\hat{\Sigma}(E)$ или локаторной функции $\hat{\sigma}(E)$. В [169], разработан основанный на формализме проекционного оператора оригинальный метод вычисления усредненной функции Грина, в котором учет кинематических поправок проводится без привлечения сложной и громоздкой процедуры самосогласования, которая обычно применялась в

более ранних работах. Установленная в [169] наиболее общая аналитическая связь массового оператора с гамильтонианом взаимодействия системы позволяет существенно упростить и автоматизировать вычисление $\langle \hat{R}(E) \rangle$ для всевозможных моделей и в различных приближениях.

В настоящем подразделе метод оператора проектирования применяется для исследования более сложной, чем в [169-171], модели неупорядоченных систем. Рассматриваются примесные, топологически упорядоченные многоподрешеточные кристаллы, квазичастичный гамильтониан которых содержит как диагональный, так и недиагональный беспорядки. При этом их конфигурационная зависимость позволяет выделять и суммировать все соответствующие кинематические слагаемые в локаторной функции без каких-либо аппроксимаций $\hat{H}$, используя диаграммную технику, принципиально сходную с [169]. Указанный метод обобщен для систем с произвольным числом подрешеток и применяется при расчете перенормированных экситонных энергий двухподрешеточных ориентационно-разупорядоченных молекулярных кристаллов с различными углами переориентаций молекул.

Численный расчет концентрационной зависимости экситонного спектра вышеупомянутых кристаллов оказался возможным в рамках разработанной авторами ранее, [172], методики вычисления энергетического спектра многоподрешеточных примесных топологически упорядоченных систем с недиагональным беспорядком, основанной на формализме проекционного оператора, а также, благодаря найденной в [172] (с помощью соответствующей диаграммной техники) локаторной функции и усредненной резольвенты $\langle \hat{R}(E) \rangle^{(1)}$ в одноузельном приближении.

Полученная концентрационная зависимость указанных энергий может быть использована для интерпретации широкого круга оптических

экспериментов и определения переориентационных характеристик рассматриваемых сред [173-175].

2.2.2. Проекционный формализм и диаграммная техника в теории примесных многоподрешеточных кристаллов.

Для широкого класса примесных, топологически упорядоченных многоподрешеточных кристаллов связь соответствующего квазичастичного гамильтониана $\hat{\tilde{H}}$ со случайными величинами $\eta_{\vec{n}\alpha}^{(\nu(\alpha))}$ в узельном представлении имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \hat{\tilde{H}}_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta} &= \sum_{\substack{r(\alpha), r(\beta) \\ \nu(\alpha), \mu(\beta)=1 \\ r(\alpha), r(\beta)}} \eta_{\vec{n}\alpha}^{(\nu(\alpha))} H_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{\nu(\alpha)\mu(\beta)} \eta_{\vec{m}\beta}^{(\mu(\beta))} \equiv \\ &\equiv \sum_{\nu(\alpha), \mu(\beta)=1} [\hat{\eta} \hat{\tilde{H}} \hat{\eta}]_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{\nu(\alpha)\mu(\beta)}, \end{aligned} \quad (2.2.1)$$

$$[\hat{\eta}]_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{\nu(\alpha)\mu(\beta)} = \eta_{\vec{n}\alpha}^{(\nu(\alpha))} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\nu(\alpha)\mu(\alpha)}$$

В формуле (2.2.1) индексы $\vec{n}, \vec{m}$ и α, β определяют соответственно номера элементарных ячеек и подрешеток; $\eta_{\vec{n}\alpha}^{(\nu(\alpha))} = 1$, если в узле $\vec{n}\alpha$ находится атом $\nu(\alpha)$ -го сорта ($\nu(\alpha)=1, 2, \dots, r(\alpha)$), и $\eta_{\vec{n}\alpha}^{(\nu(\alpha))} = 0$ — в любом другом случае; четырехиндексная матрица $\hat{\tilde{H}}$ является трансляционно инвариантной: $H_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{\nu(\alpha)\mu(\beta)} = H_{\vec{n}+\vec{l}\alpha; \vec{m}+\vec{l}\beta}^{\nu(\alpha)\mu(\beta)}$ ($\vec{l}$ - целочисленный вектор решетки). Из определения случайных величин следуют такие соотношения:

$$\begin{aligned} \eta_{\vec{n}\alpha}^{(\nu(\alpha))} \eta_{\vec{n}\alpha}^{(\mu(\alpha))} &= \delta_{\nu(\alpha)\mu(\alpha)} \eta_{\vec{n}\alpha}^{(\nu(\alpha))}, \\ \left[\eta_{\vec{n}\alpha}^{(\nu(\alpha))} \right]^2 &= \eta_{\vec{n}\alpha}^{(\nu(\alpha))}, \quad \sum_{\nu(\alpha)=1}^{r(\alpha)} \eta_{\vec{n}\alpha}^{(\nu(\alpha))} = 1. \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

Разработанный в [169] метод оператора проектирования позволяет наиболее просто осуществлять расчет усредненных функций Грина в любом порядке независимо от используемых модельных представлений. Применим указанный метод для вычисления усредненной резольвенты оператора (2.2.1), используя схему расчета $\langle \hat{R}(E) \rangle$, разработанную в [170,172]. В результате получим:

$$\left\langle \hat{R}_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{(E)} \right\rangle = \frac{1}{E} \sum_{\nu(\alpha), \mu(\beta)}^{r(\alpha), r(\beta)} \left[\hat{\sigma}(E) \{ \hat{I} - \hat{H}(E) \hat{\sigma}(E) \}^{-1} \right]_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{\nu(\alpha)\mu(\beta)} \quad (2.2.3)$$

$$\hat{\sigma}(E) = \hat{P} \hat{\eta} \sum_{l=0}^{\infty} \left[\hat{H}(E) \hat{Q} \hat{\eta} \right]^l \equiv \sum_{l=0}^{\infty} \hat{\sigma}^{(l)}(E), \quad \hat{H}(E) \equiv \frac{\hat{H}}{E}. \quad (2.2.4)$$

Где $\hat{P}$ - оператор конфигурационного усреднения (проекционный оператор), оператор $\hat{Q} = \hat{I} - \hat{P}$ ($\hat{I}$ -тождественный оператор). Величину $\hat{\sigma}(E)$ по аналогии с [167, 168] назовем четырехиндексной локаторной функцией. Поскольку структура $\hat{\sigma}(E)$ совпадает со структурой массового оператора в [169], то ее можно преобразовать к виду, позволяющему непосредственно выделять и суммировать кинематические поправки в различных приближенных вычислениях, используя преимущества рассматриваемого метода. В частности, разработанная в [172] процедура суммирования приводит к следующему виду $\hat{\sigma}(E)$:

$$\begin{aligned} \left[\hat{\sigma}^{(1)}(E) \right]_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{\nu(\alpha)\mu(\beta)} &= \left[\hat{\sigma}_o^{(1)}(E) - \hat{\sigma}_{n1}^{(1)}(E) + \hat{\sigma}_{n2}^{(1)}(E) - \dots \right]_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{\nu(\alpha)\mu(\beta)} = \\ &= \left\{ \frac{\hat{T}(E)}{\hat{I} + \hat{H}_{\vec{n}\alpha\vec{m}\alpha}(E) \hat{T}(E)} \right\}^{\nu(\alpha)\mu(\alpha)} \delta_{\vec{n}\vec{m}} \delta_{\alpha\beta}, \end{aligned} \quad (2.2.5)$$

где $[\hat{T}(E)]^{\nu(\alpha)\mu(\alpha)} = C_{\alpha}^{(\nu(\alpha))} \{1 - [H(E)]_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{\nu(\alpha)\nu(\alpha)}\}^{-1} \delta_{\nu(\alpha)\mu(\alpha)}$, $[\hat{I}]^{\nu(\alpha)\mu(\alpha)} = \delta_{\nu(\alpha)\mu(\alpha)}$.

Из (2.2.5) видно, что в одноузельном приближении локальная функция диагональна по индексам (n, m) , (α, β) . Приведенное аналитическое выражение для $\hat{\sigma}^{(1)}(E)$ будет использовано при расчете перенормированного экситонного спектра ориентационно-разупорядоченных двухподрешеточных молекулярных кристаллов, а также широкий круг оптических процессов.

2.2.3. Экситонный спектр ориентационно-разупорядоченных молекулярных кристаллов.

Хорошо известно (см., например, [167, 168]), что спектр элементарных возбуждений топологически-упорядоченных систем с дефектами определяется полюсами усредненной функции Грина в $\vec{k}$ -представлении $\hat{R}(\vec{k}, E)$. Согласно [167], $\hat{R}(\vec{k}, E)$ связана с усредненной резольвентой в узельном представлении $\langle R_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}(E) \rangle$ следующим образом:

$$R_{\alpha\beta}(\vec{k}, E) = \sum_{\vec{n}} \ell^{-i\vec{k}(\vec{r}_{\vec{n}} - \vec{r}_{\vec{m}})} \langle R_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}(E) \rangle \quad (2.2.6)$$

Использование соотношений (2.2.3) и (2.2.6) позволяет выразить $\hat{R}(\vec{k}, E)$ в виде:

$$R_{\alpha\beta}(\vec{k}, E) = \frac{1}{E} \sum_{\nu(\alpha), \mu(\beta)} \left\{ \hat{\sigma}(\vec{k}, E) [\hat{I} - \hat{H}(\vec{k}) \hat{\sigma}(\vec{k}, E)]^{-1} \right\}_{\alpha\beta}^{\nu(\alpha)\mu(\beta)}, \quad (2.2.7)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}^{\nu(\alpha)\mu(\beta)}(\vec{k}, E) = \sum_{\vec{n}} \ell^{-i\vec{k}(\vec{r}_{\vec{n}} - \vec{r}_{\vec{m}})} \sigma_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{\nu(\alpha)\mu(\beta)}(E). \quad (2.2.8)$$

$$H_{\alpha\beta}^{v(\alpha)\mu(\beta)}(\vec{k}, E) = \sum_{\vec{n}} \ell^{-i\vec{k}(\vec{r}_{\vec{n}} - \vec{r}_{\vec{m}})} H_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{v(\alpha)\mu(\beta)}(E). \quad (2.2.9)$$

Выражение для $H_{\alpha\beta}^{v(\alpha)\mu(\beta)}(\vec{k}, E)$ следует из формул (2.2.2):

$$H_{\alpha\beta}^{v(\alpha)\mu(\beta)}(\vec{k}, E) = \varepsilon_{\alpha}^{(v(\alpha))}(E) \delta_{\alpha\beta} \delta_{v(\alpha)\mu(\beta)} + W_{\alpha\beta}^{v(\alpha)\mu(\beta)}(\vec{k}, E), \quad (2.2.10)$$

где
$$\varepsilon_{\alpha}^{(v(\alpha))}(E) = \frac{1}{E} H_{\vec{n}\alpha\vec{n}\alpha}^{v(\alpha)v(\alpha)},$$

$$W_{\alpha\beta}^{v(\alpha)\mu(\beta)}(\vec{k}, E) = \sum_{\vec{n}} \ell^{-i\vec{k}(\vec{r}_{\vec{n}} - \vec{r}_{\vec{m}})} H_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{v(\alpha)\mu(\beta)}(E) (1 - \delta_{\vec{n}\vec{m}}),$$

а соотношения (2.2.8) и (2.2.5) позволяют записать локаторную функцию в одноузельном приближении в k -представлении:

$$\left[\hat{\mathcal{G}}^{(1)}(\vec{k}, E) \right]_{\alpha\beta}^{v(\alpha)\mu(\beta)} = \frac{C_{\alpha}^{(v(\alpha))} \{1 - [H(E)]_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{v(\alpha)v(\alpha)}\}^{-1}}{1 + C_{\alpha}^{(v(\alpha))} \{1 - [\hat{H}(E)]_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{v(\alpha)v(\alpha)}\}^{-1} \varepsilon_{\alpha}^{(v(\alpha))}(E)}. \quad (2.2.11)$$

Для вычисления перенормированных экситонных энергий ориентационно-разупорядоченных двухподрешеточных молекулярных кристаллов воспользуемся формулами (2.2.7), (2.2.10), (2.2.11). Ориентационно-разупорядоченным молекулярным кристаллом называется такой молекулярный кристалл, в котором центры тяжести всех молекул находятся в узлах регулярной трансляционно-инвариантной кристаллической решетки, однако ориентации части молекул не совпадают с равновесными. Для таких систем величина $\varepsilon_{\alpha}^{(v(\alpha))}$ имеет смысл молекулярной энергии возбуждения, а $W_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{v(\alpha)\mu(\beta)}$ - матрица резонансного межмолекулярного взаимодействия молекул $v(\alpha)$ -го сорта в узле $\vec{n}\alpha$ с

молекулой $\mu(\beta)$ -го сорта в узле $\bar{m}\beta$ [174, 175]. В данном случае $\varepsilon_{\alpha}^{(\nu(\alpha))}$ не зависит от ориентации молекулы (т. е. $\varepsilon_{\alpha}^{(\nu(\alpha))} \equiv \varepsilon_{\alpha}$) и поэтому эффекты разупорядочения определяются только конфигурационной зависимостью недиагональной части экситонного гамильтониана.

Из (2.2.3) видно, что для нахождения перенормированных экситонных энергий необходимо найти нули детерминанта матрицы $\hat{I} - \hat{H}(E)\hat{\sigma}(E)$. Порядок детерминанта, как видно из (2.2.10), определяется числом подрешеток и количеством переориентаций в них. Ниже рассматриваются двухподрешеточный кристалл с двумя типами ориентации в каждой подрешетке.

Для систем с двумя молекулами в элементарной ячейке: $\alpha=1,2$; $\nu(1)=1,2$; $\nu(2)=1,2$; $\mu(1)=1,2$; $\mu(2)=1,2$. Полагая, что в каждой подрешетке разупорядочение происходит независимо друг от друга, для соответствующих концентраций справедливы следующие соотношения:

$$C_1^{(1)} + C_2^{(1)} = 1, \quad C_1^{(2)} + C_2^{(2)} = 1. \quad (2.2.14)$$

Используя локаторную функцию в одноузельном приближении (2.2.8), получим соответствующий детерминант четвертого порядка:

$$\left| \hat{I} - \hat{H}(E)\hat{\sigma}(E) \right| = \begin{vmatrix} 1 - H_{11}^{11}(E)\sigma_1^{(1)}(E) & -H_{11}^{12}(E)\sigma_1^{(2)}(E) & -H_{12}^{11}(E)\sigma_2^{(1)}(E) & -H_{12}^{12}(E)\sigma_2^{(2)}(E) \\ -H_{11}^{21}(E)\sigma_1^{(1)}(E) & 1 - H_{11}^{22}(E)\sigma_1^{(2)}(E) & -H_{12}^{21}(E)\sigma_2^{(1)}(E) & -H_{12}^{22}(E)\sigma_2^{(2)}(E) \\ -H_{21}^{11}(E)\sigma_1^{(1)}(E) & -H_{21}^{12}(E)\sigma_1^{(2)}(E) & 1 - H_{22}^{11}(E)\sigma_2^{(1)}(E) & -H_{22}^{12}(E)\sigma_2^{(2)}(E) \\ -H_{21}^{21}(E)\sigma_1^{(1)}(E) & -H_{21}^{22}(E)\sigma_1^{(2)}(E) & -H_{22}^{21}(E)\sigma_2^{(1)}(E) & 1 - H_{22}^{22}(E)\sigma_2^{(2)}(E) \end{vmatrix}$$

Соответствующее этому детерминанту уравнение, является уравнением четвертого порядка общего вида:

$$E^4 + A1(C_1^{(2)}, C_2^{(2)})E^3 + B1(C_1^{(2)}, C_2^{(2)})E^2 + D1(C_1^{(2)}, C_2^{(2)})E + K1(C_1^{(2)}, C_2^{(2)}) = 0 \quad (2.2.15)$$

Выражения для коэффициентов $A1(C_1^{(2)}, C_2^{(2)})$, $B1(C_1^{(2)}, C_2^{(2)})$, $D1(C_1^{(2)}, C_2^{(2)})$, $K1(C_1^{(2)}, C_2^{(2)})$ приведены в Приложении П-4. Из соотношений (2.2.14) следует, что корни этого уравнения являются функциями $C_1^{(2)}, C_2^{(2)}$, область определения которых представляет собой прямоугольник, ограниченный прямыми: $C_1^{(2)} = 0$, $C_1^{(2)} = 1$, $C_2^{(2)} = 1$, $C_2^{(2)} = 0$.

Легко показать (из формул в Приложении П-4), что уравнение (2.2.15) имеет аналитические решения лишь для четырех крайних точек: $C_1^{(2)} = 0$, $C_2^{(2)} = 0$; $C_1^{(2)} = 1$, $C_2^{(2)} = 0$; $C_1^{(2)} = 0$, $C_2^{(2)} = 1$; $C_1^{(2)} = 1$, $C_2^{(2)} = 1$. В частности, для точки $C_1^{(2)} = 0$, $C_2^{(2)} = 1$ экситонные энергии связаны с параметрами соответствующего квазичастичного гамильтониана следующим образом:

$$E_{1,2} = \frac{\varepsilon_1^{(1)} + W_{11}^{11} + \varepsilon_2^{(2)} + W_{22}^{22}}{2} \pm \frac{\sqrt{(\varepsilon_1^{(1)} + W_{11}^{11} + \varepsilon_2^{(2)} + W_{22}^{22})^2 - 4((\varepsilon_1^{(1)} + W_{11}^{11})(\varepsilon_2^{(2)} + W_{22}^{22}) - W_{12}^{12}W_{21}^{21})}}{2}.$$

Для остальных трех точек аналитические выражения для экситонной энергии имеют сходный вид.

В трехмерном пространстве концентрационная зависимость каждой из двух экситонных энергий описывается соответствующими поверхностями. Вид таких поверхностей определяется параметрами: W_{11}^{11} , W_{11}^{22} , W_{11}^{12} , W_{11}^{21} , W_{22}^{11} , W_{22}^{22} , W_{22}^{12} , W_{22}^{21} , W_{12}^{11} , W_{12}^{22} , W_{12}^{12} , W_{12}^{21} , $\varepsilon_1^{(1)}$, $\varepsilon_1^{(2)}$, $\varepsilon_2^{(2)}$, $\varepsilon_2^{(1)}$. Для наиболее характерных значений этих параметров в работе выполнен численный расчет $E1(C_1^{(2)}, C_2^{(2)})$ и $E2(C_1^{(2)}, C_2^{(2)})$, графически представленный на рис. 2.3 и 2.4.

На рис. 2.3 изображены поверхности соответствующие малым углам переориентаций. Из этого рисунка видно, что формы обеих поверхностей

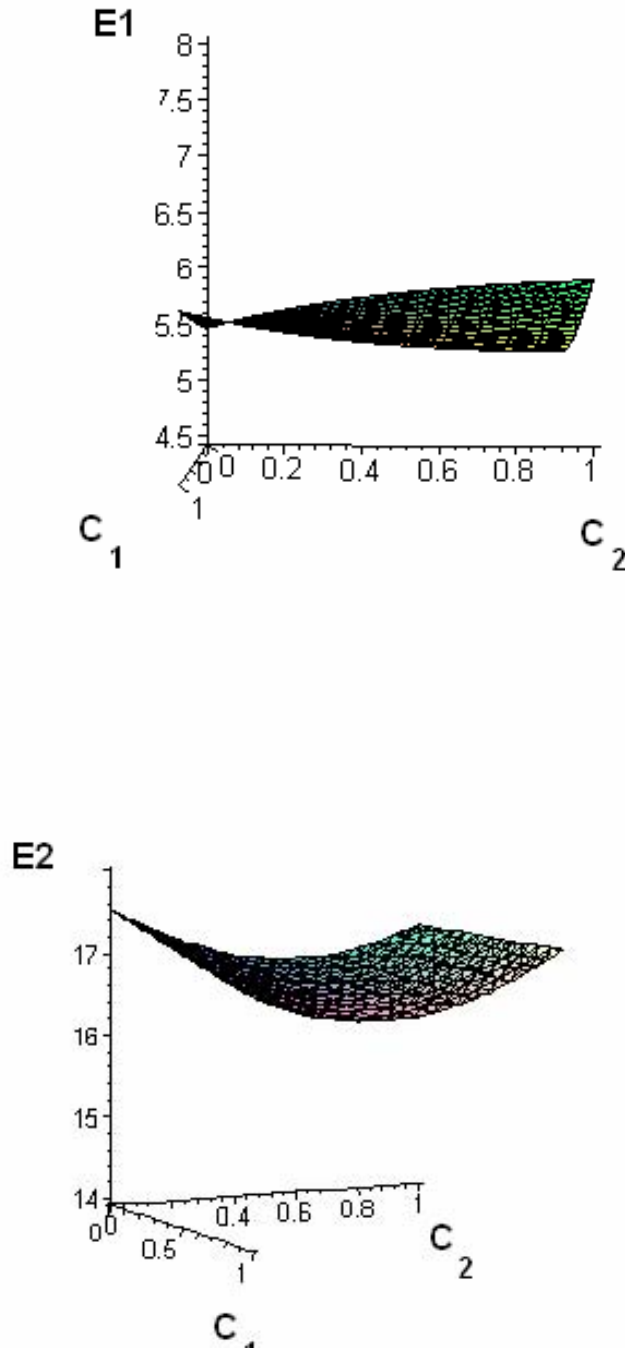


Рис.2.3. Концентрационная зависимость экситонных энергий двухподрешеточного кристалла для малых углов переориентаций.

$$\begin{aligned}
 W_{11}^{22} \sim W_{11}^{11} \sim W_{11}^{12} \sim W_{11}^{21}, \quad W_{22}^{11} \sim W_{22}^{22} \sim W_{22}^{12} \sim W_{22}^{21}, \quad W_{22}^{22} = W_{22}^{11} = 8 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, \\
 W_{11}^{22} = W_{11}^{11} = 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, \quad W_{12}^{22} = W_{21}^{22} = 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, \quad W_{22}^{12} = W_{22}^{21} = 6 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, \\
 W_{12}^{21} = W_{21}^{12} = 0.5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, \quad W_{11}^{21} = W_{11}^{12} = 2.8 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, \quad W_{21}^{11} = W_{12}^{11} = 2.5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, \\
 W_{12}^{12} = W_{21}^{21} = 1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, \quad \varepsilon_1^1 = \varepsilon_1^2 = 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, \quad \varepsilon_2^1 = \varepsilon_2^2 = 9 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}
 \end{aligned}$$

слабо отличаются от плоскости, что указывает на слабую концентрационную зависимость экситонных энергий.

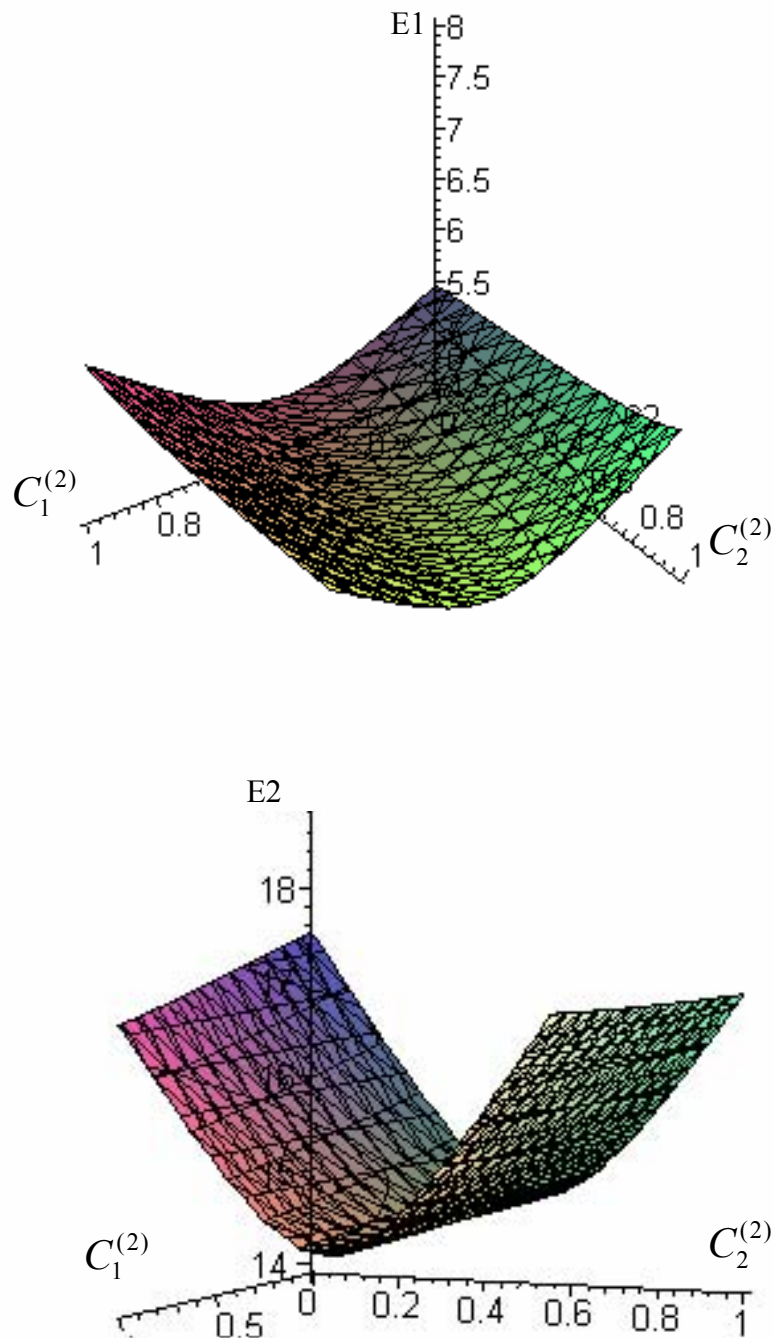


Рис. 2.4. Концентрационная зависимость экситонных энергий двухподрешеточного кристалла для больших углов переориентаций

$$\begin{aligned}
 &W_{11}^{22} \sim W_{11}^{11} \gg W_{11}^{12}, W_{11}^{21}, \quad W_{22}^{11} \sim W_{22}^{22} \gg W_{22}^{12}, W_{22}^{21} \\
 &(W_{22}^{22} = W_{22}^{11} = 8 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, \quad W_{11}^{22} = W_{11}^{11} = 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, \quad W_{12}^{22} = W_{21}^{22} = 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, \\
 &W_{22}^{12} = W_{22}^{21} = 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, \quad W_{12}^{21} = W_{21}^{12} = 0.5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, \quad W_{11}^{21} = W_{11}^{12} = 1.3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, \\
 &W_{21}^{11} = W_{12}^{11} = 2.5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, \quad W_{12}^{12} = W_{21}^{12} = 1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, \\
 &\varepsilon_1^1 = \varepsilon_1^2 = 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, \quad \varepsilon_2^1 = \varepsilon_2^2 = 9 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1})
 \end{aligned}$$

Поверхности изображенные на рис. 2.4 описывают концентрационную зависимость экситонных энергий при больших углах переориентаций. Для данной системы с примесями замещения энергии демонстрируют одномодовый режим поведения.

Как и ожидалось, наблюдается линейный ход при малых концентрациях и появляется нелинейность при концентрациях порядка 40-60%. Вид этих поверхностей указывает на возможность значительных изменений физических характеристик, рассматриваемых систем, связанных с переориентацией молекул. Это обуславливает актуальность учета эффектов разупорядочения при экспериментальных исследованиях комбинационного рассеяния света, инфракрасного поглощения, естественной оптической активности и целого ряда других оптических явлений в рассматриваемых средах.

2.3. Дисперсия экситонных поляритонов в молекулярных кристаллах с дефектами изотопического замещения.

2.3.1. Вводные замечания. В оптике молекулярных кристаллов результаты целого ряда спектроскопических экспериментов допускают адекватную интерпретацию в рамках концепции экситонных поляритонов [3, 4, 30, 53, 91, 132, 133, 176]. Микроскопическое описание соответствующих процессов в этом случае удобно осуществлять на языке поляритонных функций Грина [29], последнее, в свою очередь, предполагает известными энергии указанных квазичастиц. Для всех типов совершенных систем расчет спектров как экситонных, так и

светоэкситонных возбуждений, производится с помощью стандартной процедуры [29]. В тоже время, поскольку реальные кристаллы всегда содержат дефекты (примеси замещения, внедрения, вакансии, дислокации и т.п.), значительный интерес представляет исследование поляритонных возбуждений с учетом указанных несовершенств кристаллической структуры.

Нахождение энергий $E_j(\mathbf{k})$ поперечных светоэкситонных возбуждений ($\mathbf{k}$ - волновой вектор, причем $\mathbf{s}=\mathbf{k}/k$, j – номер поляритонной ветви) осуществляется путем решения соответствующего дисперсионного уравнения, общий вид которого установлен в рамках макроскопической электродинамики (см., например, формулу (4.20) в [29]). Детализация этого уравнения применительно к конкретной кристаллической системе полностью определяется поперечным тензором диэлектрической проницаемости $\hat{\varepsilon}^\perp(\vec{k}, \omega)$ (ω - частота). Следовательно, знание явного вида $\hat{\varepsilon}^\perp(\vec{k}, \omega)$ есть необходимое условие проведения подобных расчетов. Для широкого класса неидеальных топологически упорядоченных молекулярных кристаллов микроскопическая структура тензора $\hat{\varepsilon}^\perp(\vec{k}, \omega)$ найдена в [177]), что дает принципиальную возможность с заданной точностью осуществить расчет $E_j(\mathbf{k})$ и получить исчерпывающую информацию о характере распространения электромагнитных волн в таких средах. Из [177] следует, что дисперсия поляритонных энергий и их концентрационная зависимость обусловлены поведением молекулярных токов $\mathbf{J}_{n\alpha}(\mathbf{k})$, энергий $E_{n\alpha}$, матрицы резонансного межмолекулярного взаимодействия $V_{n\alpha m\beta}$ (n, m - целочисленные векторы решеток; α, β - номера кристаллической подрешетки) во всей конфигурационной области. Расчет произвольных значений $E_j(\mathbf{k})$ возможен лишь с использованием численных методов. Тем не менее при достаточно малых значениях $\mathbf{J}_{n\alpha}(\mathbf{k})$, $E_{n\alpha}$, $V_{n\alpha m\beta}$, либо слабой их конфигурационной зависимости соответствующее

дисперсионное уравнение (как показано ниже) имеет более простой вид и допускает аналитическое решение.

2.3.2. Распространение экситонных поляритонов в смешанных молекулярных кристаллах.

1) К системам с выше указанным характером конфигурационной зависимости величин $J_{n\alpha}(\mathbf{k})$, $E_{n\alpha}$, $V_{n\alpha m\beta}$ относятся, прежде всего, смешанные молекулярные кристаллы – кристаллы с изотопическими примесями замещения. Для подавляющего большинства таких кристаллов $J_{n\alpha}(\mathbf{k})$ и $V_{n\alpha m\beta}$ существенно не меняются в конфигурационной области, причем $V_{n\alpha m\beta}$ часто является настолько малыми (по сравнению с $E_{n\alpha}$), что все основные особенности поляритонных спектров и связанных с ними оптических процессов могут быть выявлены уже в модели ориентированного газа. Очевидно, что специфический характер конфигурационной зависимости $J_{n\alpha}(\mathbf{k})$, $E_{n\alpha}$, $V_{n\alpha m\beta}$ определенным образом структурирует поляритонный спектр, придавая ему черты, присущие только данному типу рассматриваемых кристаллов. Поэтому дисперсионные кривые всех таких сред имеют сходную конфигурацию и, следовательно, для выявления их специфики достаточно исследовать простые по изотопному составу системы. Ниже, как и в [178, 179], рассмотрены бинарные смешанные молекулярные кристаллы с примитивной решеткой, проведен расчет поляритонных энергий, исследованы их дисперсия и концентрационная зависимость. Вычисления выполнены в пренебрежении пространственной дисперсией, в одноуровневой молекулярной модели.

Поперечный тензор диэлектрической проницаемости $\hat{\varepsilon}^{\perp}(\vec{k}, \omega)$ для топологически упорядоченных неидеальных молекулярных систем при неучете пространственной дисперсии имеет, как следует из [177], вид:

$$\hat{\varepsilon}^\perp(\vec{k}, \omega) = \hat{I} - \frac{8\pi}{90} \sum_{\alpha, \beta=1}^{\kappa} \sum_{\nu(\alpha)=1}^{\tau(\alpha)} \sum_{\mu(\beta)=1}^{\tau(\beta)} \bar{P}_\alpha^{\nu(\alpha)} B_{\alpha, \beta}^{\nu(\alpha), \mu(\beta)}(\vec{s}, \omega, \{C_\alpha^{\nu(\alpha)}\}) \bar{P}_\beta^{\mu(\beta)}, \quad (2.3.1)$$

где

$$B_{\alpha, \beta}^{\nu(\alpha), \mu(\beta)}(\vec{s}, \omega, \{C_\alpha^{\nu(\alpha)}\}) = \left[g_\alpha^{\nu(\alpha)}(\omega) E_\alpha^{\nu(\alpha)} \right]^{1/2} \times \\ \times \left\{ \left[\hat{\sigma}^{-1}(\vec{s}, \omega, \{C_\alpha^{\nu(\alpha)}\}) \right] - \hat{u}(\vec{s}, \omega) \right\}_{\alpha, \beta}^{\nu(\alpha), \mu(\beta)} \left[g_\beta^{\mu(\beta)}(\omega) E_\beta^{\mu(\beta)} \right]^{1/2} \quad (2.3.2)$$

Здесь суммирование по повторяющимся индексам не проводится. Операторы $\hat{\sigma}, \hat{u}$ в (2.3.2) задаются выражениями:

$$\hat{\sigma}(\vec{s}, \omega, \{C_\alpha^{\nu(\alpha)}\}) = \sum_n \left\{ \left[\hat{\sigma}(\omega, \{C_\alpha^{\nu(\alpha)}\}) \right]_{n\alpha m\beta}^{\nu(\alpha)\mu(\beta)} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{n\alpha, m\beta}) \right\}_{\vec{k}=0}, \quad (2.3.3)$$

$$\hat{u}(\vec{s}, \omega) = \sum_n \left\{ [\hat{u}(\omega)]_{n\alpha m\beta}^{\nu(\alpha)\mu(\beta)} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{n\alpha, m\beta}) \right\}_{\vec{k}=0}, \quad (2.3.4)$$

причем $\hat{\sigma}\left(\omega, \{C_\alpha^{\nu(\alpha)}\}\right) = \hat{P} \cdot \hat{\eta} \sum_{\rho=0}^{\infty} [\hat{u}(\omega) \cdot \hat{Q} \cdot \hat{\eta}]^\rho$, $\hat{Q} = \hat{I} - \hat{P}$, $\hat{P}$ - оператор

конфигурационного усреднения, $\eta_{n\alpha m\beta}^{\nu(\alpha)\mu(\beta)} = \eta_{n\alpha}^{\nu(\alpha)} \delta_{m\mu} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\nu\mu}$,

$$[\hat{u}(\omega)]_{n\alpha m\beta}^{\nu(\alpha)\mu(\beta)} = \\ = \left[2E_\alpha^{\nu(\alpha)} g_\alpha^{\nu(\alpha)}(\omega) \right]^{1/2} W_{n\alpha m\beta}^{\nu(\alpha)\mu(\beta)} \left[2E_\beta^{\mu(\beta)} g_\beta^{\mu(\beta)}(\omega) \right]^{1/2},$$

$$E_{n\alpha} = \sum_{\nu(\alpha)=1}^{\tau(\alpha)} \eta_{n\alpha}^{\nu(\alpha)} E_{n\alpha}^{\nu(\alpha)}, \quad \bar{P}_{n\alpha} = \sum_{\nu(\alpha)=1}^{\tau(\alpha)} \eta_{n\alpha}^{\nu(\alpha)} \bar{P}_\alpha^{\nu(\alpha)}, \quad \text{где } \bar{P}_\alpha^{\nu(\alpha)}, E_\alpha^{\nu(\alpha)} -$$

соответственно матричный элемент оператора дипольного момента и энергия возбуждения молекулы $\nu(\alpha)$ - сорта α -подрешетки. $C_\alpha^{\nu(\alpha)}$ -

концентрация указанных молекул, $g_\alpha^{\nu(\alpha)}(\omega) = \left\{ (\hbar\omega)^2 - [E_{n\alpha}^{\nu(\alpha)}]^2 \right\}^{-1}$,

$W_{n\alpha m\beta}^{\nu(\alpha)\mu(\beta)}$ - матричный элемент матрицы резонансного межмолекулярного

взаимодействия, соответствующий кулоновскому взаимодействию молекулы $\nu(\alpha)$ - сорта в узле $n\alpha$ с молекулой $\mu(\beta)$ - сорта в узле $m\beta$,

$$V_{n\alpha m\beta} = \sum_{\nu(\alpha)=1}^{\tau(\alpha)} \sum_{\mu(\beta)=1}^{\tau(\beta)} \eta_{n\alpha}^{\nu(\alpha)} W_{n\alpha m\beta}^{\nu(\alpha)\mu(\beta)} \eta_{m\beta}^{\mu(\beta)}. \quad \text{Смысл остальных}$$

обозначений тот же, что и в [177, 178]. Следовательно, соответствующее данному $\hat{\varepsilon}^\perp(\vec{k}, \omega)$ дисперсионное уравнение преобразуется к виду, отражающему специфику рассматриваемых кристаллических сред:

$$(\omega^2 - k^2 c^2)^2 + \omega^2 (\omega^2 - k^2 c^2) B_1(\vec{s}, \omega, \{C_\alpha^{\nu(\alpha)}\}) + \omega^4 B_2(\vec{s}, \omega, \{C_\alpha^{\nu(\alpha)}\}) = 0, \quad (2.3.5)$$

где

$$B_1(\vec{s}, \omega, \{C_\alpha^{\nu(\alpha)}\}) = -2 \sum_{\alpha, \beta=1}^{\kappa} \sum_{\nu(\alpha)=1}^{\tau(\alpha)} \sum_{\mu(\beta)=1}^{\tau(\beta)} \vec{\pi}_\alpha^{\nu(\alpha)}(\vec{s}) \times \vec{\pi}_\beta^{\mu(\beta)}(\vec{s}) B_{\alpha, \beta}^{\nu(\alpha)\mu(\beta)}(\vec{s}, \omega, \{C_\alpha^{\nu(\alpha)}\}), \quad (2.3.6)$$

$$B_2(\vec{s}, \omega, \{C_\alpha^{\nu(\alpha)}\}) = 2 \sum_{\alpha, \beta=1}^{\kappa} \sum_{\nu(\alpha)=1}^{\tau(\alpha)} \sum_{\nu(\alpha)=1}^{\tau(\alpha)} \sum_{\mu(\beta)=1}^{\tau(\beta)} \sum_{\mu(\beta)=1}^{\tau(\beta)} [\vec{\pi}_\alpha^{\nu(\alpha)}(\vec{s}) \times \vec{\pi}_\alpha^{\nu(\alpha)}(\vec{s})][\vec{\pi}_\beta^{\mu(\beta)}(\vec{s}) \times \vec{\pi}_\beta^{\mu(\beta)}(\vec{s})] B_{\alpha, \beta}^{\nu(\alpha)\mu(\beta)}(\vec{s}, \omega, \{C_\alpha^{\nu(\alpha)}\}) B_{\alpha, \beta}^{\nu(\alpha)\mu(\beta)}(\vec{s}, \omega, \{C_\alpha^{\nu(\alpha)}\}), \quad (2.3.7)$$

причем $\vec{\pi}_\alpha^{\nu(\alpha)} = (4\pi/\mathcal{G}_0)^{1/2} (\hat{I} - \vec{s}\vec{s}) \cdot \vec{P}_\alpha^{\nu(\alpha)}$.

2) Формулы (2.3.2)-(2.3.5) позволяют определить частоты $\omega_j(\vec{k}) \equiv E_j(\vec{k})/\hbar$ искомых светозкситонных возбуждений в топологически упорядоченных несовершенных системах с произвольным числом подрешеток κ и молекулярных компонент $\tau(\alpha)$. Из (2.3.2)-(2.3.5) также следует, что для нахождения $\omega_j(\vec{k})$ необходимо знать явный вид матричной функции $\hat{\sigma}\left(\vec{s}, \omega, \left\{C_{\alpha}^{\nu(\alpha)}\right\}\right)$. Ее вычисление возможно лишь в некотором приближении. Выбор приближения определяется спецификой исследуемой системы. В настоящей работе получение $\omega_j(\vec{k})$ осуществляется в простейшем для $\hat{\sigma}\left(\vec{s}, \omega, \left\{C_{\alpha}^{\nu(\alpha)}\right\}\right)$ одноузельном приближении, применяемом, как следует из (2.3.3), при достаточно малых значениях $W_{n\alpha m\beta}^{\nu(\alpha)\mu(\beta)}$. Такой выбор означает, что все характерные особенности поляритонного спектра выявляются уже в модели ориентированного газа, для которой всегда имеет место равенство:

$$\left[\hat{\sigma}\left(\vec{s}, \omega, \left\{C_{\alpha}^{\nu(\alpha)}\right\}\right)\right]_{\alpha,\beta}^{\nu(\alpha),\mu(\beta)} = C_{\alpha}^{\nu(\alpha)} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\nu\mu}. \quad (2.3.4)$$

В этом случае, как показано ниже, дисперсионное уравнение представимо в аналитической форме. Нахождение его решений не требует трудоемких численных вычислений, неизбежных при более сложных аппроксимациях указанной матричной функции. Использование формул (2.3.6)-(2.3.7) и того факта, что в одноузельном приближении имеет место приближенное равенство:

$$\left[\hat{\sigma}\left(\vec{s}, \omega, \left\{C_{\alpha}^{\nu(\alpha)}\right\}\right)\right]_{\alpha,\beta}^{\nu(\alpha),\mu(\beta)} \approx C_{\alpha}^{\nu(\alpha)} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\nu\mu}, \quad (2.3.5)$$

позволяющее записать уравнение для бинарных примесных систем с примитивной решеткой в следующем виде:

$$\frac{c^2 k^2}{\omega^2} = 1 - [\hbar^2 \omega^2 - E_1^2(\vec{s}, C^{(1)}, C^{(2)})]^{-1} [\hbar^2 \omega^2 - E_2^2(\vec{s}, C^{(1)}, C^{(2)})]^{-1} \times \\ \times [\hbar^2 \omega^2 a(\vec{s}, C^{(1)}, C^{(2)}) - b(\vec{s}, C^{(1)}, C^{(2)})] \pm \{ [\hbar^2 \omega^2 a(\vec{s}, C^{(1)}, C^{(2)}) - b(\vec{s}, C^{(1)}, C^{(2)})]^2 - \\ - 4 [\vec{\pi}^{(1)}(\vec{s}) \times \vec{\pi}^{(2)}(\vec{s})]^2 C^{(1)} C^{(2)} E^{(1)} E^{(2)} [\hbar^2 \omega^2 - E_1^2(\vec{s}, C^{(1)}, C^{(2)})] \times \\ \times [\hbar^2 \omega^2 - E_2^2(\vec{s}, C^{(1)}, C^{(2)})] \}^{1/2} \equiv F^\pm(\vec{s}, \omega, C^{(1)} C^{(2)}), \quad (2.3.8)$$

где

$$4E_{1,2}^2(\vec{s}, C^{(1)}, C^{(2)}) = [E^{(1)}]^2 + [E^{(2)}]^2 + 2C^{(1)} E^{(1)} W^{11}(\vec{s}) + 2C^{(2)} E^{(2)} W^{22}(\vec{s}) \pm \\ \pm \{ [E^{(1)}]^2 + [E^{(2)}]^2 + 2C^{(1)} E^{(1)} W^{11}(\vec{s}) + 2C^{(2)} E^{(2)} W^{22}(\vec{s}) \}^2 - 4E^{(1)} E^{(2)} \times \\ \times E^{(1)} E^{(2)} + 2C^{(1)} E^{(2)} W^{11}(\vec{s}) + 2C^{(2)} E^{(1)} W^{22}(\vec{s}) + 4C^{(1)} C^{(2)} \times \\ \times (W^{11} W^{22} - W^{12} W^{21}) \}^{1/2}, \quad (2.3.9)$$

$$a(\vec{s}, C^{(1)}, C^{(2)}) = [\vec{\pi}^{(1)}(\vec{s})]^2 C^{(1)} E^{(1)} + [\vec{\pi}^{(2)}(\vec{s})]^2 C^{(2)} E^{(2)}, \quad (2.3.10)$$

$$b(\vec{s}, C^{(1)}, C^{(2)}) = E^{(1)} E^{(2)} \{ [\vec{\pi}^{(1)}(\vec{s})]^2 C^{(1)} E^{(2)} + [\vec{\pi}^{(2)}(\vec{s})]^2 C^{(2)} E^{(1)} + \\ + 2C^{(1)} C^{(2)} \{ [\vec{\pi}^{(1)}(\vec{s})]^2 W^{11}(\vec{s}) + [\vec{\pi}^{(2)}(\vec{s})]^2 W^{22}(\vec{s}) - \vec{\pi}^{(1)}(\vec{s}) \cdot \vec{\pi}^{(2)}(\vec{s}) \times \\ \times (W^{12} + W^{21}) \} \}. \quad (2.3.11)$$

Индексам 1,2 в левой части равенства (2.3.9) соответствуют знаки соответственно « - » и «+» перед корнем в правой его части. Из (2.3.8) следует, что в модели ориентированного газа экситонные энергии $E_1(\vec{s}, C^{(1)}, C^{(2)}), E_2(\vec{s}, C^{(1)}, C^{(2)})$ равны молекулярным энергиям соответственно $E^{(1)}, E^{(2)}$ (для определенности полагаем, что $E^{(1)} < E^{(2)}$). Естественно, экситонные энергии можно найти, независимо от приведенного рассмотрения, стандартным способом, определяя полюса усредненной экситонной резольвентной функции Грина.

Для большинства молекулярных кристаллов конфигурационная зависимость $V_{n\alpha m\beta}$ очень слаба [176], поэтому, полагая $W^{11}(\vec{s}) = W^{22}(\vec{s}) = W^{12}(\vec{s}) = W^{21}(\vec{s})$ (что соответствует пренебрежению

конфигурационной зависимостью $V_{n\alpha m\beta}$), формулы (2.3.9)-(2.3.11) можно значительно упростить.

На рис.2.5 представлен типичный ход дисперсионных кривых (построенных в относительных единицах) для смешанных бинарных молекулярных кристаллов. Ветвям 2 и 4 соответствует знак «+» в формуле (2.3.8), остальным – знак «-». Указанные кривые построены при $\vec{s} \perp \vec{P}^{(1)}, \vec{P}^{(2)}$ с использованием наиболее характерных для рассматриваемых сред значений $E^{(1)}, E^{(2)}, W^{\nu\mu}(\vec{s}), C^{(1)}, C^{(2)}, \vec{P}^{(1)}, \vec{P}^{(2)}$: $E^{(1)} = 10^4 \text{ см}^{-1}$, $E^{(2)} = 1,08 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$. Полагаем $W^{11}(\vec{s}) = W^{22}(\vec{s}) = W^{12}(\vec{s}) = W^{21}(\vec{s}) = 4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, $C^{(1)} = C^{(2)} = 1/2$, $P^{(1)} = P^{(2)} = 2e \text{ Å}$, угол между векторами $(\vec{P}^{(1)}, \vec{P}^{(2)})$ равен 10° .

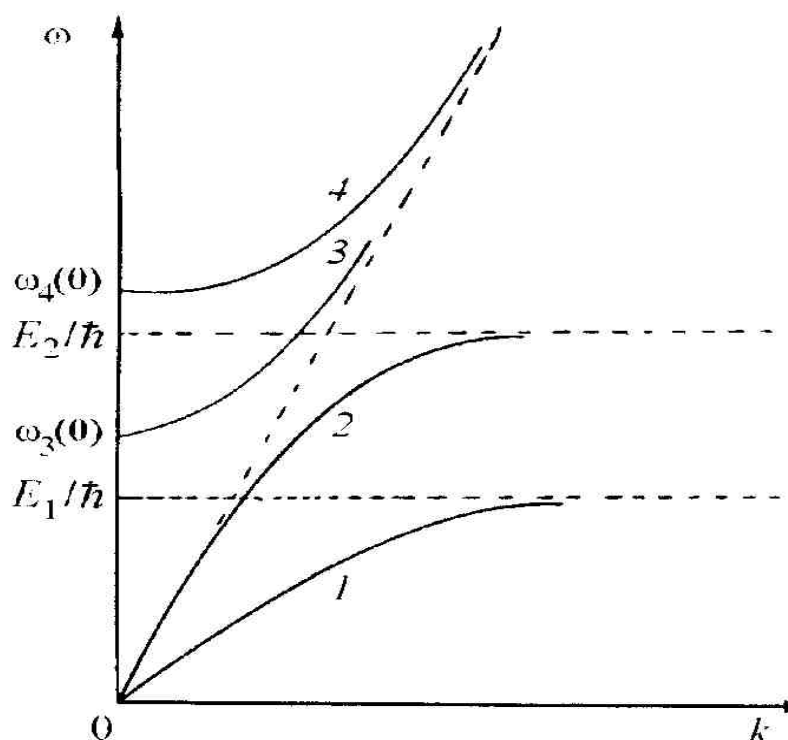


Рис.2.5. Дисперсия экситонных поляритонов в смешанном бинарном молекулярном кристалле

Поляритонные частоты $\omega_3(k=0), \omega_4(k=0)$ для двух верхних («световых») ветвей легко определить из уравнения (2.3.8):

$$2\hbar^2\omega_{3(4)}^2(k=0) = E_1^2(\vec{s}, C^{(1)}, C^{(2)}) + E_2^2(\vec{s}, C^{(1)}, C^{(2)}) + 2a(\vec{s}, C^{(1)}, C^{(2)}) - \mp K(\vec{s}, C^{(1)}, C^{(2)}), \quad (2.3.12)$$

где

$$K^2(\vec{s}, C^{(1)}, C^{(2)}) = \left[E_1^2(\vec{s}, C^{(1)}, C^{(2)}) + E_2^2(\vec{s}, C^{(1)}, C^{(2)}) + 2a(\vec{s}, C^{(1)}, C^{(2)}) \right]^2 - 4E_1^2(\vec{s}, C^{(1)}, C^{(2)})E_2^2(\vec{s}, C^{(1)}, C^{(2)}) - 8b(\vec{s}, C^{(1)}, C^{(2)}).$$

Причем ветви 3 соответствует знак «+», а ветви 4 – «-». Легко показать, что с увеличением концентрации $C^{(2)}$ примесных молекул значения $\omega_3(k=0)$ и $\omega_4(k=0)$, а следовательно, и соответствующие световые ветви, смещаются в сторону больших частот. Величина области «бутылочного горлышка» между кривыми 1 и 2 определяется, как показано в [178, 179], неколлинеарностью дипольных моментов $\vec{P}^{(1)}, \vec{P}^{(2)}$ молекул матрицы и примеси. В ряде оптических процессов (например, в случае инфракрасного поглощения [181] или естественной оптической активности [182]) указанная неколлинеарность в смешанных молекулярных кристаллах мала и ею можно пренебречь при расчете соответствующих характеристик. Что же касается рассматриваемых поляритонных возбуждений, то адекватная интерпретация хода дисперсионных кривых требует учета члена с $\vec{\pi}^{(1)}(\vec{s}) \times \vec{\pi}^{(2)}(\vec{s})$ в (2.3.8). Из уравнения (2.3.8) видно, что указанная область в $\mathbf{k}$ -пространстве имеет порядок $\left\{ \left[\vec{P}^{(1)} \times \vec{P}^{(2)} \right] E / \nu_0 \right\}^{1/2} \left(C^{(1)} C^{(2)} \right)^{1/4} / \hbar c$ (E – величина порядка молекулярных энергий) и достигает наибольшего значения при равных концентрациях молекул обоих сортов.

3) В отличие от бинарных молекулярных кристаллов дисперсионные кривые соответствующие экситонным поляритонам в

тернарных смешанных молекулярных кристаллах, исследованных в работах [179, 180], имеют два «бутылочных горла». Величина последних также определяется неколлинеарностью дипольных моментов молекул матрицы и примесей.

При $\kappa > 1$ и $\tau(\alpha) > 2$ структура поляритонного спектра кристаллических систем значительно усложняется, однако, и в этом случае между определенными дисперсионными кривыми должна существовать область «бутылочного горла», подобная по своей природе рассмотренной выше. Для ориентационно-разупорядоченных сред и молекулярных кристаллов с вакансиями характер конфигурационной зависимости $\vec{P}_{n\alpha} E_{n\alpha}, V_{n\alpha m\beta}$ существенно отличается от рассмотренного случая, и, следовательно, форма дисперсионных кривых должна быть иной.

РАЗДЕЛ 3

РАССЕЯНИЕ СВЕТА НИЗКОРАЗМЕРНЫМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ СТРУКТУРАМИ

3.1. Рассеяние света монокристаллическим слоем

3.1.1. Введение. В настоящее время распространение электромагнитных волн в сверхтонких пленках и слоистых кристаллических средах исследуется достаточно интенсивно (см., например, [183] и приводимые в этой работе ссылки). Интерес к изучению сверхтонких объектов, в частности, 1:2:3-соединений [184, 185], обусловлен, с одной стороны, потребностью твердотельной электроники в нанокристаллических пленках и слоистых структурах с заданными свойствами, а с другой - достижениями технологии, позволяющими выращивать методом эпитаксии из молекулярных пучков такие пленки и периодические структуры с контролируемыми характеристиками. Общая теория оптических волн в анизотропных кристаллах, в том числе составленных из макроскопических слоев, рассмотрена в [186]. Подробно изучено распространение электромагнитных волн в структурах, построенных из чередующихся GaAs- и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -слоев. Электромагнитное поле в каждом слое подобных кристаллов описывается макроскопическими уравнениями Максвелла, на границе поле сшивается стандартной процедурой. При этом, как показано в [187], показатель преломления в пластинке малой толщины такой же, как в объеме кристалла. В данном случае справедлив макроскопический подход, если толщина слоя d больше или сравнима с длиной электромагнитной волны λ , даже еще при $d \ll \lambda$, но все же $d \gg a$, где a - постоянная квазидвумерной кристаллической решетки. Под несколько иным углом

зрения встает проблема описания распространения электромагнитных возбуждений в слоистых средах, если $d \sim a$, как, например, в ВТСП-монокристаллах типа $RBa_2Cu_3O_{1-x}$ [188]. Последние можно рассматривать как систему чередующихся перпендикулярных оси c плоскостей-монослоев: R ($R=Y, Gd, Sm, Tm$ и т.д.), CuO_2 , BaO , CuO_x , BaO , CuO_2 . Толщина каждого такого слоя в $RBa_2Cu_3O_{1-x}$ $d \ll \lambda$, поэтому для описания взаимодействия электромагнитного возбуждения с отдельным кристаллическим слоем в $RBa_2Cu_3O_{1-x}$ необходим микроскопический подход [189, 190]. Однако, при некоторых допущениях (которые будут рассмотрены ниже) эта проблема может быть решена в рамках модернизированного феноменологического подхода. Первым шагом в изучении кристаллов, структурной единицей в которых является не атом (или другая хорошо локализованная структурная группа), а моноатомный слой - является исследование взаимодействия электромагнитной волны с квазидвумерным кристаллическим слоем. Рассмотрим эту задачу подробнее.

3.1.2. Распространение электромагнитного возбуждения в моноатомном кристаллическом слое.

1) Проблеме распространения электромагнитного поля в кристаллическом слое конечной толщины посвящено достаточно много работ (см., например, [186, 187, 191, 192, 8]. Изучены поляризационные особенности отражения и прохождения света через тонкие планарные системы. Получены законы дисперсии, исследованы границы применимости макроскопического подхода. Отдельно изучаются квазидвумерные кристаллические структуры, моноатомные слои, поверхности, требующие использования микроскопического подхода, двумерной версии метода Эвальда [189]. В [193] рассмотрены отклонения, возникающие при описании в рамках микроскопической электродинамики прохождения света через сверхтонкую пластинку. Однако многие особенности

электродинамики сверхтонкого слоя можно исследовать в рамках макроскопического подхода [194]. В данном разделе рассмотрено распространение электромагнитного возбуждения в монослое в рамках обобщенного феноменологического подхода [195]. Хотя, строго говоря, в случае $d \sim a$ макроскопический подход неприменим, тем не менее, оказалось возможным феноменологическое описание взаимодействия электромагнитного поля со сверхтонким слоем без конкретизации микроскопической модели вещества.

2) Рассмотрим модель сверхтонкой пластинки или пленки, находящейся в электромагнитном поле с частотой ω и волновым вектором $\vec{q}$ в плоскости пластинки. Предельным случаем такой системы является слой атомов или молекул, лежащих в одной плоскости. Причем расстояние между соседними атомами (молекулами) много меньше длины электромагнитной волны. Длинноволновое поле ($\lambda \gg a, d$) вне монослоя не зависит от деталей кристаллической структуры и распределения поляризации по толщине пленки. Оно описывается уравнением Даламбера и единственная нетривиальная информация о влиянии монослоя на электромагнитное поле заключается в граничных условиях, связывающих амплитуды поля по обе стороны от слоя. Последнее обстоятельство позволяет использовать континуальное приближение для нахождения наводимой полем поляризации плоского монослоя. Шестивектор $(\mathbf{P}, \mathbf{M})$ удельной объемной поляризации такой системы удобно выбрать в виде δ -функции (т.е. считать пленку бесконечно тонкой):

$$\begin{pmatrix} \vec{P} \\ \vec{M} \end{pmatrix} = \exp(-i\omega t + i\vec{q} \cdot \vec{r}) \delta(z) \begin{bmatrix} \vec{\Pi}(0) \\ \vec{m}(0) \end{bmatrix}, \quad (3.1.1)$$

$z = \vec{r} \cdot \vec{n}$, $\vec{n}$ - нормальный к слою вектор, $\vec{\Pi}(0)$, $\vec{m}(0)$ – поверхностные плотности электрического и магнитного дипольных моментов. Уравнения

Максвелла с источниками на поверхности монослоя запишем в $(\omega, \vec{q}, z)$ -представлении. В этом представлении нормальные к пленке компоненты поля (E_n, H_n) не дифференцируются по координате z , их можно исключить (выразив через планарные компоненты поля E_t, H_t). В результате несложных алгебраических преобразований уравнения поля расщепляются на две линейно независимые системы уравнений, которые описывают s - и p -моды:

$$\left[\frac{d}{dz} + \frac{i\omega}{c} \begin{pmatrix} 0 & 1-b^2 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} H_\beta \\ E_\alpha \end{pmatrix}_s = -\frac{4\pi i}{c} \omega \delta(z) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_\beta \\ \Pi_\alpha + b m_n \end{pmatrix}, \quad (3.1.2)$$

$$\left[\frac{d}{dz} - \frac{i\omega}{c} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1-b^2 & 0 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} H_\alpha \\ E_\beta \end{pmatrix}_p = \frac{4\pi i}{c} \omega \delta(z) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_\alpha - b \Pi_n \\ \Pi_\beta \end{pmatrix}, \quad (3.1.3)$$

$b = ck/\omega$. Для описания электромагнитных возбуждений в пленке использован натуральный базис $(\vec{\alpha}, \vec{\beta}, \vec{n})$, связанный с s - и p -поляризациями волны, $\vec{\beta} = \vec{q}/q$, $\vec{\alpha} = \vec{n} \times \vec{\beta}$. В качестве независимой переменной уравнений поля для s -моды выбрана компонента $E_\alpha = \vec{E} \cdot \vec{\alpha}$, а для p -моды H_α (остальные компоненты выражаются через них). Обратим внимание на то, что нормальные компоненты, равные соответственно:

$$E_n = -b H_\alpha - 4\pi \delta(z) \Pi_n, \quad H_n = b E_\alpha - 4\pi \delta(z) m_n, \quad (3.1.4)$$

содержат δ -образную особенность – «плата» за простоту описания $\mathbf{P}$ и $\mathbf{M}$ в (3.1.1). Трудность, которая возникает при нахождении отклика на поле E_n, H_n можно обойти, рассматривая отклик на поле при $z \rightarrow 0$ (но $z \neq 0$).

По аналогии с плоскопараллельной пластинкой в вакууме $E_n(z \xrightarrow{\neq 0} 0)$ совпадает на границе с нетерпящей разрыва индукцией.

Таким образом, электромагнитное поле представлено в виде суммы двух частей, одна из которых конечна и совпадает с полем вне слоя, а вторая сингулярная. Последняя – аналог разности поля внутри слоя и вне его, причем сингулярными являются лишь нормальные к слою компоненты E_n, H_n , поскольку тангенциальные компоненты внутри и вне слоя совпадают. В действительности внутри кристаллов конечной толщины поле не сингулярно. Однако процедура его усреднения, согласно [190], не проста, тем более, что вопрос об усреднении поля внутри моноатомного слоя лишен смысла. Поэтому разумно избегать использования понятия среднего поля внутри сверхтонкого (квазидвумерного) кристалла, а иметь дело лишь с регулярным (конечным) полем.

Для нахождения граничных условий запишем уравнения (3.1.2), (3.1.3) поля в редуцированном, согласно [198], виде:

$$\left(\frac{d}{dz} - i\hat{\Lambda}\sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} - q^2}\right) \begin{bmatrix} \vec{H}_t(\omega, \vec{q}, z) \\ \vec{E}_t(\omega, \vec{q}, z) \end{bmatrix} = \frac{4\pi i \omega}{c} \hat{g} \delta(z) \begin{pmatrix} \vec{m}_t + \frac{c}{\omega} \vec{q} \times \vec{\Pi}_n \\ \vec{\Pi}_t - \frac{c}{\omega} \vec{q} \times \vec{m}_n \end{pmatrix}. \quad (3.1.5)$$

Явный вид матриц $\hat{\Lambda}, \hat{g}$ определяется формулой:

$$\hat{\Lambda} = -\hat{g}\hat{r} = - \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \gamma & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \gamma^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma^{-1} \end{pmatrix}, \quad (3.1.6)$$

где $\gamma = \sqrt{1 - (cq/\omega)^2}$. Очевидно, что $\hat{\Lambda}^2 = \hat{g}^2 = \hat{I}$, причем $\hat{\Lambda}, \hat{g}$ связаны со следующим порядком расположения компонент $\vec{H}_t = (H_\beta, H_\alpha), \vec{E}_t = (E_\beta, E_\alpha)$.

Из формы уравнений (3.1.2) и (3.1.3) следует, что характер зависимости полей от z имеет вид кусочной функции, поэтому решение как этих уравнений, так и (3.1.5), запишем в символическом виде, используя ступенчатую функцию $\theta(z)$:

$$\begin{bmatrix} \vec{H}_t(\omega, \vec{q}, z) \\ \vec{E}_t(\omega, \vec{q}, z) \end{bmatrix} = \exp\left(i\sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} - q^2} \hat{\Lambda} z\right) \left\{ \theta(-z) \begin{bmatrix} \vec{H}_t(\omega, \vec{q}) \\ \vec{E}_t(\omega, \vec{q}) \end{bmatrix}_l + \theta(z) \begin{bmatrix} \vec{H}_t(\omega, \vec{q}) \\ \vec{E}_t(\omega, \vec{q}) \end{bmatrix}_r \right\} \quad (3.1.7)$$

Индексы “l”, “r” означают соответственно левое и правое по отношению к монослою полупространства. Подстановка (3.1.7) в (3.1.5) приводит к граничным условиям:

$$-\begin{pmatrix} \vec{H}_t \\ \vec{E}_t \end{pmatrix}_l + \begin{pmatrix} \vec{H}_t \\ \vec{E}_t \end{pmatrix}_r = \frac{4\pi i \omega}{c} \hat{g} \cdot \begin{pmatrix} \vec{m}_t + \frac{c}{\omega} \vec{q} \times \vec{\Pi}_n \\ \vec{\Pi}_t - \frac{c}{\omega} \vec{q} \times \vec{m}_n \end{pmatrix}. \quad (3.1.8)$$

Заметим, что s -моды генерируются поляризациями Π_α, m_n, m_β , а p -моды генерируются $m_\alpha, \Pi_n, \Pi_\beta$. Из граничных условий видно, что β -компоненты поляризации порождают нечетные моды, а компоненты α и n – четные. Так, например, поляризация m_β порождает нечетную s -моду, а поляризация Π_β - нечетную p -моду.

3) Рассмотрим два случая: $b^2 < 1$ - соответствует излучению радиационных мод, а случай $b^2 > 1$ - генерации локализованных мод. В

первом случае поле представляет собой две бегущие по обе стороны от монослоя плоские волны с общей частотой ω и проекцией волнового вектора q . Обратим внимание на то обстоятельство, что в s -моде связанные с E_α компоненты напряженности магнитного поля H_β, H_n по-разному преобразуются при отражении от плоскости монослоя: H_n имеет ту же четность, что и E_α , а H_β - противоположную. Аналогичное заключение можно сделать и относительно генерации p -мод. Подобное поведение поля имеет простое объяснение: потоки энергии поля вдоль монослоя, как справа от него, так и слева – одинаковы, а потоки, направленные перпендикулярно монослою, имеют противоположные знаки [201].

Из анализа граничных условий следует, что каждая компонента электрической и магнитной поляризации $(\Pi_\alpha, m_n, m_\beta, m_\alpha, \Pi_n, \Pi_\beta)$ порождает поле, которое имеет ту же компоненту, что и соответствующая поляризация:

$$\begin{aligned} (E_\alpha, H_n, H_\beta)_{s,l} &= (E_\alpha, H_n, H_\beta)_{s,r} = \frac{2\pi i \omega}{c} \left(\frac{1}{\sqrt{1-b^2}} \Pi_\alpha, \frac{b^2}{\sqrt{1-b^2}} m_n, \sqrt{1-b^2} m_\beta \right), \\ (H_\alpha, E_n, E_\beta)_{p,l} &= (H_\alpha, E_n, E_\beta)_{p,r} = \frac{2\pi i \omega}{c} \left(\frac{1}{\sqrt{1-b^2}} m_\alpha, \frac{b^2}{\sqrt{1-b^2}} \Pi_n, \sqrt{1-b^2} \Pi_\beta \right). \end{aligned} \quad (3.1.9)$$

В случае $b^2 > 1$ [199, 203], когда генерируются локализованные моды, поле описывается неоднородными волнами, экспоненциально убывающими от границы слоя, амплитуды поля при этом имеют вид:

$$\begin{aligned}
(E_\alpha, H_n, H_\beta)_{s,l} &= (E_\alpha, H_n, H_\beta)_{s,r} = \frac{2\pi\omega}{c} \left(\frac{1}{\sqrt{b^2-1}} \Pi_\alpha, \frac{b^2}{\sqrt{b^2-1}} m_n, -\sqrt{b^2-1} m_\beta \right), \\
(H_\alpha, E_n, E_\beta)_{p,l} &= (H_\alpha, E_n, E_\beta)_{p,r} = \frac{2\pi\omega}{c} \left(\frac{1}{\sqrt{b^2-1}} m_\alpha, \frac{b^2}{\sqrt{b^2-1}} \Pi_n, -\sqrt{b^2-1} \Pi_\beta \right).
\end{aligned}
\tag{3.1.10}$$

4) Система уравнений (3.1.2), (3.1.3) и граничных условий (3.1.8) незамкнута, поскольку она учитывает лишь связь электромагнитного поля с источниками. Обратное влияние полей на источники требует использования уравнений движения частиц, составляющих монослой, во внешних полях. При учете последнего приходим [201] к самосогласованному описанию системы «монослой + электромагнитное поле».

При феноменологическом описании откликом механической системы на электромагнитное поле являются тензоры поляризуемости $\hat{\chi}^H, \hat{\chi}^E$, которые связывают в материальных соотношениях удельные поляризации $\vec{P}, \vec{m}$ с полями $\vec{E}, \vec{H}$. Величины $\hat{\chi}^H, \hat{\chi}^E$ определяются атомными (молекулярными) поляризуемостями аналогично теории Лорентц-Лоренца. Объекты, подобные ВТСП или гетероструктурным полупроводникам, содержат монослой с комбинированными свойствами: в плоскости монослоя носители заряда можно считать свободными (как в металле), а в перпендикулярном направлении – связанными (как в диэлектрике). Строго говоря, в этих случаях теория Лорентц-Лоренца в полном объеме не применима, но для круга вопросов, рассматриваемых в настоящем разделе ее можно использовать для грубых оценок.

Таким образом, для получения замкнутой системы уравнения (3.1.2), (3.1.3), (3.1.8) необходимо дополнить несущими информацией об обратном воздействии поля на монослой материальными соотношениями. Из-за различия полей по обе стороны от слоя существует неопределенность выбора возмущающего поля, необходимого как для записи материальных

соотношений, так и для нахождения функций отклика. Постулируем, что возмущающее поле представляет собой полусумму полей слева и справа от слоя. Разумность данного постулата заключается в том, что для произвольных z полусумма описывает симметричное, а полуразность – антисимметричное распределение поля, значение которого равно нулю при $z=0$. Из приведенного рассуждения следует, что

$$\vec{m} = \frac{1}{2} \hat{\chi}^H (\vec{H}_l + \vec{H}_r), \quad \vec{\Pi} = \frac{1}{2} \hat{\chi}^E (\vec{E}_l + \vec{E}_r) \quad (3.1.11)$$

где $\hat{\chi}^H, \hat{\chi}^E$ – тензорные функции отклика, имеющие размерность длины. Для оптически изотропных в собственной плоскости монослоев тензорная структура поляризуемости такова:

$$\chi_{ij}^{H,E} = (\delta_{ij} - n_i n_j) \chi_t^{H,E} + n_i n_j \chi_n^{H,E}. \quad (3.1.12)$$

Сделаем ряд замечаний относительно порядка величины и размерности поляризуемости, ее физического смысла.

Из определения векторов $\vec{\Pi}, \vec{m}, \vec{E}, \vec{H}$ следует, что $\hat{\chi}^H, \hat{\chi}^E$ имеют размерность длины. Выясним ее масштаб. Если кристалл построен из монослоев, среднее расстояние между которыми d – постоянная решетки, то эффективный дипольный момент единицы поверхности слоя равен произведению удельной поляризации $\vec{P} = \frac{\hat{\epsilon} - \hat{I}}{4\pi} \vec{E}$ а постоянную решетки d .

Следовательно, вдали от резонанса (при $\frac{\hat{\epsilon} - \hat{I}}{4\pi}, \frac{\hat{\mu} - \hat{I}}{4\pi} \sim \hat{I}$) величины

$\chi_{ij}^E, \chi_{ij}^H \sim d$, то есть, малы по сравнению с длиной волны $\omega d / c \ll 1$.

Чтобы лучше уяснить физический смысл поляризуемости, обратимся к аналогии между монослоем и тонкой пластинкой, толщина которой много меньше длины волны. Планарные компоненты поля E_t, H_t на границе вакуум-пластинка не терпят разрыва, однако, внутри пластинки их поведение отличается друг от друга. При описании нормальной моды с заданной четностью одна из планарных компонент, например E_t , не меняет свой знак, в то время как другая, H_t , меняет знак на противоположный. Поэтому можно считать, что напряженность электрического поля E_t в пластинке равна значению напряженности вне ее, а напряженность магнитного поля H_t в пластинке равна нулю. Поскольку поле вне монослоя представляет собой комбинацию полей с заданной четностью, то поляризуемости $\chi_{\alpha\alpha}^E, \chi_{\beta\beta}^E$ связывают Π_α, Π_β и $E_\alpha^+, E_\beta^+ \equiv \frac{1}{2}(E_{\alpha,\beta}^l + E_{\alpha,\beta}^r)$, согласно (3.1.11). При аппроксимации монослоя тонкой изотропной пленкой имеем: $\chi_{\alpha\alpha}^E = \chi_{\beta\beta}^E = d \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}$. Иначе обстоит дело с нормальными компонентами поля. В случае пластинки не испытывает скачка нормальная компонента индукции D_n . В вакууме E_n совпадает с D_n . Поэтому соотношение $\Pi_n = \chi_{nn}^E E_n$ для монослоя следует рассматривать как аналог связи между поляризацией и индукцией $P_n = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi\varepsilon} D_n$. Аппроксимируя монослой тонкой пластинкой, из связи нормальных компонент Π_n, E_n^+ получим: $\chi_{nn}^E = d \frac{\varepsilon - 1}{4\pi\varepsilon}$.

Резюмируя данный подраздел, отметим, что соотношения (3.1.8) и (3.1.11) являются основополагающими в феноменологической электродинамике сверхтонких (квазидвумерных) пленок.

5) Предлагаемый подход по духу близок развитому в [194], тем не менее существует важное отличие. В упомянутой работе изучается модель ультратонкого слоя в пределе $d \rightarrow 0$, а в качестве функции отклика использована изотропная поляризуемость $\alpha(\omega)$, такая же, как в объемном образце. По мере уменьшения толщины пленки эта модель становится неадекватной и требуется выход за ее рамки, что и предпринимается в данной работе.

Представляет интерес установить связь между функциями отклика χ_t, χ_n , введенными в предыдущем разделе, и функцией $\alpha(\omega)$ из [194]. Ввиду малости толщины свертонкого слоя поле в нем вдоль оси z можно считать однородным. В этом случае дипольный момент единицы слоя равен:

$$\vec{P} = d \cdot \alpha(\omega) \vec{E}_{in}, \quad (3.1.13)$$

где $\vec{E}_{in}$ - поле внутри слоя. Поскольку тангенциальные компоненты этого поля и регулярного поля $\vec{E}_{reg}$ совпадают, а нормальные отличаются в ε раз (нормальная компонента поля вне слоя совпадает с индукцией D_n), то соотношение (3.1.13), выраженное через регулярную (конечную) часть поля принимает вид:

$$\vec{P} = \hat{\chi} \cdot \vec{E}_{reg} = d \left\{ \left(\hat{I} - \vec{n}\vec{n} \right) \alpha(\omega) + \vec{n}\vec{n} \alpha(\omega) [1 + 4\pi\alpha(\omega)]^{-1} \right\} \vec{E}_{reg}. \quad (3.1.14)$$

Из (3.1.14) следует, что в модели [194] (она адекватна лишь при $d \gg a$) функция отклика пропорциональна толщине слоя. Для диэлектриков в этом слое справедлива теория Лоренца, согласно которой

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_{in} + (4\pi/3d)\vec{\Pi} = \vec{E}_{reg} + (4\pi/3d)(\hat{I} - 3\vec{n}\vec{n})\vec{\Pi}. \quad (3.1.15)$$

Теория Лоренца позволяет установить связь между слоевыми и атомными функциями отклика. Полагая, что объем ячейки равен a^3 , найдем:

$$\hat{\chi}(\omega) = d \left[(\hat{I} - \vec{n}\vec{n}) \frac{\chi(\omega)/a^3}{1 - (4\pi/3a^3)\chi(\omega)} + \vec{n}\vec{n} \frac{\chi(\omega)/a^3}{1 + (8\pi/3a^3)\chi(\omega)} \right]. \quad (3.1.16)$$

В однорезонансном приближении атомная поляризуемость имеет вид:

$$\chi(\omega) = \chi_{\infty} \left(-\omega^2 + \omega_0^2 - i\omega\Gamma \right) \left(-\omega^2 + \omega_R^2 - i\omega\Gamma \right)^{-1} \quad (3.1.17)$$

(Γ - константа затухания), где ω_R и ω_0 - частоты, характеризующие полюс и нуль поляризуемости. Из совместного рассмотрения соотношений (3.1.16) и (3.1.17) следует вывод о перенормировке высокочастотной поляризуемости χ_{∞} . Атомная резонансная частота при этом расщепляется на две (ω_R^t и ω_R^n):

$$\omega_R^{t(n)} = \omega_R \sqrt{\left[1 - (4\pi/3a^3)\chi_{\infty} \left(\omega_0^2 / \omega_R^2 \right) \sigma_{t(n)} \right] \cdot \left[1 - (4\pi/3a^3)\chi_{\infty} \sigma_{t(n)} \right]^{-1}}, \quad (3.1.18)$$

где $\sigma_t = 1, \sigma_n = -2$. Частота тангенциальных колебаний ω_R^t понижается по сравнению с атомной частотой ω_R , а частота нормальных ω_R^n - повышается. Приведенные частоты представляют собой аналог частот механических экситонов в электродинамике трехмерных кристаллов [4].

Для описания моноатомного слоя требуется выход за рамки представленной модели, поскольку здесь уже теряется смысл понятия его толщины. Схематически действующее поле, созданное двумерной кристаллической решеткой, согласно пп 1.2.2 раздела I (см. также [155]), определяется выражением:

$$E_{\alpha} = \sum_{l \neq 0} \sum_{\beta} \left(\nabla_{\alpha} \nabla_{\beta} + \frac{\omega^2}{c^2} \delta_{\alpha\beta} \right) P_{\beta} \frac{\exp \left[(i\omega/c) |\vec{r} - \vec{r}^l| \right]}{|\vec{r} - \vec{r}^l|} \exp \left(-i\omega t + \vec{q} \cdot \vec{r}^l \right). \quad (3.1.19)$$

Далее, выполняя процедуру аналогичную пп 1.2.2, переходим от суммы к интегралу

$$\sum_{l \neq 0} \rightarrow \left(1/a^2 \right) \int_{r_0}^{\infty} d^2 r_i \quad (3.1.20)$$

Наличие нижнего предела интегрирования r_0 равносильно исключению из суммы узла с $l = 0$. Предполагается, что радиус обрезания r_0 пропорционален постоянной решетки a и по порядку величины сравним с ней. Связь между ними удобно выбрать в виде $r_0 = 3a/4(1+A)$. Введенный феноменологический параметр A характеризует степень отклонения от теории Лоренца. Непосредственный расчет локального поля из (3.1.19), (3.1.20) показывает, что

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_{reg} + (4\pi/3a)(1+A)(\hat{I} - 3\hat{n}\hat{n})\vec{P}. \quad (3.1.21)$$

Таким образом, тензор поляризуемости имеет прежнюю структуру, однако множитель d в формуле (3.1.16), определяющий тензор $\hat{\chi}$, нужно

заменить на $a/(1+A)$. Величину $a/(1+A)$ можно считать эффективной толщиной монослоя. Причем элементарной ячейкой здесь является не куб, а квадратная призма со стороной a , высота которой в $(1+A)$ раз меньше стороны квадрата. Резонансные частоты монослоя отличаются от резонансных частот толстой пластинки. Если $A>0$, то частоты тангенциальных колебаний еще больше понижаются по сравнению с атомными, а нормальных – повышаются. Значение параметра A может быть найдено по методике [189], представляющей собой двумерную версию метода Эвальда.

3.1.3. Дисперсия экситонных поляритонов, локализованных в монослое криокристалла.

В качестве примера вышеизложенной теории рассмотрим тонкий криокристаллический слой (в криокристаллах радиус R электронного возбуждения имеет порядок постоянной решетки). Наиболее последовательный и вместе с тем простой путь изучения таких кристаллов основан на концепции действующего поля, согласно которой каждый атом, находясь в переменном внешнем по отношению к нему поле остальных атомов кристалла, поляризуется - и сам излучает поле (см. раздел I, п. 1.2 настоящей работы). Поле, действующее на атом слоя, состоящего из N монослоев, включает поле, создаваемое атомами этого же слоя, и поля соседних монослоев. Расчеты [199 - 201], выполненные на основе метода Эвальда с использованием [189], показали, что микрополя от соседних монослоев экспоненциально убывают с увеличением расстояния между ними. Если толщина слоя d значительно превышает постоянную решетки a (то есть $N \gg 1$), то можно пренебречь искажением периферийных монослоев и получить следующую компактную формулу для действующего поля $\vec{E}^{\omega, \vec{q}}$:

$$E_i^{\omega, \vec{q}} = \left[-\frac{2\pi N}{a^2} \frac{q_i q_j - n_i n_j \left(q^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \right) - \delta_{ij} \frac{\omega^2}{c^2}}{\sqrt{q^2 - \frac{\omega^2}{c^2}}} + \frac{4\pi}{3a^3} (\delta_{ij} - 3n_i n_j) \right] \cdot P_j + \dots \equiv$$

$$\equiv S_{ij}(\omega, \vec{q}) P_j \quad (3.1.22)$$

Здесь $\vec{q}$ - волновой вектор световой волны в плоскости слоя, $\vec{n}$ - орт нормали к пленке. Многоточием обозначены члены $\sim q^2$, обусловленные короткодействующим взаимодействием. Первое слагаемое в [...] (3.1.22) можно трактовать как макроскопическое поле, а второе – как внутреннее, являющееся аналогом поля Лоренца. В том, что предложенная трактовка является правильной, можно убедиться путем использования макроскопической электродинамики. Для этого нужно найти поле, созданное бесконечно тонким слоем, имеющим плотность дипольного момента PN/a^2 . Оказывается, что рассчитанное в последнем случае поле совпадает с первым слагаемым в (3.1.22), оно описывается неоднородными волнами с волновым вектором $q > \omega/c$ [201]. Второй член в формуле (3.1.22) не может быть установлен без обращения к микроскопическим расчетам. Заметим, что это слагаемое также велико по сравнению с первым, как $qd \ll 1$. Это означает, что влияние макрополя на формирование поляритона в тонком слое существенно лишь в окрестности резонанса. Второе слагаемое в (3.1.22) перенормирует резонансные вквизатомные частоты таким образом, что частоты колебаний дипольного момента атома в плоскости слоя понижаются, а частоты колебаний вдоль нормали – повышаются. Выше частоты изолированного резонанса ω_R лежит частота прозрачности ω_0 (причем $\omega_0 = \omega_R \sqrt{\chi_0 / \chi_\infty}$), при которой поляризуемость кристалла $\hat{\chi}$ обращается в нуль. ω_0 является важным

параметром распространяющегося в сверхтонком кристаллическом слое поляритона.

Законы дисперсии экситонных поляритонов в случае локализованных в монослое s - и p -электромагнитных мод найдены в [195, 199, 200] в результате совместного решения системы уравнений (3.1.2), (3.1.3), (3.1.8), (3.1.11) – в форме (3.1.17). Условием нетривиального решения этой системы уравнений является равенство нулю детерминанта:

$$\det \left| \hat{S}(\omega, \vec{q}) + \hat{I} \hat{\chi}^{-1}(\omega) \right| = 0. \quad (3.1.23)$$

Заметим, что рассматриваются частоты вдали от магнитодипольных переходов. Дисперсионное соотношение (3.1.23) в силу кубической симметрии кристаллического образца расщепляется на три:

$$\begin{aligned} (q^2 - \omega^2 / c^2)^{-1/2} &= -2\pi \chi_{t(\beta\beta)}(\omega), \\ (q^2 - \omega^2 / c^2)^{1/2} &= 2\pi q^2 \chi_{n(nn)}(\omega), \\ (q^2 - \omega^2 / c^2)^{1/2} &= 2\pi (\omega^2 / c^2) \chi_{t(\alpha\alpha)}. \end{aligned} \quad (3.1.24)$$

Таким образом, мы получили три типа локализованных мод (см. рис. 3.1), при которых в монослое возбуждается электрическая поляризация: четная s -мода, связанная с компонентой Π_α (нечетная s -мода в данном случае не существует), четная p -мода, связанная с Π_n , и нечетная p -мода, связанная с Π_β . Первый закон дисперсии описывает продольный поляритон (поляризация $P_\beta \| \vec{\beta} = \vec{q} / q$), два других соответствуют поперечным поляритонам: $P_n \| \vec{n}, P_\alpha \| \vec{\alpha}$ – одно поперечное колебание ориентировано вдоль нормали к слою, а другое – в плоскости слоя.

Левые части дисперсионных уравнений (3.1.24) – положительные, поэтому и правые части этих уравнений должны иметь знак «+». Это означает, что в случае моды с продольной поляризацией (первое уравнение) - отрицательна поляризуемость слоя. Последнее возможно, если частота локализованной моды лежит внутри интервала $\omega_R^t < \omega < \omega_0$ (дисперсионная кривая β на рис. 3.1). Согласно второму и третьему уравнениям (3.1.24), частоты нормальных мод с поперечной поляризацией лежат вне этого интервала. По мере уменьшения длины волны, то есть при больших волновых векторах $qc/\omega \gg 1$ эффекты запаздывания – незначительны. Если ими пренебречь, то первое и третье уравнения с точностью до знака имеют сходный вид: $q^{-1} = \mp 2\pi\chi_t(\omega)$. Поскольку области значений функции $\omega(\vec{q})$ не совпадают, то при больших значениях q предельная частота продольной моды стремится к ω_0 , а поперечной n -моды – к нулю. Поперечная поляризация, описываемая вторым уравнением (3.1.24), имеет закон дисперсии именно за счет запаздывания. Предельная частота этой моды равна ω_R^n .

В длинноволновом пределе центральную роль играют эффекты запаздывания. Второе и третье уравнения при $\omega, cq \ll \omega_R^{t,n}$ также имеют сходную структуру, поляризуемости χ_t, χ_n в этом случае вдали от резонанса малы ($q^2 - \omega^2/c^2 \rightarrow 0$), поэтому дисперсионные кривые для поперечных мод при малых q монотонно растут (такой ход дисперсионных кривых был описан в [196, 197]). Как уже отмечалось, в случае поперечной моды с поляризацией, лежащей в плоскости слоя, имеет место насыщение, то есть дисперсионная кривая асимптотически приближается к прямой $\omega = \omega_R^t$ (кривая α на рис. 3.1). Для колебаний же, нормальных к слою, зависимость $\omega(\vec{q})$ - немонотонна: сначала частота растет, а затем (для

сравнительно больших q) спадает до нуля (см. кривую n на рис. 3.1), причем максимальная частота n -поляритона незначительно отличается от ω_R^n (на величину $\sim \left(\omega_R^n d / c\right)^2$) при $q=2\omega_R^n / c$.

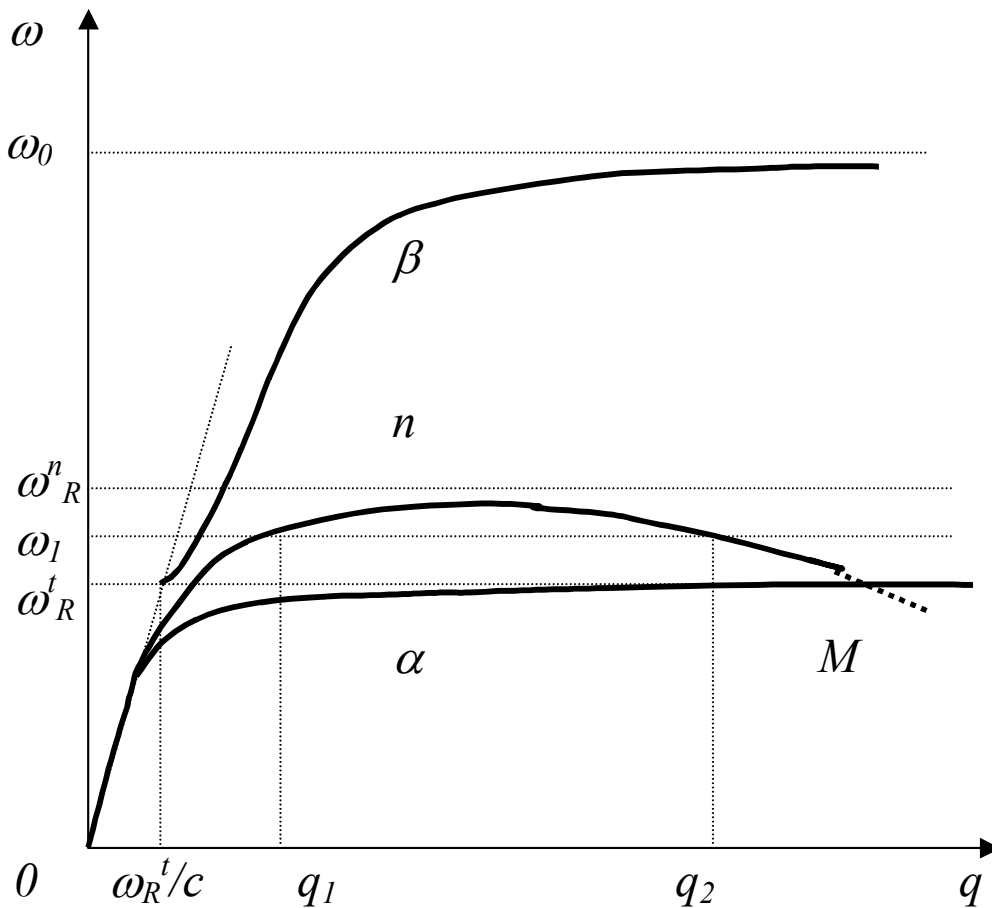


Рис. 3.1. Законы дисперсии локализованных в слое электромагнитных α , β , n -мод. В случае отклонения оптической оси кристалла от n пересекающиеся в точке M кривые α и n расщепляются.

Последнее означает, что в сверхтонком слое могут распространяться две волны с одной и той же частотой и поляризацией, нормальной к поверхности, но с разными длинами волн. Отличие полученной дополнительной электромагнитной волны от добавочных световых волн Пекара [134] в том, она определяется спецификой сверхтонких кристаллов и связана с формой макрополя в поверхностной задаче (обусловлена

структурой тензора $\hat{S}$), а ДСВ Пекара обусловлены нелокальностью связи между поляризацией и полем. Для остальных типов поляритонов теория в настоящем приближении дополнительных волн не дает. Но они все-таки могут проявиться в эксперименте, например, для α -колебаний, что будет свидетельствовать о существовании реальных нелокальных взаимодействий в криокристаллах. В то же время, в случае n -поляритонов проявление эффектов реальной пространственной дисперсии экспериментально обнаружить трудно, поскольку последние могут маскироваться эффектами, обусловленными структурой тензора $\hat{S}$.

Полученные выше (формулы (3.1.22). (3.1.23)) результаты справедливы для кристаллического слоя, толщина которого d превышает экситонный радиус R (в криокристаллах радиус R электронного возбуждения имеет порядок постоянной решетки). Однако качественные выводы нашей теории остаются в силе и для сверхтонких криокристаллов ($d \sim R$). При этом следует иметь в виду, что константа внутреннего поля равна $(1/3)+A$, где A – параметр микроскопических расчетов (см. формулу (3.1.21)).

Обратим внимание на то, что в работах [196, 197], в которых исследовалась дисперсия локализованных в сверхтонком слое мод, дополнительная n -волна не получена. Объясняется это тем, что в [196, 197] изучен лишь длинноволновый предел $cq < \omega_R$, а значения волновых векторов, все еще малых, но больших, чем ω_R/c , не рассматривались (как не рассматривались и продольные локализованные моды).

Данная теория справедлива в предположении, что слой оптически изотропен в плоскости (α, β) , а оптическая ось совпадает с нормалью n . Учет же анизотропии связан со следующими замечаниями: 1) если оптическая ось по-прежнему совпадает с n , n -моды не будут смешиваться с α - и β -модами, хотя последние окажутся связанными между собой; 2) в

том случае, если оптическая ось отклоняется от нормали, возникает смешивание n -колебаний с колебаниями, имеющими α - и β -поляризацию.

3.2. Распространение света в слоистом кристалле

3.2.1. Взаимодействие электромагнитного излучения с системой монослоев.

Изолированный моноатомный слой, свойства которого изучались в предыдущем разделе, вряд ли существует в природе, как самостоятельный объект. Тем не менее, представление о нем, как структурной единице кристалла, полезно в том случае, когда внутри слоя не удастся выделить других более микроскопических элементов, характеризующихся дипольными моментами, а также, когда изучаются кристаллы малой толщины, поверхности (см., например, [113]).

Использование концепции монослоя позволяет описание трехмерного слоистого кристалла свести к исследованию одномерной цепочки, элементами которой являются моноатомные плоскости. С этой точки зрения, распространение света в кристалле представляет собой перенос поля в вакууме от одного слоя к другому, а также трансформацию поля через слой. Для системы монослоев толщиной $d_0 \ll c/\omega$ определим матрицу трансформации $\hat{t}$, связывающую амплитуды H_t и E_t справа и слева от этой системы. Затем получим подобную матрицу, но не для дискретной цепочки монослоев, а для континуума (характеризующегося диэлектрической $\hat{\epsilon}$ и магнитной $\hat{\mu}$ проницаемостями). Условие их эквивалентности позволит установить связь между функциями отклика сплошной среды и системы монослоев.

Сначала определим явный вид матрицы $\hat{t}$ для одного монослоя, это требует записи материальных соотношений (3.1.9) в форме:

$$\vec{Y} = \frac{1}{2} \hat{N} \cdot (\vec{X}_l + \vec{X}_r), \quad (3.2.1)$$

где $\vec{Y} = (m_\beta, m_\alpha - \Pi_n c q / \omega, \Pi_\beta, \Pi_\alpha + m_n c q / \omega)$, $\vec{X} = (H_\beta, H_\alpha, E_\beta, E_\alpha)$ - редуцированные соответственно поляризация Y и поле X . Матрица $\hat{N}$, содержащая информацию об отклике системы, в общем случае недиагональна, но в исследуемом случае оптически изотропной атомной плоскости отличны от нуля в $\hat{N}$ только диагональные элементы:

$$\begin{aligned} N_{11} &= \chi_t^H, \quad N_{22} = \chi_t^H + \chi_n^E (c q / \omega)^2, \quad N_{33} = \chi_t^E, \\ N_{44} &= \chi_t^E + \chi_n^H (c q / \omega)^2. \end{aligned} \quad (3.2.2)$$

Объединение (3.2.1) с граничными условиями (3.1.8) непосредственно приводят к определяющей матрицу $\hat{t}$ связи между X_l и X_r :

$$\vec{X}_r = \hat{t} \cdot \vec{X}_l = \left(1 + 2\pi \frac{i\omega}{c} \hat{g} \cdot \hat{N} \right) \cdot \left(1 - 2\pi \frac{i\omega}{c} \hat{g} \cdot \hat{N} \right)^{-1} \cdot \vec{X}_l, \quad (3.2.3)$$

где $\hat{t}$ - унимодулярная матрица (ее определитель равен единице), неэрмитова и неунитарна. Практически всегда $\hat{t}$ близка к единичной. Вне области резонанса, в силу неравенства $\omega a / c \ll 1$, ее можно представить в виде разложения:

$$\hat{t} \approx \hat{I} + 4\pi \frac{i\omega}{c} \hat{g} \cdot \hat{N}. \quad (3.2.4)$$

Рассмотрим периодическую квазиодномерную цепочку, состоящую из s типов изотропных монослоев. Подобная структура моделирует одноосный кристалл. Период цепочки равен d_0 , а расстояние между соседними слоями d_i ,

$$d_i = z_{i+1} - z_i, \quad \sum_i d_i = d_0. \quad (3.2.5)$$

Распространение поля между монослоями описывается уравнением (3.1.5), следовательно, с учетом (3.2.5) получим:

$$(\vec{X}_l)_{i+1} = \hat{D}_{i+1,i} \cdot (\vec{X}_r)_i, \quad \hat{D}_{i+1,i} = d_i \exp\left(i\hat{\Lambda}\sqrt{(\omega/c)^2 - q^2}\right). \quad (3.2.6)$$

Преобразование поля за период «решетки» определяется матрицей

$$\hat{T}(d_0) = \prod_{i=1}^s \hat{D}_{s+1,s} \cdot \hat{t}_s \cdot \hat{D}_{s,s-1} \cdot \hat{t}_{s-1} \cdot \dots \cdot \hat{D}_{2,1} \cdot \hat{t}_1. \quad (3.2.7)$$

В то же время, согласно [198], преобразование поля вдоль главной оси одноосного кристалла характеризуется матрицей

$$\hat{G}(d_0) = \exp(\hat{g} \cdot \hat{M} d_0 i \omega / c), \quad (3.2.8)$$

где $\hat{M}$ имеет лишь диагональные элементы, отличные от нуля:

$$M_{11} = \mu_t, \quad M_{22} = \mu_t - c^2 q^2 / \omega^2 \varepsilon_n, \quad M_{33} = \varepsilon_t,$$

$$M_{44} = \varepsilon_t - c^2 q^2 / \omega^2 \mu_n. \quad (3.2.9)$$

Ограничиваясь первым порядком по $\omega d_0 / c$, запишем выражение (3.2.7) в виде:

$$\hat{T}(d_0) \approx \hat{I} + (i\omega d_0 / c) \hat{g} \cdot \left(\sqrt{1 - c^2 q^2 / \omega^2} \hat{r} + \frac{4\pi}{d_0} \sum_i \hat{N}_i \right). \quad (3.2.10)$$

В этом приближении теряется информация об относительных расстояниях между слоями. Каждый монослой «размазывается» по периоду решетки и вносит свой парциальный вклад в диэлектрическую и магнитную проницаемости. Из сопоставления (3.2.8)-(3.2.10) следует:

$$\left(\frac{\mu}{\varepsilon} \right)_t = 1 + \frac{4\pi}{a} \sum_{i=1}^s \chi_{t,i}^{H(E)}, \quad \left(\frac{\mu^{-1}}{\varepsilon^{-1}} \right)_n = 1 - \frac{4\pi}{a} \sum_{i=1}^s \chi_{n,i}^{H(E)}. \quad (3.2.11)$$

Старшие члены разложения по $\omega d_0 / c$ не зависят от расстояний между слоями, внося вклад в пространственную дисперсию. При формулировании данной модели не принято во внимание кристаллическое окружение монослоя. Однако, строго говоря, он поляризуется не только за счет длинноволнового поля, но и благодаря микрополям (вызванным дискретностью структуры монослоя), которые быстро, практически экспоненциально, убывают по мере удаления от такого слоя. Учет микрополей приводит к дополнительной нелокальности и перенормировке поляризуемости монослоя.

В рамках рассмотренного расширенного феноменологического подхода [202] (при $d \sim a$) в описании взаимодействия электромагнитного возбуждения с моноатомным кристаллическим слоем получены граничные

условия, связывающие поля слева и справа от монослоя; установлена связь между функцией отклика монослоя и поляризуемостью структурной единицы (атома, молекулы); найдена матрица трансформации для монослоя и системы монослоев; показано, как связаны характеристики одноосного кристалла $\hat{\epsilon}, \hat{\mu}$ с поляризуемостью слоя.

Из проведенного анализа следует, что оптические характеристики непроводящих кристаллов (типа ионных) по мере уменьшения толщины последних мало отличаются от соответствующих объемных характеристик. Отличие станет заметным лишь в том случае, когда доля периферийных слоев окажется сравнимой с общим числом слоев сверхтонкого кристалла.

3.2.2. Приближение виртуального кристалла в теории неидеальных сверхрешеток.

1) К настоящему времени значительное число работ ([7, 11], см. также ссылки в них) посвящено теоретическому и экспериментальному исследованию экситонных возбуждений в идеальных сверхрешетках, в частности, магнитных фотонных кристаллах [183]. Найденные законы дисперсии отражают специфику исследуемых объектов и особенности их строения. Логика дальнейшего развития теории слоистых структур требует рассмотрения более сложных систем - сверхрешеток с инородными (примесными) слоями, слоями с переменным составом и толщиной. Представляет интерес изучение концентрационной зависимости эффектов разупорядочения в неидеальной сверхрешетке. Эти исследования позволят моделировать свойства указанных систем и создавать слоистые материалы с заданными характеристиками. Природа поляритонных возбуждений, основные их свойства, а также методика расчета имеют много общего с методами нахождения квазичастичных возбуждений различных типов (электронных, фононных и пр. возбуждений) в твердых телах [171]. Наиболее просто исследовать поляритонные спектры и соответствующие

оптические характеристики, используя приближение виртуального кристалла (ПВК), которое является распространенным методом описания квазичастичных возбуждений в неупорядоченных средах [168]. Это приближение часто позволяет выявлять с хорошей точностью особенности и трансформацию спектров элементарных возбуждений при изменении концентрации дефектов (инородных слоев).

В данном подразделе рассмотрена модель сверхрешетки как макроскопически однородной системы с хаотически внедренными инородными (по отношению к идеальной сверхрешетке) слоями. Изучен поляритонный спектр неидеальной сверхрешетки – «одномерного кристалла» с двумя элементами (слоями) в элементарной ячейке.

2) Поскольку оптические свойства периодической среды определяются соответствующими материальными тензорами – диэлектрической $\hat{\epsilon}(\vec{r})$ и магнитной $\hat{\mu}(\vec{r})$ проницаемостями, то для указанных идеальных систем имеют место равенства:

$$\hat{\epsilon}(x, y, z) = \hat{\epsilon}(x, y, z + d), \quad \hat{\mu}(x, y, z) = \hat{\mu}(x, y, z + d), \quad (3.2.12)$$

где $d = \sum_{\alpha} a_{\alpha}$ - период сверхрешетки, a_{α} - толщины соответствующих слоев одномерной цепочки элементов, лежащих на оси z . Распространение электромагнитных волн в неоднородных структурах описывается уравнениями Максвелла, которые в $(\vec{k}, \omega)$ -представлении принимают вид:

$$\begin{cases} \vec{k} \times \vec{H}(\vec{k}, \omega) = -\frac{\omega}{c} \int d\vec{q} \hat{\epsilon}(\vec{k} - \vec{q}) \cdot \vec{E}(\vec{q}, \omega) \\ \vec{k} \times \vec{E}(\vec{k}, \omega) = \frac{\omega}{c} \int d\vec{q} \hat{\mu}(\vec{k} - \vec{q}) \cdot \vec{H}(\vec{q}, \omega) \end{cases} \quad (3.2.13)$$

$\omega, \vec{k}$ - соответственно произвольные частота и волновой вектор света, $\vec{E}(\vec{k}, \omega), \vec{H}(\vec{k}, \omega)$ - Фурье-амплитуды напряженностей электрического и магнитного полей. В координатном представлении материальные тензоры $\hat{\varepsilon}$ и $\hat{\mu}$ кристаллической сверхрешетки, слои которой перпендикулярны оси z , выражаются в следующей форме:

$$\begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}(z) \\ \hat{\mu}(z) \end{pmatrix} = \sum_{n, \alpha} \begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}_{n\alpha} \\ \hat{\mu}_{n\alpha} \end{pmatrix} \{ \theta[z + (n+1)a_\alpha/2] - \theta[z - (n+1)a_\alpha/2] \}. \quad (3.2.14)$$

В (3.2.14) $\theta(z)$ - функция Хевисайда, индекс $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, α нумерует элементы ячейки (параметры которой в рассматриваемой задаче не являются конфигурационно зависимыми) одномерного кристалла (в данном случае $\alpha = 1, 2$). Конфигурационно зависимые тензоры $\hat{\varepsilon}_{n\alpha}, \hat{\mu}_{n\alpha}$ в используемой модели неидеальной сверхрешетки представляются через случайные величины $\eta_{n\alpha}^\nu$ ($\eta_{n\alpha}^\nu = 1$, если в узле кристаллической цепочки находится слой ν -го сорта, $\eta_{n\alpha}^\nu = 0$ - в ином случае):

$$\begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}_{n\alpha} \\ \hat{\mu}_{n\alpha} \end{pmatrix} = \sum_{\nu(\alpha)} \begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}_\alpha^{\nu(\alpha)} \\ \hat{\mu}_\alpha^{\nu(\alpha)} \end{pmatrix} \eta_{n\alpha}^{\nu(\alpha)} \quad (3.2.15)$$

Легко показать, что Фурье-образы материальных тензоров $\hat{\varepsilon}(\vec{k} - \vec{q}), \hat{\mu}(\vec{k} - \vec{q})$ в системе уравнений (3.2.13) для случая рассматриваемой сверхрешетки принимают вид:

$$\begin{bmatrix} \hat{\varepsilon}(\vec{k} - \vec{q}) \\ \hat{\mu}(\vec{k} - \vec{q}) \end{bmatrix} = \sum_{n, \alpha} \begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}_{n\alpha} \\ \hat{\mu}_{n\alpha} \end{pmatrix} F_\alpha(k_z - q_z) \exp[-i(k_z - q_z)na_\alpha], \quad (3.2.16)$$

где функция $F_\alpha(k_z - q_z)$ определяется выражением:

$F_\alpha(k_z - q_z) = \theta(k_z - q_z) \{ \exp[i(k_z - q_z)a_\alpha] \}$. Здесь $\theta(k_z)$ - фурье-образ функции $\theta(z)$. Для идеальной сверхрешетки:

$$\begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}^{(0)}(\vec{k} - \vec{q}) \\ \hat{\mu}^{(0)}(\vec{k} - \vec{q}) \end{pmatrix} = \sum_\alpha F_\alpha(k_z - q_z) \begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}_\alpha^{(0)} \\ \hat{\mu}_\alpha^{(0)} \end{pmatrix} \left\{ \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp[-i(k_z - q_z)na_\alpha] \right\} \quad (3.2.17)$$

причем $\hat{\varepsilon}_{n\alpha}^{(0)} \equiv \hat{\varepsilon}_\alpha^{(0)}$, $\hat{\mu}_{n\alpha}^{(0)} \equiv \hat{\mu}_\alpha^{(0)}$.

В рамках ПВК [168] расчет поляритонного спектра неидеальной сверхрешетки по аналогии с квазичастичным подходом осуществляется путем следующей замены: $\hat{\varepsilon} \rightarrow \langle \hat{\varepsilon} \rangle$, $\hat{\mu} \rightarrow \langle \hat{\mu} \rangle$ (угловые скобки обозначают процедуру кофигурационного усреднения). При этом из (3.2.15) и [168] следует, что:

$$\begin{pmatrix} \langle \hat{\varepsilon}_{n\alpha} \rangle \\ \langle \hat{\mu}_{n\alpha} \rangle \end{pmatrix} = \sum_{\alpha, \nu(\alpha)} \begin{pmatrix} \varepsilon_\alpha^{\nu(\alpha)} \\ \mu_\alpha^{\nu(\alpha)} \end{pmatrix} C_\alpha^{\nu(\alpha)}, \quad (3.2.18)$$

где $C_\alpha^{\nu(\alpha)}$ - концентрация примесного слоя $\nu(\alpha)$ -го сорта в α -й подрешетке, $\sum_{\nu(\alpha)} C_\alpha^{\nu(\alpha)} = 1$. Поскольку кофигурационное усреднение

«восстанавливает» трансляционную симметрию в кристаллической системе, то применительно к исследуемому случаю неидеальной сверхрешетки приобретенная трансляционная инвариантность одномерной цепочки позволяет представить систему уравнений (3.2.13) в виде интегрального матричного уравнения:

$$\int d\vec{q} \begin{pmatrix} \frac{\omega}{c} \langle \hat{\varepsilon}(\vec{K} - \vec{q}) \rangle & \delta(\vec{K} - \vec{q}) \hat{q} \\ \delta(\vec{K} - \vec{q}) \hat{q} & -\frac{\omega}{c} \langle \hat{\mu}(\vec{K} - \vec{q}) \rangle \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{E}(\vec{q}, \omega) \\ \vec{H}(\vec{q}, \omega) \end{pmatrix} = 0. \quad (3.2.19)$$

Здесь тензор $\hat{q} = \begin{pmatrix} 0 & -q_z & q_y \\ q_z & 0 & -q_x \\ -q_y & q_x & 0 \end{pmatrix}$ - антисимметричный, дуальный к

волновому вектору $\vec{q}$, тензор. В соотношении (3.2.19) произведена также замена произвольного волнового вектора $\vec{k}$ на блоховский волновой вектор $\vec{K}$. Последнее стало возможным для неидеальной сверхрешетки, благодаря конфигурационному усреднению, «восстановившему» периодичность среды. Согласно теореме Флоке, в периодической среде общее решение системы уравнений (3.2.13)

$$\begin{pmatrix} \vec{E}(\vec{r}) \\ \vec{H}(\vec{r}) \end{pmatrix} = \int d\vec{k} \begin{pmatrix} \vec{E}(\vec{k}, \omega) \\ \vec{H}(\vec{k}, \omega) \end{pmatrix} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad \text{представляет собой суперпозицию}$$

нормальных мод $\vec{E}_{\vec{K}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) \phi(x, y, z)$, причем $\phi(x, y, z) = \phi(x, y, z + d)$, $\vec{K} = (0, 0, K)$, $K = 2\pi m / Nd$, $m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm N$ (среди всевозможных значений m имеется лишь N значений, дающих N независимых мод).

3) Ограничимся рассмотрением распространения электромагнитного излучения в немагнитной сверхрешетке с двумя изотропными слоями (элементами) в элементарной ячейке. В этом случае $\hat{\mu} = \hat{I}$, а диэлектрическая проницаемость – функция: $\langle \varepsilon_{ij}(z) \rangle = \langle \varepsilon(z + d) \rangle \delta_{ij}$. При этом концентрация и диэлектрическая проницаемость основного вещества (матрицы) в первой и второй подрешетках обозначены соответственно, как $C_1^{(1)}, \varepsilon_1^{(1)}$ и $C_2^{(1)}, \varepsilon_2^{(1)}$, а примеси - $C_1^{(2)}, \varepsilon_1^{(2)}$ и $C_2^{(2)}, \varepsilon_2^{(2)}$ (в дальнейшем для иллюстрации в качестве матрицы используются чередующиеся слои алмаза и кремния, см. рис. 3.2-3.4).

С учетом вышесказанного условие разрешимости интегрального уравнения (3.2.19) приводит к дисперсионному соотношению $\omega = \omega_s(\vec{K})$:

$$\omega_{s(\pm)}^2 = K^2 \left\{ \begin{aligned} & f_1(C_1^{(2)}) \frac{a_1}{d} + f_2(C_2^{(2)}) \frac{a_2}{d} \pm \\ & \pm \left| f_1(C_1^{(2)}) \frac{\sin(\pi a_1 / d)}{\pi} + f_2(C_2^{(2)}) \frac{\sin(\pi a_2 / d)}{\pi} \right| \end{aligned} \right\}^{-1} \quad (3.2.20)$$

где $f_1(C_1^{(2)}) = \varepsilon_1^{(1)} + (\varepsilon_1^{(2)} - \varepsilon_1^{(1)})C_1^{(2)}$, $f_2(C_2^{(2)}) = \varepsilon_2^{(1)} + (\varepsilon_2^{(2)} - \varepsilon_2^{(1)})C_2^{(2)}$, целочисленный индекс s нумерует поляритонные ветви. При получении соотношения (3.2.20) использованы те же приближения, что и в работе [186], (в которой изучалась идеальная периодическая структура) поэтому форма дисперсионных кривых качественно не отличается от кривых, приведенных в этой работе. Тем не менее, в отличие от случая, исследованного в [186], особенность рассмотренной задачи отражается в том, что параметры семейства дисперсионных кривых зависят от концентрации $C_\alpha^{v(\alpha)}$ дефектных слоев. В частности, в нашей модели выражение для ширины запрещенной зоны принимает вид:

$$(3.2.21)$$

$$\Delta\omega_s = \frac{\left| (\varepsilon_1^{(1)}C_1^{(1)} + \varepsilon_1^{(2)}C_1^{(2)})\sin(\pi a_1 / d) / \pi + (\varepsilon_2^{(1)}C_2^{(1)} + \varepsilon_2^{(2)}C_2^{(2)})\sin(\pi a_2 / d) / \pi \right|}{(\varepsilon_1^{(1)}C_1^{(1)} + \varepsilon_1^{(2)}C_1^{(2)})a_1 / d + (\varepsilon_2^{(1)}C_2^{(1)} + \varepsilon_2^{(2)}C_2^{(2)})a_2 / d}$$

На рис. 1 приводится концентрационная зависимость энергетических щелей для различных значений s . Хорошо видно, что форма соответствующих поверхностей по-прежнему сохраняет монотонный характер зависимости, с увеличением s ширина щели стремится к нулю. При этом зависимости для четных s качественно отличаются от соответствующих поверхностей для нечетных s . Этот факт проиллюстрирован рис. 2, из которого следует, что для определенной области значений $C_1^{(2)}$, $C_2^{(2)}$ ширина щели для четных s часто оказывается уже следующего нечетного значения s . Ход поверхностей

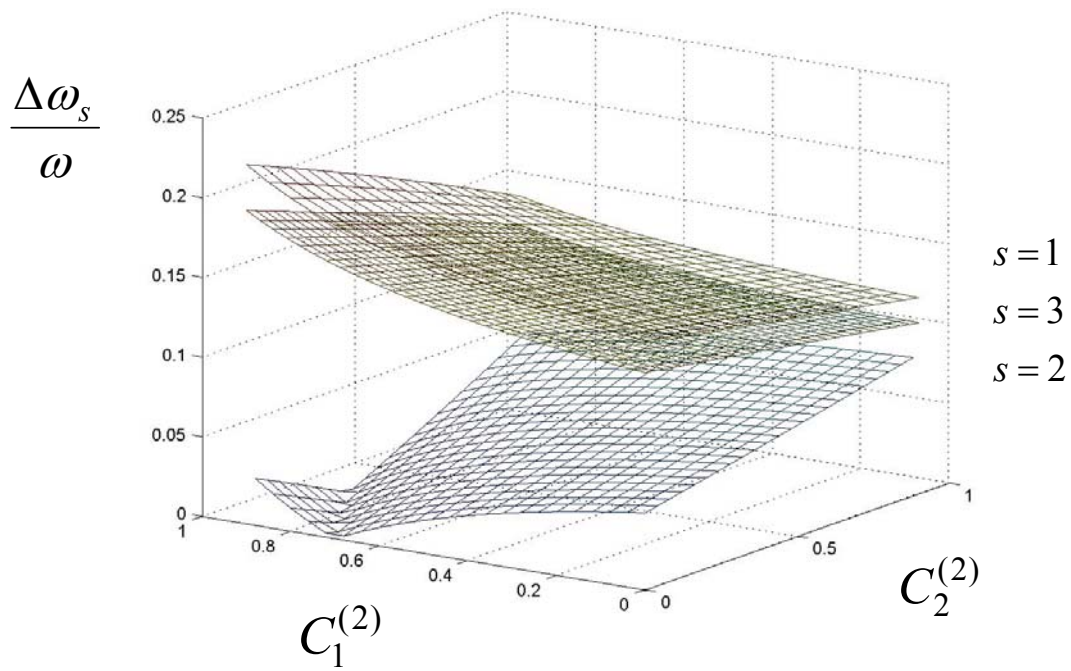


Рис. 3.2. Изменение относительной ширины энергетической щели алмазно-кремниевой сверхрешетки в зависимости от концентрации примесных слоев; $\varepsilon_1^{(2)} / \varepsilon_1^{(1)} = 0,2$, $\varepsilon_2^{(2)} / \varepsilon_2^{(1)} = 0,3$, $a_1 / d = 0,1$

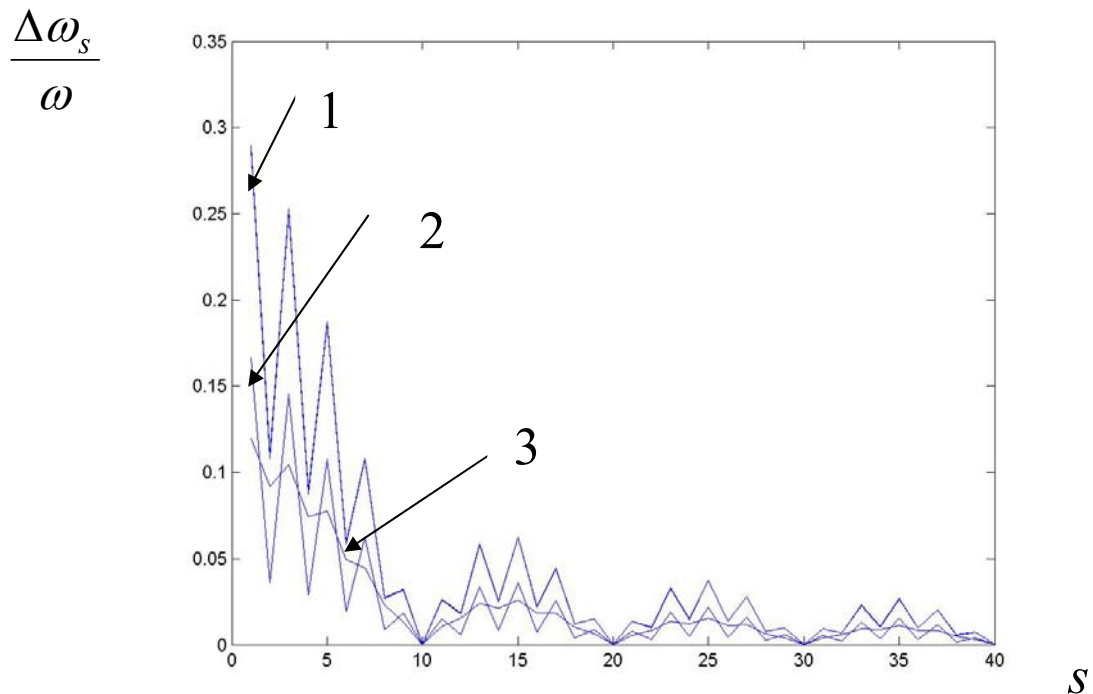


Рис. 3.3 Изменение относительной ширины энергетической щели алмазно-кремниевой сверхрешетки в зависимости от индекса s поляритонной ветви для соответствующих концентраций примесных слоев: **1** - $C_1^{(2)} = 0,008$, $C_2^{(2)} = 0,8$; **2** - $C_1^{(2)} = 0,005$, $C_2^{(2)} = 0,2$; **3** - $C_1^{(2)} = 0,8$, $C_2^{(2)} = 0,008$; $\varepsilon_1^{(2)} / \varepsilon_1^{(1)} = 0,01$, $\varepsilon_2^{(2)} / \varepsilon_2^{(1)} = 0,02$, $a_1 / d = 0,1$.

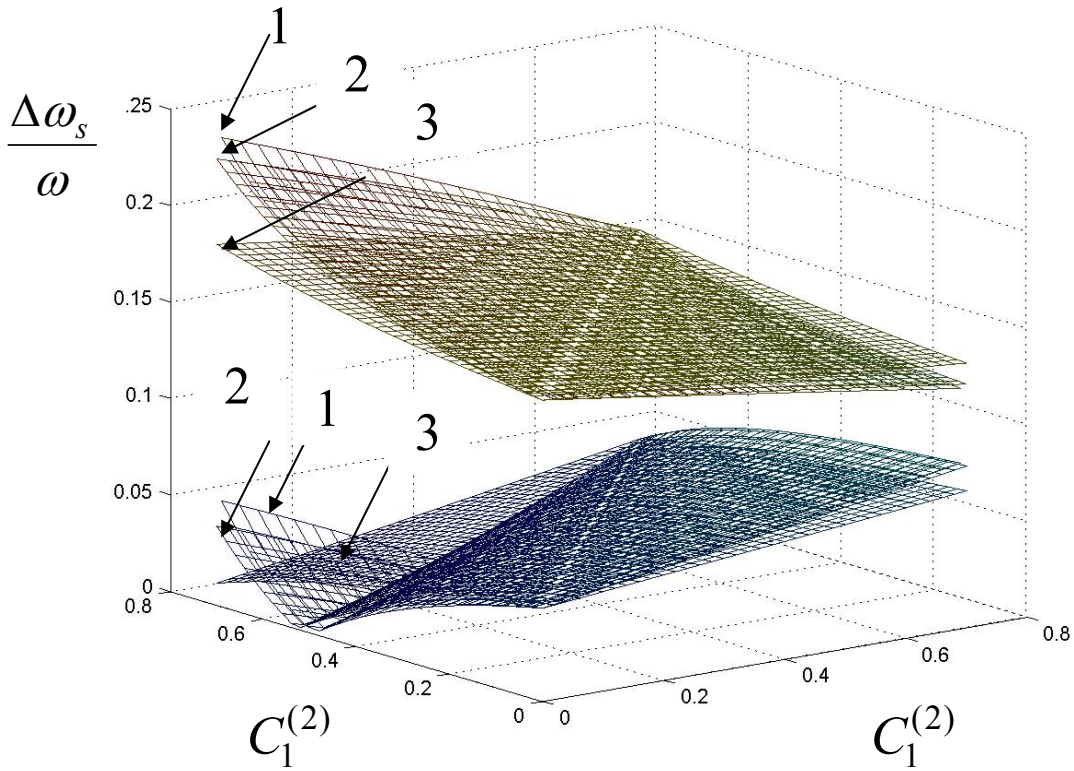


Рис. 3.4 Изменение относительной ширины энергетической щели алмазно-кремниевой сверхрешетки в зависимости от концентрации примесных слоев для разных значений отношений $\varepsilon_1^{(2)}/\varepsilon_1^{(1)} = \varepsilon_2^{(2)}/\varepsilon_2^{(1)}$, равных соответственно 0,005 для случая 1; 0,07 для - 2 и 0,4 для - 3; индекс $s=1$ для верхней группы поверхностей и $s=2$ для нижней группы, $a_1/d=0,1$.

$\Delta\omega_s(C_1^{(2)}, C_2^{(2)})$ на рис.3, изображенных для ряда значений $\varepsilon_1^{(2)}$ и $\varepsilon_2^{(2)}$, указывает на слабую зависимость $\Delta\omega_s$ от изменения $\varepsilon_1^{(2)}$, $\varepsilon_2^{(2)}$. Последнее свидетельствует об адекватности выбора ПВК-приближения для описания исследуемых объектов.

Внедрением в изучаемую сверхрешетку определенных примесей можно добиться необходимого изменения ее энергетической структуры. В целом проведенное исследование указывает на возможность значительных изменений многих оптических свойств, обусловленных перенормировкой поляритонного спектра кристаллических сверхрешеток в результате присутствия в них инородных слоев.

РАЗДЕЛ 4

РАССЕЯНИЕ СВЕТА YBaCuO-КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ СТРУКТУРАМИ

4.1. Оптические свойства кристаллов типа 1:2:3

4.1.1. Общие сведения. Постоянное пополнение семейства высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), как керамик, так и монокристаллов происходит на основе всестороннего изучения их структуры, физико-химических свойств и технологических характеристик.

Возникновение сверхпроводящего состояния ВТСП-материалов связано, как показано в ряде работ [204], с определенными процессами упорядочения кристаллической структуры таких веществ, в частности, протекающих с изменением стехиометрии по кислороду. Исследования ведутся на разнообразных ВТСП-объектах: порошках, поликристаллах (керамиках), мелкокристаллических, разориентированных и текстурированных пленках и, наконец, монокристаллах. Учитывая сильную анизотропию физических свойств ВТСП, связанную с особенностями их кристаллического строения, наибольшую ценность представляют результаты оптики ВТСП, полученные на совершенных монокристаллах. Высокоэффективные методы оптической спектроскопии позволяют исследовать колебательные и электронные возбуждения ВТСП-кристаллов как в нормальном, так и в сверхпроводящем состоянии.

Среди ВТСП-объектов наибольший интерес был сфокусирован на изучении орторомбических и тетрагональных монокристаллов иттрий-

бариевого купрата $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (1:2:3), структура которого представлена на рис. 4.1. Выбор монокристаллов для изучения оптических свойств обусловлен тем, что в керамических образцах имеется некоторый разброс по кислородной стехиометрии, приводящий к ошибкам в значении диэлектрической функции. В то же время качественно структура оптических спектров керамик и монокристаллов $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{R}=\text{Y}$, Tm, Gd, Sm и т.д.) является существенно одной и той же.

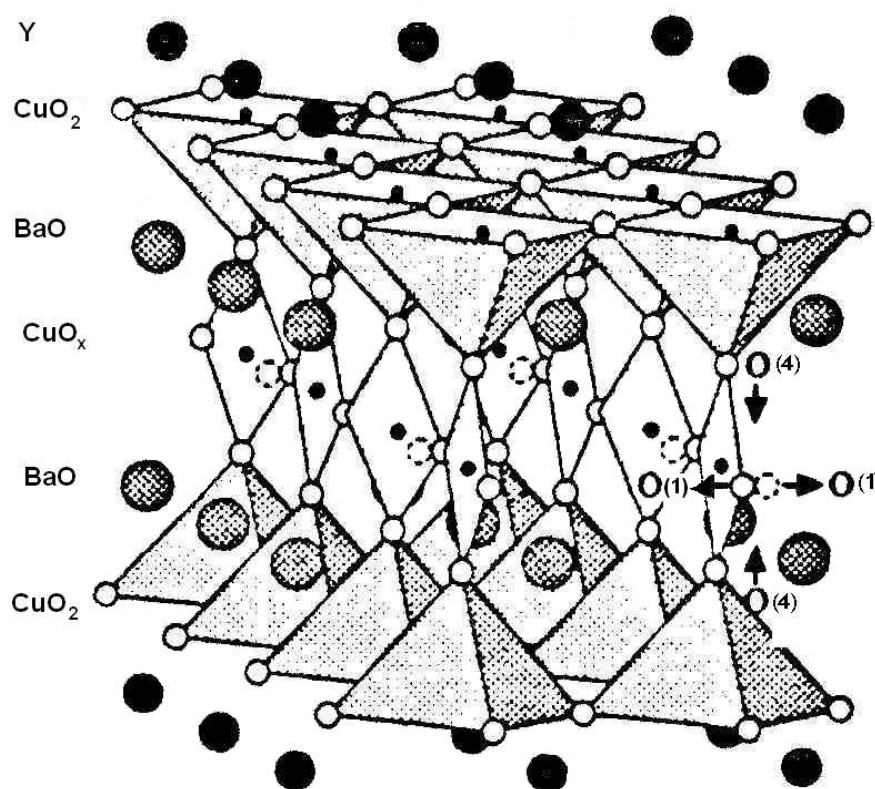


Рис. 4.1. Кристаллическая структура монокристалла иттрий-бариевого купрата $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ как система слоев: Y, Cu(2)-O(2,3)_2 , Ba-O(4) , Cu(1)-O(1)_x , Ba-O(4) , Cu(2)-O(2 и 3)_2 .

Кристаллическую структуру $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ связывают с показателем стехиометрии по кислороду y . Например, согласно [205], область существования тетрагональной фазы $y < 6,2$, если же $y > 6,2$ то симметрия кристалла – ромбическая. В действительности, как показано в статье [206], тетрагональная симметрия (пространственная группа D_{4h}^{17}) присуща только

фазе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Дополнительный кислород при $y > 6$ упорядоченно размещается в пределах сопряженных с тетрагональной фазой блоков с локальной ромбической симметрией, отличающихся по составу: при $y = 7$ – фаза орто-I (пространственная группа D_{2h}^1) с температурой сверхпроводящего перехода $T_c \approx 93\text{K}$, при $y = 6,5$ – фаза орто-II [207] с упорядоченными в (ab)-плоскостях кислородными вакансиями и $T_c \approx 53\text{K}$. При дальнейшем насыщении кристалла кислородом и приближении состава к $y = 7$ структура оказывается построенной из ромбических двойниковых блоков $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и T_c достигает второго своего предела $T_c \approx 93\text{K}$, [206]. Сосуществование блоков тетра- и орто-фаз указывает на возможность фононных возбуждений, связанных с поверхностью раздела фаз [208].

Исследования зонной структуры фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ показали существенную роль кислородных состояний в формировании энергетического спектра электронов вблизи уровня Ферми, что свидетельствует об их значительном влиянии на сверхпроводящие свойства этих соединений. В работе [209] приведены неэмпирические расчеты электронной структуры купратов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{X}_7$ (где $\text{X} = \text{O}, \text{F}, \text{N}$) и энергии химической связи атомов такой решетки, а также исследованы изменения электронных состояний на уровне Ферми в случае замены пары атомов кислорода O(4) на фтор или азот.

В дальнейшем при исследовании колебательного спектра монокристаллов типа 1:2:3 будем исходить из представлений [209], согласно которым, наиболее сильным является взаимодействие Cu(1)-O(4) вдоль оси c и Cu(1)-O(1) из одномерных цепочек, затем - Cu(2)-O(2 и 3) в медно-кислородных плоскостях CuO_2 . Причем атомы кислорода O(2 и 3) в плоскостях CuO_2 практически эквивалентны и довольно сильно связаны с ионами меди Cu(2). В то же время, ионы кислорода O(4) имеют существенно разные длины связей с ионами Cu(1) и Cu(2). Химическая

связь Cu(2) с O(4) практически отсутствует, - можно ожидать, что пара атомов кислорода O(4) на оси *c* достаточно легко замещается на другие элементы (например, фтор или азот [209]).

Плоскость медно-кислородных цепочек Cu(1)O(1)_x окружена с двух сторон слоями BaO(4), причем согласно данным [209], связь между слоями Cu(1)O(4)₂ – велика. Это обстоятельство требует использования в качестве системы с сильным электрон-фононным взаимодействием сэндвича, состоящего из плоскостей BaO, с обеих сторон, окаймляющих плоскость медно-кислородных цепочек. Слои таких сэндвичей чередуются с CuO₂ плоскостями. Слоистость структуры подобных ВТСП наводит на мысль об использовании в качестве структурных единиц ионных слоев, взаимодействующих друг с другом. Взаимодействие электронов и ионов внутри структурной единицы значительно сильнее, чем между отдельными плоскостями. Следует оговориться, что слоистость структуры 1:2:3-кристаллов здесь понимается не в механическом смысле (высокотемпературные сверхпроводники не скалываются под действием сдвиговых напряжений, как, например, графит), а в смысле электрон-фононного взаимодействия.

4.1.2. Оптические моды 1:2:3-монокристаллов.

Кристаллы типа RBa₂Cu₃O₇ (R=Y, Tm, Gd, Sm и т.д.) являются орторомбическими. Согласно симметричным соображениям они относятся к симморфной пространственной группе D_{2h}^1 и точечной группе D_{2h} . Эти группы имеют центр инверсии, поэтому оптические моды в них активны из-за правила альтернативного запрета либо в спектрах комбинационного рассеяния (КР), либо в инфракрасных (ИК) спектрах. Элементарная ячейка содержит 13 атомов: один атом R=Y, Tm, Gd, Sm и т.д, два атома (эквивалентных) Ba, три – меди, причем два из них - Cu(2) – эквивалентны, четыре типа атомов кислорода – по два атома O(4), O(2),

O(3) и один O(1). Симморфный характер группы позволяет заключить, что полную симметрию точечной группы в примитивной ячейке имеют атомы O(1), Cu(1), Y. Пары атомов O(4), O(2), O(3), Cu(2) и Ba имеют более низкую симметрию C_{2v} .

Симметричный анализ [201, 210, 211] показывает, что среди колебаний атомов имеются нечетные *u*-моды, ИК-активные, и - четные *g*-моды, КР-активные. Всего в примитивной ячейке $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 13 атомов, поэтому в оптических спектрах должны наблюдаться 36 колебательных мод:

$$5A_g + 5B_{2g} + 5B_{3g} + 7B_{1u} + 7B_{2u} + 7B_{3u} \quad (4.1.1)$$

Из них 15 мод активны в КР-спектрах, а остальные (21 мода) – в ИК-спектрах поглощения или отражения. В случае полносимметричных A_g -мод атомы колеблются вдоль направления *c*. К числу таких смещений относятся колебания атомов O(4), деформационные колебания всех атомов гофрированной купратной плоскости CuO_2 , а также колебания ионов Ba. Неполносимметричные моды B_{2g} отвечают колебаниям тех же атомов вдоль направлений *a, b* базисной плоскости, [211].

Среди обнаруженных в КР-спектрах мод (см. например, рис. 4.2, а также [212]), связанных со смещениями ионов кислорода специально отметим A_g -моду (500 см^{-1}), соответствующую колебаниям апексного кислорода O(4) в мостиках O(4)-Cu(1). Наблюдается, [212], существенное смягчение этой моды по мере возрастания индекса *x* дефицита кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{X}_{7-x}$, вплоть до 475 см^{-1} (в тетрагональной фазе, при $x=1$). В ряде источников, [211], утверждается, что собственная частота валентного колебания O(4)-Cu(1) однозначно отражает содержание кислорода в цепочках. На этом факте основывается использование метода КРС в

качестве наиболее экспрессного и достаточно точного для анализа содержания кислорода в подобных соединениях.

В монокристаллах $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ атомы кислорода $\text{O}(1)$ в медно-кислородных цепочках отсутствуют. Симметрия этих кристаллов – более высокая D_{4h} , тетрагональная, причем все колебания вдоль осей базисной плоскости оказываются двукратно вырожденными и имеют симметрию E_g , а колебания атомов $\text{O}(2)$ и $\text{O}(3)$ образуют одну синфазную A_{1g} -моду

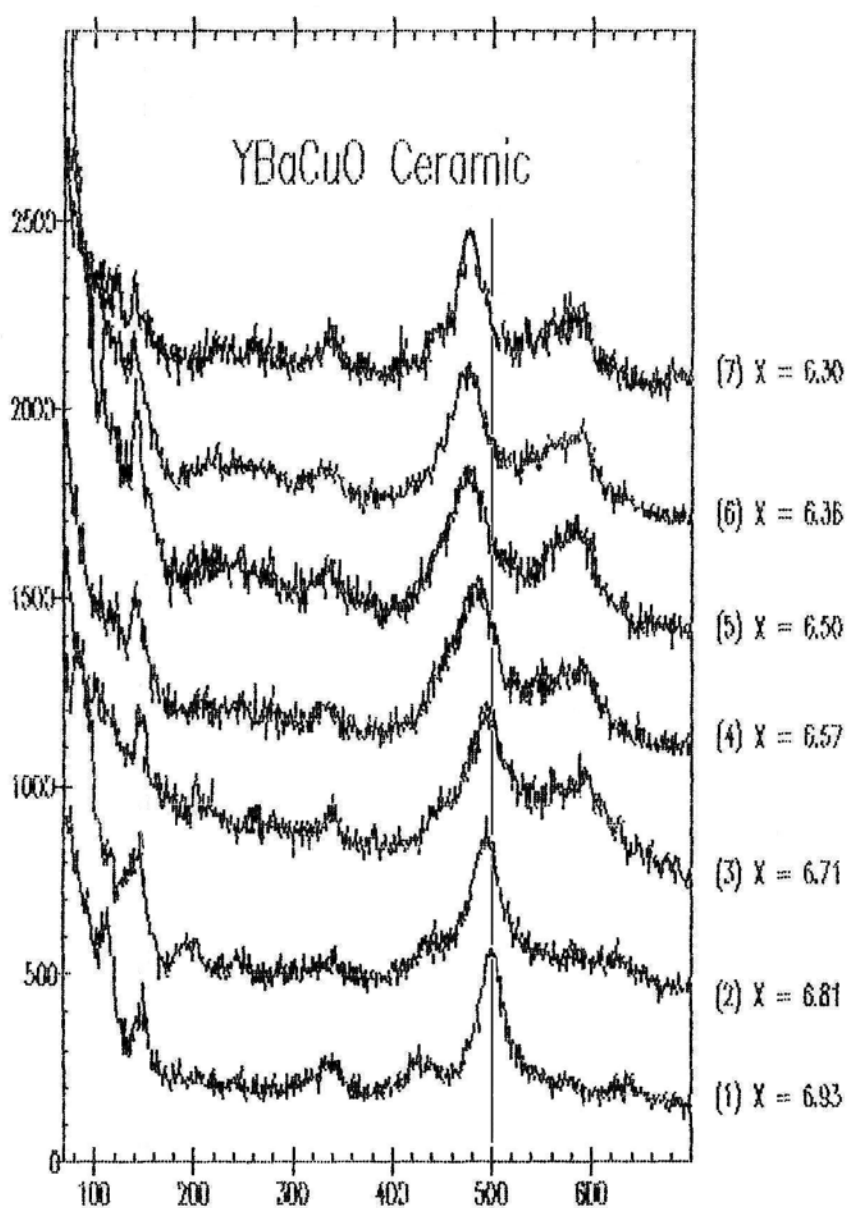


Рис. 4.2. КР спектры (*сс*-поляризация) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ керамики для различных значений индекса x дефицита кислорода, [212].

и одну контрфазную B_{1g} -моду, [211]. При этом полное число КР-активных мод сохраняется тем же, что и в $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, так как колебания цепочечных ионов кислорода $\text{O}(1)$ (отсутствующих в данном случае) КР-неактивны.

Особый интерес при симметричном анализе представляют A_u и A_g моды, которые связаны со смещением ионов вдоль оси c . Несмотря на различную симметрию, эти моды имеют весьма близкие частоты, что, с одной стороны, хорошо подтверждается экспериментально [213], с другой, легко объясняется теоретически [201]: частота пары эквивалентных ионов двукратно вырождена, наличие же слабого взаимодействия между ними приводит к снятию вырождения – так появляются g и u моды.

Ввиду выделенности оси c в соединениях 1:2:3 их кристаллическая решетка может быть представлена набором чередующихся плоскостей: Y , CuO_2 , BaO , CuO_x , BaO , CuO_2 . Симметрия узлов, лежащих в плоскостях Y и CuO_x , то есть однократно встречающихся в элементарной ячейке, совпадает с точечной группой кристалла D_{2h} в силу симморфности пространственной группы. Слои же BaO , CuO_2 встречающиеся дважды, имеют более низкую симметрию, описываемую группой C_{2v} . Такую же группу симметрии имеет поверхность кристалла, ориентированная вдоль оси c . В связи с этим на подобной границе кристалла (или межфазной поверхности) возможно смешивание g и u мод вследствие понижения симметрии. Подробнее этот вопрос рассмотрен ниже (см. подраздел 4.2).

4.1.3. Свойства высокотемпературных сверхпроводников при радиационном воздействии.

1) Одной из основных областей применения ВТСП являются обмотки соленоидов магнитных ловушек реакторов термоядерного синтеза, работающих в условиях интенсивного радиоактивного облучения, [214].

Устройства, использующие ВТСП, такие, например, как телескоп Хаббл, [215], работают также в условиях космической радиации. Устойчивая работа подобных установок, применяемых в условиях облучения, возможна лишь при сохранении функциональных свойств ВТСП-материалов. Поэтому изучение чувствительности ВТСП-объектов к радиационному воздействию, исследование особенностей деградации сверхпроводников в зависимости от доз облучения, анализ влияния накопленных радиационных дефектов на сверхпроводящие свойства ВТСП представляет большой интерес. С другой стороны, облучение (ионное, нейтронное, электронное, электромагнитное) служит одним из важных инструментов изучения свойств ВТСП.

Известно, что ВТСП-материалы по характеру электропроводности занимают промежуточное положение между металлами и полупроводниками (см, например, [216]), причем небольшие изменения состава или структуры сказываются не только на величине, но и на характере электропроводности (от металлической к активационной), и даже в разных температурных интервалах характер электропроводности может быть разным [217]. Это связано как с неустойчивостью структуры, так и с низкой удельной электропроводностью, близкой к минимальной для перехода металл-диэлектрик, [218].

В то же время известно также, что воздействие облучений вызывает изменение электрофизических, оптических, механических свойств материалов (см., например, [219]). В металлах эти изменения происходят при больших дозах радиации Φ (например, для нейтронов $\Phi > 10^{21} \text{ н/см}^2$), когда происходят существенные изменения их структуры. Полупроводники и диэлектрики – гораздо более чувствительны к радиации (в связи с высокой чувствительностью их электронной подсистемы к наличию дефектов структуры), существенные изменения их электрических свойств наблюдается уже при $\Phi \sim 10^{13} \text{ н/см}^2$. Последнее позволяет использовать радиационное воздействие в качестве управляемого

технологического процесса (нейтронное легирование, ионная имплантация, радиационно-стимулированная диффузия, радиационный отжиг и пр.) с целью получения материалов с заданными свойствами.

Вышесказанное позволяет сделать предположение о значительной чувствительности ВТСП к ядерным излучениям. Тем не менее, исследования [220, 221] показывают, что изменение сверхпроводящих свойств YBaCuO и LaSrCuO происходит при значительных дозах облучения, которые достигаются на ядерных реакторах (причем действие реакторных нейтронов принципиально не отличается от действия протонов средних энергий, а также β и γ -излучения высоких энергий).

По свидетельству [214] (см. также приведенные в [214] ссылки, в частности, касающиеся имплантации ионов O и As , образования вакансий на узлах Cu и O), - сравнение результатов воздействия разного рода облучения на T_c показывает, что скорость деградации T_c зависит от величины числа смещений ионов и слабо зависит от типа облучения, флюенса, и энергии частиц. Последнее говорит в пользу ударного механизма (ион-ионных упругих соударений) образования точечных дефектов. Однако, позднее, экспериментальное изучение [222, 223] свойств высокотемпературных сверхпроводников при радиационном воздействии выявило зависимость критических параметров от дозы и режима облучения, а также от типа ионизирующего излучения. В частности, при облучении быстрыми нейтронами в ряде случаев [224] может быть увеличен критический ток и редуцирована его анизотропия по сравнению с необлученными образцами. В некоторых работах [220, 225] по нейтронному облучению иттриевых и лантановых керамик были достигнуты очень высокие критические температуры, но эти результаты оказались невоспроизводимыми и в дальнейшем не нашли подтверждения.

2) Анализ возможных механизмов воздействия реакторных нейтронов на ВТСП-материалы привел к выводу, что наиболее существенным является канал упругого дефектообразования,

преимущественно в кислородной подсистеме (поскольку она является самой легкой.). Этот канал обеспечивает существенное изменение свойств ВТСП при дозах $\sim 10^{19} \text{ н/см}^2$. В то же время трансмутационный канал (захват ядрами нейтронов, приводящий к замещению этих элементов соседними по периодической системе) либо подпороговое дефектообразование требует доз на один-два порядка выше. Для «мягкого» воздействия на ВТСП с помощью подпороговых механизмов может использоваться β и γ -излучение с энергией $E < 1 \text{ Мэв}$ при пониженных температурах облучения. Температура, при которой производится облучение, не влияет на степень увеличения критических токов (создавая центры пининга), но по-разному влияет на температуру сверхпроводящего перехода, несколько увеличивая последнюю при низкотемпературном облучении, при 20К, и существенно уменьшая при реакторной температуре 360К (см. [212] и приведенные там ссылки). Это свидетельствует о возможной роли неупругого дефектообразования и важности учета процессов радиационно-стимулированной диффузии.

Имеющиеся экспериментальные факты достаточно убедительно доказывают, что облучение ВТСП любым сортом ионизирующих частиц в первую очередь приводит к повреждению кислородной подсистемы (см., например, рис. 4.3) , [212, 222, 223, 226]. Это подтверждается, во-первых, тем, что радиационные эффекты проявляются систематически при специфическом значении среднего числа смещений на атом (СНА) – это было бы не так, если бы различные подрешетки откликались по-разному на различные типы радиации, а во-вторых, производная критической температуры по дозе облучения – линейна по энергии в широком диапазоне. Последнее может означать, что все подрешетки, кроме кислородной, достаточно быстро восстанавливаются после радиационного воздействия.

Исходя из вышеизложенного, мы можем представить следующую микроскопическую картину воздействия нейтронов на слоистые ВТСП.

Вследствие короткодействующего взаимодействия нейтронов с ядрами происходит большая передача энергии и образуется существенно поврежденная область. Оценим потерю энергии при упругом рассеянии нейтронов.

Интенсивность КР-сигнала

(в условных единицах)

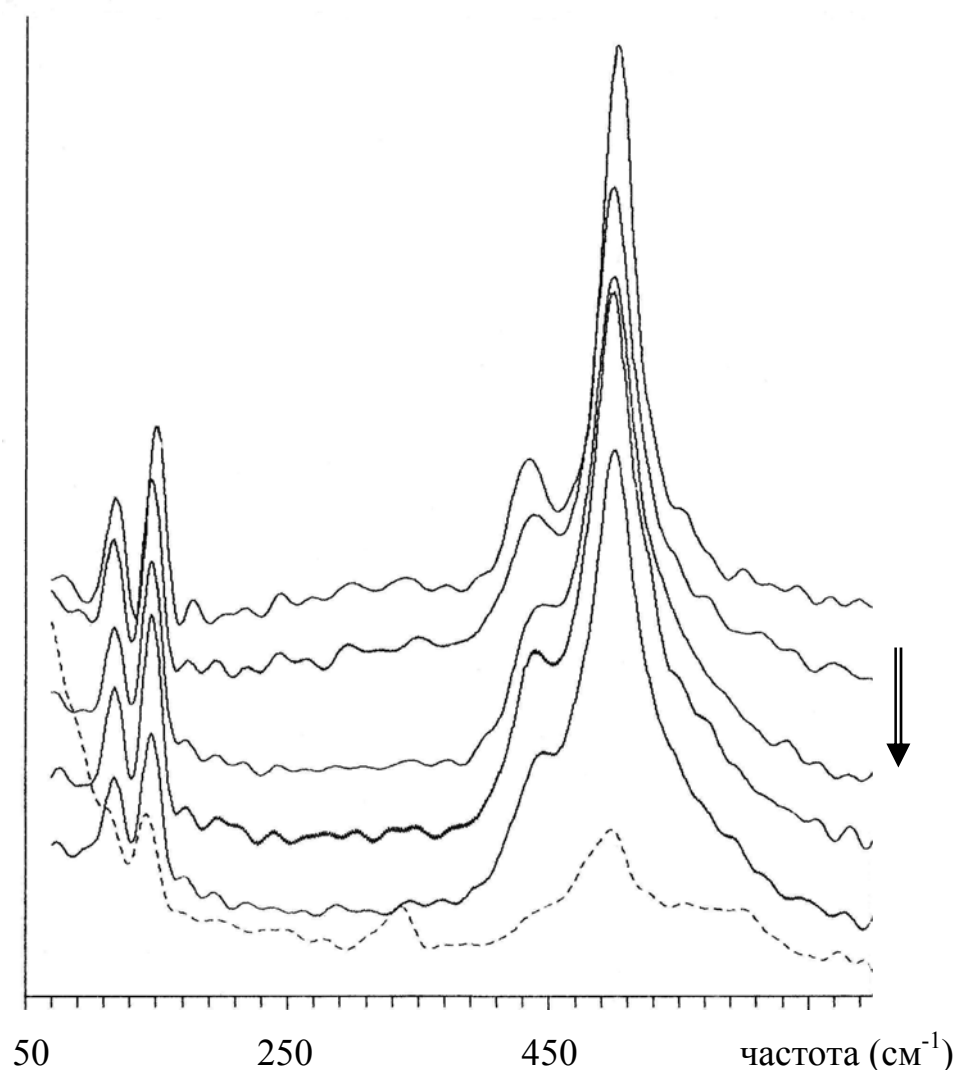


Рис. 4.3. КРС-спектр (*сс*-поляризация) для (110) пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ при облучении N^+ ионами (60 keV), доза радиации Φ от 0 до $60 \cdot 10^{13} \text{ ион/см}^2$ (стрелка на схеме направлена в сторону повышения дозы), [212, 223].

Согласно [227], сечение упругого рассеяния при достаточно больших энергиях нейтрона E :

$$\sigma_{el} \approx 4\pi r_0^2 A^{2/3} \quad (4.1.2)$$

(где $r_0 = 1,5 \cdot 10^{-13}$ см – радиус нуклона, A – массовое число), средняя энергия отдачи T при изотропном рассеянии:

$$T = \frac{2AE}{(A+1)^2}. \quad (4.1.3)$$

Следовательно, потери энергии при рассеянии на единицу длины $\frac{dE}{ds} \sim \sigma_{el} T \sim A^{-\frac{1}{3}}$, то есть в первую очередь импульс передается более легким атомам. В случае ВТСП, где кислородные атомы, по крайней мере, в четыре раза легче остальных, это приводит, прежде всего, к разупорядочению кислородной подрешетки. Косвенным подтверждением этого является существенное различие между числами СНА на атом, необходимыми для аморфизации всего материала (1-2 СНА) и для уничтожения сверхпроводимости ($\sim 5 \cdot 10^{-2}$ СНА), поскольку зависимость критической температуры от содержания кислорода является давно установленным фактом. Цепочки столкновений формируются в направлении наиболее плотной упаковки (см., например, расчеты [214] методами молекулярной динамики). В силу слоистости материала это приводит к аморфизации медно-кислородных плоскостей. Иными словами, аморфизированные области выглядят как тонкие цилиндры с осью, перпендикулярной к плоскостям CuO_2 и дисками в этих плоскостях, причем радиусы цилиндров и дисков различаются примерно на порядок, [223, 228].

В случае многокомпонентной решетки при расчете дефектообразования учитывается [212, 220, 227] не только энергия $n_0\alpha_i < \sigma_i T_i >$, передаваемая каждой подрешетке в процессе первичных столкновений (здесь величина, обратная объему элементарной ячейки монокристалла типа 1:2:3 $n_0=1/abc$, $a=3,82 \text{ \AA}$, $b=3,89 \text{ \AA}$, $c=11,7 \text{ \AA}$; α_i - число атомов i -го вида в ячейке; скобки $<...>$ обозначают усреднение по спектру нейтронов), но также и перераспределение этой энергии в каскаде вторичных столкновений. Учет вышеназванных факторов в рамках модели [212, 220, 227] позволил получить оценку скорости введения дефектов $\frac{dn_j}{d\Phi}$ в j -подрешетку:

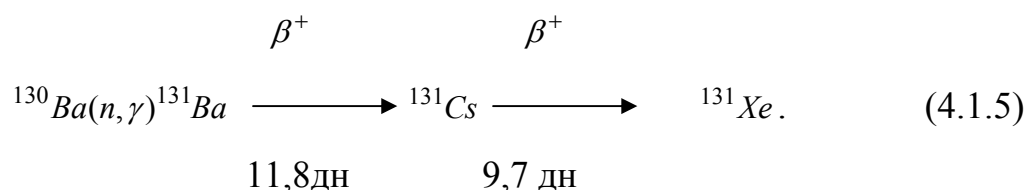
$$\frac{dn_j}{d\Phi} = \frac{n_0}{2T_j} \left[1 - \frac{2 \sum_{i \neq j} \alpha_i A_i A_j (A_i - A_j)^{-2}}{\sum_j \alpha_j} \right] \alpha_j < \sigma_j T_d^j > +$$

$$+ 2\alpha_j \sum_{i \neq j} \alpha_i < \sigma_i T_d^j > \frac{A_i A_j (A_i - A_j)^{-2}}{\sum_j \alpha_j} \quad , \quad (4.1.4)$$

где T_d^j - пороговая энергия образования дефекта в j -подрешетке. Формула (4.1.4) позволяет сделать расчет [212, 220] скорости введения вакансий кислорода при упругом рассеянии быстрых нейтронов в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, она оказалась достаточно высокой: $dn/d\Phi \approx 20 \text{ см}^{-1}$. По данным [220] оптимальные сверхпроводящие свойства соединения 1:2:3 приобретает при доле кислородных вакансий $\Delta n/n_0 \approx 0,1$. Авторы [220] констатируют, что для введения такой концентрации вакансий необходим флюенс $\Phi \approx 3 \cdot 10^{19} \text{ н/см}^2$, при этом вакансии кислорода должны располагаться упорядоченно (последнее может достигаться помимо облучения, также

путем радиационно-стимулированной диффузии или отжига). Исследования [229] показывают, что выбор оптимальных условий отжига керамик состава 1:2:3 и температурного режима приводит к восстановлению свойств облученных быстрыми реакторными нейтронами ($\Phi \sim 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) образцов.

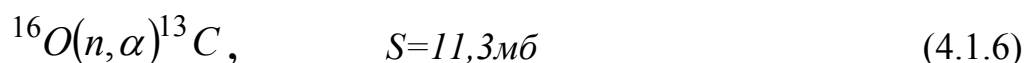
3) В отличие от радиационного облучения ВТСП-материалов быстрыми нейтронами (воздействующего на решетку кристалла в целом и приводящему к каскаду вторичных столкновений) облучение тепловыми нейтронами приводит к избирательному воздействию на определенную подрешетку. Энергия отдачи тепловых нейтронов в результате γ -излучения составляет $\sim 0,1 \text{ МэВ}$, то есть близка к энергии образования дефекта, следовательно, первично выбитый атом не образует каскада (дефекты остаются локализованными в окрестности соответствующей подрешетки). Достоинством такого воздействия на ВТСП-образец является тот факт, [220], что достичь необходимого результата можно при более низком (примерно на два порядка) флюенсе. В качестве недостатка нейтронного облучения как метода модификации свойств высокотемпературного сверхпроводника авторы [220] отмечают появление наведенной активности материала в результате облучения и ядерной реакции типа:



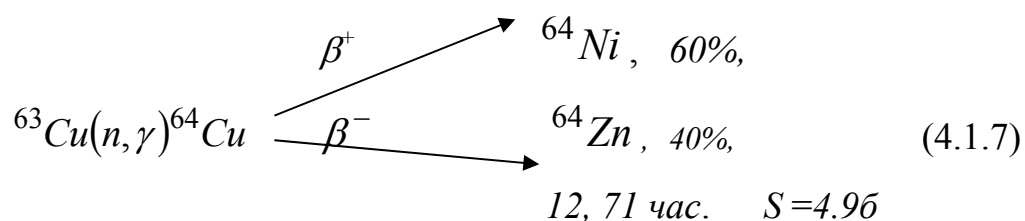
4.1.4. Другие формы радиационного воздействия на ВТСП.

1) Более подробно рассмотрим трансмутационный канал воздействия реакторных нейтронов на соединения типа 1:2:3. Учет этого канала влияния на изменение свойств ВТСП-материала существенен, если доля трансмутировавших атомов достигнет 1% его состава.

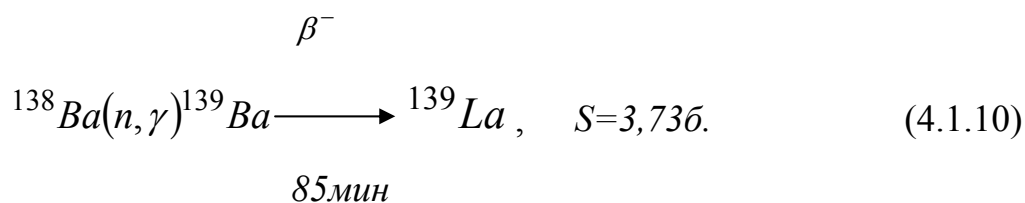
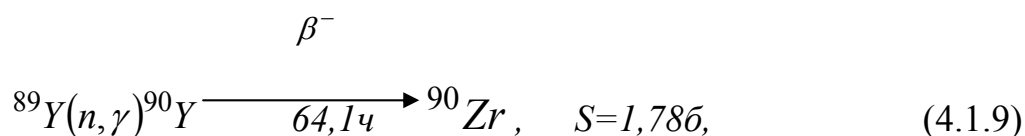
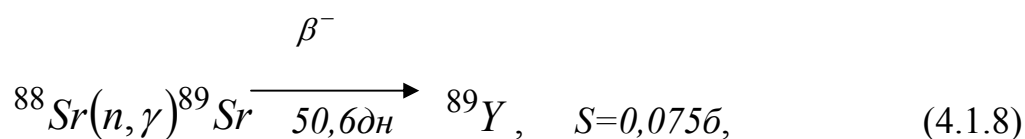
Трансмутации в образцах под облучением могут возникать [220] либо за счет пороговых реакций, сопровождающихся выходом заряженных частиц, либо – в результате (n, γ) - реакций, приводящих к нестабильным изотопам (с последующим β -распадом или κ -захватом), [230]. Для $YBa_2Cu_3O_y$ -соединения представляют интерес следующие реакции [230]: для кислорода -



S – сечение реакции, усредненное по спектру нейтронов деления [231];
для меди –



Кроме того, возможны также реакции во второй координационной сфере Cu(1) и Cu(2), оказывающие, по мнению авторов [220], «мягкое» воздействие на ВТСП:



2) Выше мы рассмотрели результаты упругого и неупругого воздействия реакторных нейтронов на 1:2:3 – соединения. Облучение ВТСП-образца пучками ионов, нуклонов, электронов чаще всего приводит к нарушению его кристаллической структуры вплоть до аморфизации и изменения химического состава, то есть к ухудшению сверхпроводящих свойств. Исключение составляют случаи, связанные с модификацией метастабильных ВТСП-структур, такие, например, как описанное в работе [229] восстановление сверхпроводящих свойств $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (после облучения быстрыми реакторными нейтронами) путем отжига.

Однако возможны и более «мягкие» механизмы воздействия излучением, связанные с возбуждением электронной подсистемы кристалла. Примером одного из таких механизмов служит подпороговое возбуждение решетки [232] – достаточно тонкий инструмент модификации свойств ВТСП, который также может приводить к образованию дефектов в кристалле, при этом атом получает энергию порядка 1эВ . Суть этого механизма состоит (в трактовке авторов [220]) в «выдавливании» из узла (за счет кулоновского отталкивания) многократно ионизованного аниона, принадлежащего т. н. выделенной группе (окружающих его катионов). С точки зрения эффективности, подпороговый механизм дефектообразования примерно сходен с трансмутационным, но с существенной разницей – он не приводит к наведенной активности вещества. Авторы [220] замечают, что температура облучения в данном случае должна быть ниже температуры отжига возникающих при таком облучении френкелевских пар дефектов.

О возбуждении электронной подсистемы ВТСП-керамики путем СВЧ облучения сообщили авторы [233]. В названной работе изучалось изменение магнитных характеристик $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{R}=\text{Er}, \text{Ho}$) под влиянием импульсного СВЧ излучения (при комнатной температуре, на частоте 10^{10}Гц с длительностью импульсов 20нсек , интервал между импульсами не менее 3мин. , энергия в одном импульсе 10^{-2}Дж , диапазон развертки

постоянного магнитного поля ± 450 э). В определенном интервале поглощенной мощности СВЧ излучения наблюдалось улучшение критических параметров сверхпроводника. Мощное СВЧ облучение возбуждает электроны проводимости и дипольные моменты образца, а наведенные СВЧ-токи могут вызвать диффузионный отжиг тонких его слоев.

3) К интересному эффекту привело освещение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -объекта видимым светом - значительному уменьшению сопротивления образца. Авторы [234, 235], наблюдавшие этот эффект в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -пленках (при $T \approx 273\text{K}$) вблизи перехода полупроводник-металл, $x \approx 0,4$, назвали его явлением замороженной фотопроводимости (ЗФП). Обнаруженное явление объяснялось генерацией под действием света дополнительных подвижных дырок в CuO_2 плоскостях (фотолегированием). Оказалось, что фотолегирование вызывает не только усиление металлических свойств облученных светом пленок, но может привести и к возникновению фотоиндуцированной сверхпроводимости (при низких температурах).

Исследование ЗФП [234, 235] в зависимости от содержания кислорода ($0 < x < 1$) позволило прояснить его природу. Известно [236], что при значении кислородного индекса $x \approx 0,4$ в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ осуществляется переход полупроводник-металл с переносом заряда — электронная плотность «оттягивается» от CuO_2 —плоскостей к $\text{Cu}(1)\text{-O}(1)$ —цепочкам в CuO_x плоскостях. Возникает дырочная проводимость (при низких температурах сверхпроводимость). При стремлении кислородного индекса к значению $x=0,4$ слева (то есть $x \leq 0,4$) переноса заряда не происходит. Однако этот переход может быть индуцирован под действием света. Поглощение фотона возбуждает электрон в CuO_2 —плоскости, перебрасывая его в верхнюю незаполненную зону проводимости, с некоторой вероятностью электрон может локализоваться на незаполненных орбиталях ионов O^- в цепочках CuO_x —плоскости или на

вакансиях O(1), O(4). Таким образом фотовозбужденная дырка остается свободной и увеличивает концентрацию носителей заряда (дырок) в проводящей CuO_2 –плоскости. Для $x > 0,4$ (металлическое состояние $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$) возбужденные электронные состояния в Cu(1)-O(1)–цепочках уже не являются изолированными – и явление ЗФП исчезает.

Выше описанное явление еще раз подтверждает зависимость сверхпроводящих свойств ВТСП от распределения ионов кислорода, его перераспределение между подрешетками 1:2:3-кристалла стимулирует переход из тетрагональной в орторомбическую фазу. Являясь агентом спаривания электронов проводимости, кислород играет важную роль в установлении сверхпроводящего состояния, [237].

4.1.5. Взаимодействие электрон-ионной системы с электромагнитным излучением.

Рассмотрим общие принципы взаимодействия электрон-ионной системы с электромагнитной плоской волной. Такое взаимодействие может быть описано линейным по потенциалу поля гамильтонианом:

$$H_{\text{int}} = \frac{\vec{A}_0}{c} \sum_j \frac{e_j}{m_j} \vec{p}_j \exp[i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)]. \quad (4.1.11)$$

Здесь $\vec{r}_j, \vec{p}_j, e_j, m_j$ - обозначают соответственно положение, импульс, заряд и массу заряженной частицы, а $\vec{A}_0, \vec{q}, \omega$ - амплитуду, волновой вектор и частоту волны. Получим выражение для вероятности перехода рассматриваемой системы из начального состояния $|i\rangle$ в конечное $|f\rangle$ под действием возмущения (4.1.11). Воспользовавшись связью между $\vec{E}$ и $\vec{A}$:

$\vec{E} = -\frac{1}{c} \dot{\vec{A}}$ и операторным тождеством: $\frac{e\vec{p}}{m} = \frac{d}{dt} \vec{P} = \frac{i}{\hbar} [\vec{H}, \vec{P}]$, удобно перейти

от $\vec{p} \cdot \vec{A}$ представления к $\vec{P} \cdot \vec{E}$ представлению ($\vec{P}$ – дипольный момент, $\vec{E}$ – электрическое поле) в выражении для вероятности перехода w_{if} :

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f \left| \langle i | H_{\text{int}} | f \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (4.1.12)$$

Если сделать важное предположение о сильной связи электрона с остовом (при этом соответствующие координаты электрона $\vec{r}_j \approx \vec{R}$), то искомая вероятность перехода принимает вид:

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\nu\nu'} \left| \left\langle \begin{smallmatrix} \nu \\ 0 \end{smallmatrix} \right| H_{\text{int}} \left| \begin{smallmatrix} \nu' \\ 0 \end{smallmatrix} \right\rangle \right|^2 \delta(E_{\nu'} - E_{\nu} - \hbar\omega), \quad (4.1.13)$$

где $\left| \begin{smallmatrix} \nu \\ 0 \end{smallmatrix} \right\rangle$ – колебательные состояния с энергией E_{ν} . Переходя в (4.1.13) к Фурье-представлению по времени t для δ -функции $\delta(t-t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \exp[i\omega(t-t')]$, можно связать (4.1.13) с тензором диэлектрической проницаемости $\hat{\varepsilon}$:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = -\frac{i}{\hbar \nu_0} \int_{-\infty}^{\infty} dt \theta(t) \langle [\vec{P}(t), \vec{P}(0)] \rangle \exp(i\omega t), \quad (4.1.14)$$

представляющим термодинамически [238] усредненный коммутатор дипольных моментов, взятых в разные моменты времени (ν_0 – объем системы). Коэффициент поглощения $\hat{\alpha}$ выражается мнимой частью диэлектрического тензора:

$$\hat{\alpha}(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} \text{Im} \hat{\varepsilon}(\omega), \quad (4.1.15)$$

здесь c^* - скорость света в среде.

Представим дипольные моменты $\mathbf{P}$ в виде разложения по смещениям ионов из положений равновесия. В линейном приближении это разложение принимает вид:

$$\vec{P}(t) = \sum_{\vec{R}} \hat{P}_{\vec{R}} \vec{u}_{\vec{R}}(t). \quad (4.1.16)$$

Выражение (4.1.16) позволяет свести коэффициент поглощения $\hat{\alpha}$ к гриновским функциям типа смещение-смещение [212]:

$$\hat{\alpha}(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c^* \hbar \nu_0} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \hat{P}_{\vec{R}} \hat{P}_{\vec{R}'} \int_{-\infty}^{\infty} dt \theta(t) \langle [\vec{u}_{\vec{R}}(t) \vec{u}_{\vec{R}'}(0)] \rangle \exp(i\omega t). \quad (4.1.17)$$

Несколько более сложной является связь спектра комбинационного рассеяния с той же гриновской функцией. Дифференциальное сечение рассеяния в приближении Плачека имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\omega_s d\Omega} &= \frac{\omega_s}{\omega_i} \left(\frac{e}{mc} \right)^2 \sum_{\nu, u} \frac{\exp(-\beta E_u)}{\sum_r \exp(-\beta E_r)} \delta \left[\omega_s - \omega_i + \frac{1}{\hbar} (E_\nu - E_u) \right] \times \\ &\times \left| \langle \nu | \vec{e}_s \hat{\Pi}(\vec{R}, \vec{q}_i, \vec{q}_s) \vec{e}_i | u \rangle \right|^2, \end{aligned} \quad (4.1.18)$$

где $\omega_i, \vec{q}_i, \vec{e}_i$ - частота, волновой вектор и поляризация падающего света; $\omega_s, \vec{q}_s, \vec{e}_s$ - соответствующие величины для рассеянного света. $\hat{\Pi}$ -

поляризационный оператор, который приближенно может быть записан через недиагональные матричные элементы дипольного момента $P_{0n}(\vec{R}, \vec{q}_s) = \sum_l \exp(-i\vec{q}_s \cdot \vec{R}_l) \langle 0 | \hat{P}_l | n \rangle$ по электронным состояниям $\langle 0 |, | n \rangle$:

$$\hat{\Pi}(\vec{R}, \vec{q}_i, \vec{q}_s) = \sum_n \frac{\omega_{0n}^2 P_{0n}(\vec{R}, \vec{q}_s) P_{n0}(\vec{R}, \vec{q}_i)}{\omega_i - \omega_{0n}}, \quad (4.1.19)$$

ω_{0n} - энергия перехода в возбужденные электронные состояния, энергия которых значительно больше колебательных энергий – поэтому в энергетических знаменателях ими можно пренебречь. В линейном приближении, применяя разложение по смещениям ионов (4.1.16) и используя формулу (4.1.19), получим дифференциальное сечение рассеяния, выраженное через гриновский коррелятор смещений, который содержит существенную зависимость от частоты (или параметра t).

Опыт построения общей теории рассеяния света в ВТСП-монокристалле с точечными дефектами (на основе [159]) содержится в [212]. Приложение этой теории к исследованию особенностей рассеяния световой волны подрешеткой апикального кислорода в сверхтонком $YBaCuO$ -слое с вакансиями рассмотрены в следующем подразделе.

4.2. Рассеяние света квазидвумерным кристаллическим слоем соединений типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

В данном подразделе исследованы особенности рассеяния ТМ-поляризованной световой волны подрешеткой апикального кислорода, обусловленные спецификой дисперсии фононного *n*-поляритона, локализованного в сверхтонком *YBaCuO*-слое. Оценено отличие угла рассеяния светового потока от угла отражения для максимума рамановского сдвига частоты. Показано, что вблизи резонансной частоты амплитуда *g*-осцилляций ионов мостикового кислорода резко возрастает и, следовательно, становится возможным наблюдение дополнительного (к объемному) рассеяния когерентных электромагнитных волн на стоксовой и антистоксовой частотах.

4.2.1. Введение. В связи с потребностью твердотельной электроники в эпитаксиальных нанокристаллических пленках и слоистых структурах с заданными характеристиками [239] растет интерес к изучению сверхтонких ВТСП-объектов, в частности, 1:2:3-соединений [184, 185, 240 - 242]. При этом в исследовании микроскопических механизмов сверхпроводимости, для контроля технологических процессов и оценки дефектности структуры таких квазидвумерных кристаллов высокоинформативными являются оптические методы, в том числе использующие комбинационное рассеяние (КР) света и КР на поверхностных поляритонах.

К настоящему времени многократно измерены спектры КР и инфракрасного (ИК) поглощения света соединений типа YBaCuO [212, 243 – 247], проведен детальный анализ колебательного спектра этих кристаллов. Использование методов колебательной спектроскопии

позволило идентифицировать фазовые превращения, изучить механизмы структурных неустойчивостей в объемных образцах [226, 243 - 247]. В тоже время детальное рассмотрение КР-спектров реальных кристаллов приводит к задаче о роли границ (внешние поверхности, межфазовые, междоменные границы и т. п.) в рассеянии света. Особый интерес представляет исследование свойств YBaCuO -кристаллов в зависимости от содержания в них кислорода [258, 259]. Замечено, что дефицит кислорода и кристаллическая структура вблизи поверхности и в объеме YBaCuO -монокристалла отличаются друг от друга. Последнее затрудняет интерпретацию экспериментов по электронному туннелированию и фотоэмиссии, осложняет выбор методики для определения индекса кислородного дефицита (вследствие малой длины когерентности ξ ВТСП типа YBaCuO экспериментальные данные часто определяются именно приповерхностным слоем d порядка ξ [216]).

Вышесказанное указывает на актуальность задачи о рассеянии света тонким $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -слоем. Рассмотрим особенности взаимодействия света с подрешеткой апикального кислорода $\text{O}(4)$ в квазидвумерном слое YBaCuO кристалла. Повышенное внимание к изучению рассеяния света на колебаниях мостикового (апикального) кислорода $\text{O}(4)$ обусловлено тем, что именно с флуктуацией позиций последнего связывают сверхпроводящее спаривание в 1:2:3-соединениях (см. [237], а также работы [248, 257] и приведенные в них ссылки).

Известно, что рамановски активной A_g -моды c -колебаний ионов апикального кислорода $\text{O}(4)$ соответствует частота 500 см^{-1} [243]. Эта мода существенно смягчается при росте дефицита кислорода x [244], а при переходе к $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ трансформируется в широкий пик около 480 см^{-1} [243], [212] (см. рис 4.2, 4.3 настоящей работы). Выше линии 500 см^{-1} имеются уширенные линии, максимумы которых приходятся на частоты $580...600 \text{ см}^{-1}$, $630...650 \text{ см}^{-1}$ [212, 226, 243, 245], причем симметрия рамановской моды 580 см^{-1} тоже A_g . Форма и интенсивность этих полос

меняется в зависимости от дефектности кислородной подрешетки. С другой стороны, вышеприведенные полосы проявляются и в ИК спектрах, происхождение полосы $580...600\text{ см}^{-1}$ авторы [243] связывают со смешиванием ИК-активных мод с КР-активными (конкретный механизм этого смешивания не указан). Появление дополнительной полосы авторы [246] связывают с нарушением правил отбора в дефектной структуре и возникновением сверхструктур в результате упорядочения кислородных вакансий. В работе [245] эта полоса приписана валентным колебаниям дефектных (без одного иона кислорода) групп $\text{O}(4)\text{-Cu}(1)\text{-O}(4)$. В [247] дано объяснение зависимости интенсивности пика 500 см^{-1} и полосы около 590 см^{-1} («дефектная» мода) от параметра кислородного дефицита x (исходя из модели двухянного потенциала иона $\text{O}(4)$, для различных температурных режимов).

4.2.2. Модель.

1) Рассмотрим рассеяние света квазидвумерной кристаллической $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -структурой более детально. Поскольку массы Ba, Y, Cu, O относятся как 8,6:5,6:4:1, ограничимся простой моделью, согласно которой тяжелые ионы Ba, Y, Cu образуют жесткий слоистый каркас (каждая ячейка кристалла содержит шесть перпендикулярных оси C слоев: Y, BaO, CuO_2 , CuO_x , CuO_2 , BaO, см. рис. 4.1), а легкие ионы кислорода колеблются.

В совершенных кристаллах с центром инверсии (к которым относятся и соединения 1:2:3) рамановски активные фононы соответствуют симметричным смещениям (g -типа) ионов, а ИК-активные – антисимметричным смещениям (u -типа). Исследуем роль осциллирующего вдоль оси c мостикового кислорода $\text{O}(4)$ в рассеянии света. Симметричные g -смещения Q_g изменяют длину связи группы $\text{O}(4)\text{-Cu}(1)\text{-O}(4)$ и, следовательно, определяют модуляцию поляризуемости $\hat{X}$, обуславливают КР света. Антисимметричные u -смещения Q_u ионов $\text{O}(4)$ связаны с соответствующими колебаниями взаимодействующего со светом

дипольного момента ионов. Благодаря взаимодействию и-фононных и электромагнитных мод, в кристалле существуют фононные поляритоны.

Иная ситуация складывается в реальном кристалле, имеющем дефекты (вакансии, поверхности и т. п.), здесь правила отбора по четности не выполняются. Нарушение порядка в кислородной подрешетке приводит к появлению в КР-спектрах YBaCuO-кристалла особенностей фононных состояний и обуславливает КР-активность практически всех фононных мод. В частности, при наличии кислородных вакансий в мостиках O(4)-Cu(1)-v или при расположении групп O(4)-Cu(1)-O(4) вблизи поверхности нормальные колебания ионов O(4) вызывают появление дипольного момента (таким образом, они – активны в ИК-поглощении) и, одновременно, эти колебания связаны с деформацией химической связи Cu(1)-O(4). Последний факт приводит к рамановскому рассеянию света на дипольно активных колебаниях O(4). Возможно, такие ИК-моды квазирамановского типа, ставшие активными вследствие нарушения симметрии кристаллической структуры, проявились, согласно [243], в КР-спектрах YBaCuO.

В качестве модельной задачи рассмотрим рассеяние светового потока подрешеткой апикального кислорода в квазидвумерном YBaCuO-слое в рамках феноменологического подхода [195]. Частота падающего на поверхность кристалла света ω_i имеет порядок характерной электронной частоты 10^{15} с^{-1} , но значительно превышает частоты Ω_u, Ω_g колебаний ионов O(4) и фононных поляритонов Ω . Последнее обстоятельство позволяет описывать модуляцию электронной поляризуемости слоя, определяющей КР на поляритонах, в рамках адиабатического приближения Плачека [248].

2) В то время, как дисперсия поляритонов в массивных образцах достаточно хорошо изучена [186], в пленках, толщина которых d имеет порядок радиуса возбуждения, это явление все еще представляет интерес. В работах [195, 200, 242, 249, 250] изучалось взаимодействие сверхтонкого

кристаллического слоя с электромагнитной волной частоты Ω с волновым вектором $\mathbf{q}$ ($d \ll 2\pi/q$) в плоскости пленки (см. подраздел 3.1). В этом случае использовалось континуальное приближение для описания наводимой полем поляризации квазидвумерного слоя. Запись уравнений Максвелла с источниками на поверхности в $(\omega, \mathbf{k}, z)$ –представлении позволила исключить нормальные к пленке компоненты поля, выразив их через планарные. В результате – получены две линейно независимые системы уравнений, описывающие s- и p-моды - уравнения (3.1.2)-(3.1.3). Из условия разрешимости этих уравнений для самосогласованного описания системы «монослой+поле», дополненных соответствующими материальными уравнениями (3.1.9) с модельной функцией отклика (3.1.15), следуют законы дисперсии локализованных в таком слое одной нормальной $\mathbf{n}$ -моды и двух планарных: β - моды ($\beta = q/q$) и α -моды ($\vec{\alpha} = \vec{n} \times \vec{\beta}$) (см. рис. 3.1).

4.2.3. Дифференциальная характеристика рассеяния света.

1) Рассмотрим подробнее рассеяние света кислородной подрешеткой в сверхтонкой кристаллической $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -пластинке, содержащей кислородные вакансии в мостиках O(4)-Cu(1)-O(4) (толщина пленки $d \ll \lambda$ - длины волны света). При этом нормаль $\mathbf{n}$ YBaCuO-слоя ориентирована вдоль оси c . Пусть падающая под углом Θ_i на поверхность

слоя ТМ-поляризованная световая волна
$$\begin{pmatrix} \vec{E}_i \\ \vec{B}_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{E}_0 \\ \vec{B}_0 \end{pmatrix} \exp(-i\omega_i t + i\vec{k}_i \cdot \vec{r})$$
 с

частотой ω_i в ИК-области спектра, вдали от магнитодипольных переходов, и волновым вектором $\vec{k}_i$ рассеивается под углом Θ_s на колебаниях дипольных моментов ионов O(4) с генерацией локализованных в слое нормальных поляритонов $\Omega_n(\vec{q})$ (далее индексы «i» и «s»

обозначают соответственно падающую и рассеянную электромагнитную волну).

На площадку S за промежуток времени T_0 падает световой поток с энергией

$$W_i = \int_{S, T_0} dt d\sigma (c / 4\pi) [\vec{E}_i \times \vec{B}_i] \cdot \vec{n} . \quad (4.2.1)$$

Эта волна генерирует в рассматриваемом слое токи и поляризацию, которые создают поле рассеянной волны (с напряженностями $\delta \vec{E}_s$ и $\delta \vec{B}_s$, электрической и магнитной соответственно), энергия которой описывается аналитическим выражением:

$$W_s = \int_{S, T_0} dt d\sigma (c / 4\pi) [\delta \vec{E}_s \times \delta \vec{B}_s] \cdot \vec{n} . \quad (4.2.2)$$

Исходим из того, что в планарной системе безразмерной характеристикой рассеяния света является величина

$$W = W_s / W_i . \quad (4.2.3)$$

Задача состоит в нахождении связи между напряженностями полей рассеянной и падающей волн. Считаем эту связь линейной (причем поле в тонкой YBaCuO-пленке практически не зависит от координаты $z \parallel c$), так как $d \ll \lambda$, его можно определить как полусумму полей слева и справа от слоя: $\vec{E}_{in} = (\vec{E}_l + \vec{E}_r) / 2$.

Из линейности уравнений Максвелла следует и линейный характер связи поля внутри слоя с полем падающей волны: $\vec{E}_{in} = \hat{A} \cdot \vec{E}_i$. Поскольку

сверхтонкая пластинка практически прозрачна, $\hat{A} \approx \hat{I}$ (отличие $\hat{A}$ от единичной матрицы $\hat{I}$ порядка $\omega_i d / c$). Благодаря трансляционной симметрии в плоскости слоя, внутреннее поле имеет ту же частоту и планарную компоненту волнового вектора, что и поле падающей волны. Вдали от магнитодипольных переходов поверхностная плотность генерируемых падающей волной дипольных моментов $\vec{\Pi}(\vec{r}_{\parallel}, t)$ равна $\vec{\Pi}_0 + \delta \vec{\Pi} = \hat{\chi} \cdot \vec{E}_{in}$. Где $\vec{\Pi}_0$ - поверхностная плотность дипольных моментов ионов пленки, колеблющихся с теми же частотой и планарным волновым вектором, что и поле падающей волны. Электронная поляризуемость $\hat{\chi}$ кристаллической пленки модулируется фононными возбуждениями и, таким образом представима в виде:

$$\hat{\chi}(\vec{u}) = \hat{\chi}(0) + d\hat{\alpha} \cdot \vec{u}, \quad (4.2.4)$$

здесь $\hat{\alpha}$ - тензор КРС. Его вклад в поляризацию, обусловленный смещениями $\vec{u}$ ионов пленки, равен

$$\delta \vec{\Pi}(\vec{r}_{\parallel}, t) = \sum_i d\hat{\alpha}^i u_i \vec{E}_{in} \quad (4.2.5)$$

(i – индекс, характеризующий данную нормальную колебательную моду). В общем случае поляризация $\delta \vec{\Pi}$ создает рассеянное поле $\delta \vec{E}_s$. Переходя к фурье-компонентам (по частоте ω_s и планарной компоненте волнового вектора $\vec{k}_{\parallel}^s$), получим связь:

$$\delta \vec{E}_s^{\omega_s, \vec{k}_{\parallel}^s} = \frac{i\omega_s}{c} \hat{M} \cdot \delta \vec{\Pi}^{\omega_s, \vec{k}_{\parallel}^s}, \quad (4.2.6)$$

матрица $\hat{M} = \left(\vec{\alpha} \vec{\alpha} + \vec{\beta} \vec{\beta} \cos^2 \theta_s + \vec{n} \vec{n} \sin^2 \theta_s \right) \cos^{-1} \theta_s$. Используя свойства равенств (4.2.1)-(4.2.3), (4.2.5), (4.2.6), найдем, согласно [4, 238, 251, 252], дифференциальную характеристику рассеяния (ДХР):

$$\frac{d^2 W}{dO d\omega_s} = \frac{\omega_s^4}{c^4} \frac{\cos \theta_s}{\cos \theta_i} \vec{e}_0 \hat{\alpha}^i \hat{M} \hat{\alpha}^i \vec{e}_0 \langle u_i u_i \rangle^{\Omega, \vec{q}}, \quad (4.2.7)$$

где dO - элемент телесного угла, $\vec{e}_0$ - единичный вектор поляризации падающей волны, $\langle u_i u_i \rangle^{\Omega, \vec{q}}$ - фурье-компонента корреляционной функции смещений ионов пленки, явный вид которой определяется динамикой элементарных возбуждений, модулирующих электронную поляризуемость.

2) Целесообразно поляризацию пленки $\delta \vec{\Pi}$ разделить на две части: одна связана со смещениями ионов О(4) в бездефектных мостиках О(4)-Cu(1)-О(4), а другая – с колебаниями О(4) в мостиках с вакансиями. Для определенности именно такой вид дефектов будем исследовать в дальнейшем. Рассмотрим вклад в КРС лишь последних. Поскольку существует два типа кислородных мостиковых вакансий, введем два типа смещений u_i ионов О(4) в ячейке с вакансией: $i = 1$ при наличии вакансии «над» ионом Cu(1) и $i = 2$ - для вакансии «под» Cu(1). Припишем дефектной ячейке концентрацию вакансий $C_i = 1$, а бездефектной - $C_i = 0$ ($i = 1, 2$). Полагаем, что дефекты C_1 и C_2 в среде распределены равномерно, при этом имеет место выражение: $\langle C_i^m C_j^n \rangle = C \delta_{ij} \delta_{mn}$. В континуальном приближении последнее равенство принимает вид:

$$\langle C_i(\vec{r})C_j(\vec{r}') \rangle = C\delta_{ij}\delta^3(\vec{r}-\vec{r}')\nu_0, \quad (4.2.8)$$

ν_0 - объем элементарной ячейки.

Оператор взаимодействия дипольного момента смещений $u_{1(2)}$ кислорода в дефектных ячейках с внутренним электромагнитным полем запишем в форме: $\sum_l Ze\vec{E}_{in}^l \cdot (u_1^l C_1^l + u_2^l C_2^l)$, Ze - заряд иона O(4), l - номер кристаллической ячейки. Благодаря взаимодействию фононных и электромагнитных мод, в кристалле существуют поляритоны. Закон дисперсии этих элементарных возбуждений $\Omega_p = \Omega_p(\vec{q})$ следует из условия существования нетривиального решения системы линейных однородных уравнений относительно фурье-компонент смещений $u_i^{\Omega, \vec{q}}$ и поля $\vec{E}_{in}^{\Omega, \vec{q}}$:

$$\hat{G}(\Omega, \vec{q}) \cdot \begin{pmatrix} \vec{u}_1^{\Omega, \vec{q}} \\ \vec{u}_2^{\Omega, \vec{q}} \\ \vec{E}_{in}^{\Omega, \vec{q}} \end{pmatrix} = 0. \quad (4.2.9)$$

Поскольку рассматривается область волновых векторов в окрестности центра зоны Бриллюэна (где дисперсией фононов можно пренебречь), то в качестве модели кристалла можно использовать модель Дебая, согласно которой собственные частоты колебаний вакансий Ω_v не зависят от $\vec{q}$. В этой модели матрица $\hat{G}$ имеет вид:

$$\hat{G}(\Omega, \vec{q}) = \frac{m}{a^2} \begin{pmatrix} -\Omega^2 - i\gamma \Omega + \Omega_v^2 & 0 & -\frac{Ze}{m} C_1 \\ 0 & -\Omega^2 - i\gamma \Omega + \Omega_v^2 & -\frac{Ze}{m} C_2 \\ \frac{\Omega}{c} \frac{Zed}{\nu_0} C_1 M_{zz} & -\frac{\Omega}{c} \frac{Zed}{\nu_0} C_2 M_{zz} & -1 + \frac{\Omega}{c} \chi_\infty M_{zz} \end{pmatrix}. \quad (4.2.10)$$

Здесь γ - характеристика затухания колебаний вакансии, m – масса иона O(4), a - постоянная квазидвумерной ячейки. Поскольку рассматриваются колебания мостикового кислорода вдоль оси c , то можно ограничиться z -компонентами $u_{1(2)}^{\Omega, \vec{q}}$, компонентами M_{zz} и α_{zz}^i тензоров $\hat{M}$ и $\hat{\alpha}^i$, а также соответствующими компонентами $\vec{E}_{in}^{\Omega, \vec{q}}$.

Матрица $\hat{G}^{-1}$, обратная к $\hat{G}$ представляет собой функцию отклика пленки. Ее мнимая часть, согласно флуктуационно-диссипационной теореме [238], пропорциональна корреляционной функции $\langle u_i C_i u_{i'} C_{i'} \rangle$ ($i = 1, 2$, подразумевается как тепловое, так и конфигурационное усреднение):

$$\langle u_i C_i u_{i'} C_{i'} \rangle^{\Omega, \vec{q}} = \frac{i\hbar}{4\pi} \left[\left(G_{ii}^{-1} \right)^* - G_{ii'}^{-1} \right] cth \frac{\hbar\Omega}{2kT}. \quad (4.2.11)$$

Хотя наведенная поляризация пленки, промодулированная смещениями ионов в дефектных мостиках O(4)-Cu(1)-O(4), равна нулю, тем не менее ее корреляционная функция отлична от нуля.

В результате непосредственных вычислений ненулевыми оказываются лишь диагональные матричные элементы G_{11}^{-1} и G_{22}^{-1} :

$$G_{11(22)}^{-1} = C_{1(2)} m^{-1} \left[-\Omega^2 - i\gamma \Omega + \Omega_v^2 + \frac{d(Ze)^2 (C_1 + C_2) M_{zz} \Omega}{mc\nu_0 (1 - M_{zz} \chi_\infty \Omega c^{-1})} \right]^{-1}, \quad \text{которые}$$

связаны с корреляцией смещений ионов $u_{1(2)}^l$. Перекрестные матричные элементы $G_{12}^{-1} = 0$ (корреляция смещений u_1^l и u_2^l в данном приближении отсутствует). В окрестности поляритонного резонанса $G_{11(22)}^{-1}$ имеют полюсный характер:

$$G_{11(22)}^{-1} = C_{1(2)} m^{-1} \left[-\Omega^2 + \Omega_p^2(\vec{q}) + 2i\Gamma(\Omega)\Omega_p(\vec{q}) \right]^{-1}, \quad (4.2.12)$$

$$\text{где } \Gamma(\Omega) = \gamma(\Omega) \left[1 + (C_1 + C_2) \frac{(cq/\Omega)^2}{\left[(cq/\Omega)^2 - 1 \right]^{3/2}} \frac{d}{2c\Omega_p} \frac{(Ze)^2}{m\nu_0} \right]^{-1}. \quad \text{Видно, что}$$

$\Gamma(\Omega) \approx \gamma(\Omega)$, то есть в рассматриваемом приближении ширина контура рассеяния слабо зависит от угла рассеяния Θ_s .

Таким образом, используя в качестве корреляционной функции выражение (4.2.11), получим (с учетом (4.2.12)) ДХР для конкретного случая КРС на поляритонах в тонких кристаллических YBaCuO-пленках с кислородными вакансиями в мостиках O(4)-Cu(1)-O(4):

$$\frac{d^2 W}{d\Omega d\omega_s} = \varphi(\Theta_i, \Theta_s) \frac{\omega_s^4}{c^4} a^2 d^2 (a_{zz}^i)^2 \frac{\hbar}{2\pi m \Omega_p} \frac{4\Gamma \text{cth}(\hbar\Omega/2kT)}{\left[-\Omega + \Omega_p(\vec{q}) \right]^2 + \Gamma^2}, \quad (4.2.13)$$

функция $\varphi(\Theta_i, \Theta_s) = (\sin^2 \Theta_i \sin^4 \Theta_s / \cos \Theta_i \cos \Theta_s)$ - геометрический фактор.

3) Сопоставление найденной ДХР для пленки с дефектными узлами О(4) (выражение (4.2.13)) с соответствующим выражением $d^2W/dOd\omega_s$ для бездефектной пленки приводит вблизи поляритонных частот $\Omega \rightarrow \Omega_p$ к следующему отношению (величины, соответствующие дефектной пленке имеют индекс “d”):

$$\frac{(ДХР)_d}{ДХР} = \frac{\left(\alpha_{zz}^i\right)_d^2 \Omega_v \Gamma}{\left(\alpha_{zz}^i\right)^2 \Omega_p \Gamma_d} \frac{cth\left(\hbar\Omega_p / 2kT\right)}{cth\left(\hbar\Omega_v / 2kT\right)} 2C. \quad (4.2.14)$$

Из (4.2.14) следует, что в рамках обсуждаемой модели, в предположении однопорядковости различия величин $(\alpha_{zz}^i)_d, \alpha_{zz}^i$ и Γ_d, Γ - отношение интенсивности рассеянного света в дефектной пленке к аналогичной характеристике бездефектной пленки имеет порядок концентрации дефектов. В рамках рассмотренных предположений интенсивность дефектной линии спектра КРС будет слабее в C раз. В то же время, ширина этой линии (по сравнению с аналогичной линией для бездефектной пленки) существенно не меняется. Согласно эксперименту [245], интенсивность дефектной линии хотя и меньше интенсивности основного пика (500 см^{-1}), тем не менее, сопоставима с аналогичной величиной в бездефектной пленке. Отсюда следует, что $(\alpha_{zz}^i)_d$ превосходит α_{zz}^i . Этот факт, как и уширение дефектной линии, можно объяснить наличием взаимодействия собственных колебаний вакансии с A_g -фононами, имеющими большой волновой вектор и частоту, лежащую вблизи собственной частоты колебаний дефекта (в этом случае указанное

взаимодействие будет сильным). Учет последнего приведет к перенормировке $(\alpha_{zz}^i)_d$.

В связи с использованием ВТСП-материалов в условиях радиоактивного облучения актуально изучение закономерностей деградации высокотемпературных сверхпроводников под действием ионного, нейтронного и электронного облучения [214, 223, 226, 228, 260, 261]. В рамках этой проблемы изучение поведения кислородной подсистемы (определяющей транспортные свойства ВТСП), чувствительности этих материалов к наличию таких радиационных дефектов, как кислородные вакансии, представляет значительный интерес. Рассмотренная методика была использована [253] при изучении генерации поляритонов в сверхтонкой YBaCuO-пленке полем движущихся β -частиц и исследовании зависимости рассеянного излучения от скорости потока электронов и геометрии его движения относительно ВТСП-пленки. Снятие КРС-спектров одновременно с β -облучением может дать последовательность «мгновенных» состояний кислородной подсистемы, динамику ее изменения.

4.2.4. Комбинационное рассеяние света квазидвумерным приповерхностным слоем YBaCuO-кристалла.

1) В предыдущем разделе мы рассмотрели КРС на дипольно активных колебаниях O(4) при наличии вакансий в мостиках O(4)-Cu(1)-O(4). Подобное явление, связанное со смешиванием g - и u -мод колебаний ионов вдоль оси c (но не в объеме, а в приповерхностном слое), должно наблюдаться на границе (110), так как симметрия этой поверхности ниже симметрии пространственной группы кристалла. Исследованию рассеяния света приповерхностным слоем 1:2:3-соединений посвящен настоящий раздел.

На языке квазичастиц элементарный КР-процесс сводится либо к реакции распада возбуждающего фотона $(\omega_i, \vec{k}_i)$ на другой фотон $(\omega_s, \vec{k}_s)$ и фононный поляритон $(\Omega_n, \vec{q})$ - в случае стоксова процесса, либо к рождению фотона $(\omega_s, \vec{k}_s)$ в результате столкновения фотона $(\omega_i, \vec{k}_i)$ и поляритона $(\Omega_n, \vec{q})$ - для антистоксова процесса. Соответствующие этим процессам законы сохранения энергии и импульса имеют вид:

$$\omega_s(\vec{k}_s) = \omega_i(\vec{k}_i) \pm \Omega_n(\vec{q}), \quad \vec{k}_s = \vec{k}_i \pm \vec{q}. \quad (4.2.15)$$

В рамках приближения [195] для рассматриваемой области ИК-области спектра закон дисперсии фононных n -поляритонов в квазидвумерном кристаллическом слое соединений типа YBaCuO выражается уравнением :

$$\sqrt{q^2 - \Omega^2 / c^2} = 2\pi q^2 \chi_n(\Omega). \quad (4.2.16)$$

(см. п. 3.1). Для конкретизации модели поляризуемость слоя $\hat{\chi}$ выберем в однорезонансном приближении:

$$\chi_n(\Omega) = \chi(\infty)(\Omega_0^2 - \Omega^2) / (\Omega_r^2 - \Omega^2). \quad (4.2.17)$$

Здесь Ω_r - резонансная частота, $\Omega_0 = \Omega_r \sqrt{\chi(0) / \chi(\infty)}$ - частота прозрачности слоя. Анализ уравнений (4.2.16) и (4.2.17) показывает, что дисперсионная кривая – немонотонна (см рис. 3.1), она берет начало в точке (0,0) (q, Ω)-плоскости, затем функция $\Omega(q)$ растет и, не достигая линии $\Omega = \Omega_r$, падает (в пределе – до нуля в области больших q).

Максимум частоты Ω_m n -поляритона незначительно отличается от Ω_r , на величину порядка $(\Omega_r d / c)^2$. Следовательно:

$$\chi(\Omega_m) = \sqrt{2} q_m / 2\pi, \quad (4.2.18)$$

где волновой вектор $q_m \approx \sqrt{2} \Omega_r / c$. Описанное поведение дисперсионной кривой показывает, что некоторой частоте Ω_1 вблизи характеристической частоты поляризуемости пленки $\Omega_r^{(n)}$ соответствуют две волны с разными волновыми векторами $q_1 \neq q_2$. Особенности полученной дополнительной волны обсуждались в п. 3.1 раздела 3. Таким образом, рамановский сдвиг частоты $\Omega(\Theta) = \omega_s - \omega_i$ резко уменьшается как при уменьшении угла рассеяния Θ_s от значения $\Theta_s = \Theta_i$, так и при его увеличении от того же значения.

Исследуем максимальный рамановский сдвиг для Ω вблизи Ω_r (соответственно $q \rightarrow q_m$), приняв во внимание, что дифференциальная характеристика рассеяния света достигает максимального значения при $\Omega \rightarrow \Omega_r$ ([251, 252]) и взяв в расчет закон сохранения планарной компоненты волнового вектора:

$$k_i \sin \Theta_i - k_s \sin \Theta_s = \pm q. \quad (4.2.19)$$

Последнее равенство легко трансформируется в следующее соотношение: $\omega_i \sin \Theta_i - \omega_s \sin \Theta_s = \sqrt{2} \Omega_r$. Обозначим величину отличия между углом рассеяния света и углом отражения $\Delta\Theta$ ($\Theta_s = \Theta_i \pm \Delta\Theta$). Учитывая, что $\Omega \ll \omega_i, \omega_s$ также, как и $\Delta\Theta \ll \Theta_i, \Theta_s$ получим равенство:

$$(\Delta\Theta)^2 + 2\Delta\Theta \operatorname{ctg}\Theta_i \approx 2\sqrt{2} \frac{\Omega_r}{\omega_i \sin\Theta_i}. \quad (4.2.20)$$

Решением уравнения (4.2.20) является следующее выражение:

$$\Delta\Theta = \pm \frac{\sqrt{2}\Omega_r}{\omega_i \cos\Theta_i}. \text{ Следовательно, для частоты } \omega_i = 1.1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1} \text{ падающего}$$

под углом $\pi/3$ на поверхность рассматриваемого кристаллического слоя светового пучка, рассеянного на колебаниях решетки частоты $\Omega_r = 500 \text{ см}^{-1}$, получим численное значение величины отличия (угла рассеяния от угла отражения) $\Delta\Theta \approx \pm 0.75^\circ$.

2) В нулевом приближении ионы O(4) в мостиках O(4)-Cu(1)-O(4) не взаимодействуют друг с другом и z-колебания O(4) двукратно вырождены по частоте Ω_0 . Если «включить» взаимодействие между ионами O(4₁) и O(4₂) («1» и «2» обозначают положение ионов апексного кислорода соответственно «над» и «под» Cu(1)), то потенциальная энергия взаимодействия, определяющаяся разностью смещений O(4_{1,2}), соответственно Q₁ и Q₂, равна $m\Delta\Omega_1^2(Q_1 - Q_2)/\sqrt{2}$. При переходе к нормальным координатам

$$Q_u = (Q_1 + Q_2)/\sqrt{2}, \quad Q_g = (Q_1 - Q_2)/\sqrt{2} \quad (4.2.21)$$

получим линейно независимые колебания с частотами

$$\Omega_u = \Omega_0, \quad \Omega_g = \sqrt{\Omega_0^2 + \Delta\Omega_1^2}. \quad (4.2.22)$$

Отметим, что частота Ω_0 формируется в результате взаимодействия кислорода O(4) с ионами меди Cu(1) и Cu(2). У поверхности кристалла

энергия связи меди с кислородом отличается от своего объемного значения. В случае даже малой поправки $\Delta\Omega$ к частоте поверхностного кислорода, вызванной искажением симметрии решетки (из-за наличия вакансий, поверхностей и пр.), теряют смысл симметричные g и антисимметричные u комбинации координат. Оба нормальные колебания как растягивают связь Cu(1)-O(4), то есть проявляются в рамановских спектрах, так и создают дипольный момент, то есть активны в ИК-поглощении. Доля g - и u -компонент в новых нормальных модах $Q_{\tilde{g}}$ и $Q_{\tilde{u}}$ существенно зависит от соотношения $\alpha = (\Delta\Omega)^2 / (\Omega_g^2 - \Omega_u^2)$:

$$Q_{\tilde{u}} = Q_u - \alpha Q_g, \quad Q_{\tilde{g}} = Q_g + \alpha Q_u, \quad (4.2.23)$$

а соответствующие частоты имеют вид:

$$\Omega_{\tilde{u}}^2 = \Omega_u^2 - (\Delta\Omega)^2 / 2, \quad \Omega_{\tilde{g}}^2 = \Omega_g^2 - (\Delta\Omega)^2 / 2. \quad (4.2.24)$$

Согласно данным эксперимента [212, 226] величина $\Delta\Omega$ составляет до 5% от Ω_u, Ω_g (см. рис.4.2, 4.3).

Если $\alpha \gg 1$, дипольно (и рамановски) активные смещения входят в нормальные координаты с примерно одинаковым весом. Но если $\alpha \ll 1$, то потенциальная энергия колебаний приповерхностной пары ионов O(4) равна:

$$U = \frac{m}{2} \left(\Omega_u^2 - \frac{\Delta\Omega^2}{2} \right) (Q_u - \alpha Q_g)^2 + \frac{m}{2} \left(\Omega_g^2 - \frac{\Delta\Omega^2}{2} \right) (Q_g + \alpha Q_u)^2, \quad (4.2.25)$$

а нормальные колебания близки к четным или нечетным. Из (4.2.23) видно, что в моде квазирамановского типа $Q_{\tilde{g}}$ имеется примесь дипольно активного колебания. Возможно, подобные ИК-моды, ставшие активными вследствие нарушения кристаллической структуры (разупорядочение или наличие кислородных дефектов), наблюдались, согласно работе [254], в рамановских спектрах $YBa_2Cu_3O_7$. С другой стороны, близкие к A_{2u} дипольно активные колебания содержат с таким же весом примесь g-колебаний, активных в КРС-спектрах. Такое смешивание g- и u-мод в тонком приповерхностном слое $YBaCuO$ монокристалла имеет ряд следствий: комбинационное рассеяние света на поверхностных поляритонах и генерацию второй оптической гармоники.

3) Рассмотрим подробнее первое из упомянутых выше следствие. Пусть падающая в вакууме на поверхность $YBaCuO$ -кристалла p -поляризованная электромагнитная волна $\vec{E}_i$ индуцирует в приповерхностном слое на стоксовой и антистоксовой частотах поляризацию $\delta\vec{P} = \delta\hat{\chi} \cdot \vec{E}_i$. Согласно модели [195], ввиду малости толщины слоя поле в нем вдоль оси z (направленной перпендикулярно слою) можно считать однородным. В этом случае $\vec{P} = \delta(z)\vec{\Pi}(0)$ и поверхностная плотность дипольного момента равна $\vec{\Pi} = \hat{\chi}(\omega) \cdot \vec{E}_i \cdot d$. Считаем, как и ранее (см. пп. 4.2.3 текущего раздела), что частота ω_i падающего на поверхность света имеет тот же порядок, но не совпадает с лежащей в оптическом диапазоне характерной электронной частотой. В то же время ω_i значительно превышает частоты колебаний ионов $O(4)$ и поверхностных поляритонов: $\omega_i \gg \Omega_0, \Omega$. Последнее обстоятельство позволяет описывать обуславливающую комбинационное рассеяние на поверхностных поляритонах модуляцию электронной поляризуемости $\hat{\chi}$

слоя в рамках адиабатического приближения. Поскольку толщина приповерхностного слоя значительно меньше длины волны поляритона $2\pi/q$ ($qd \ll 1$), то модуляция поляризуемости $\delta\hat{\chi}$, следуя теории Плачека [248], описывается формулой:

$$\delta\chi_{ij} = \frac{\partial\chi_{ij}}{\partial Q_g} Q_g(0) \exp(-i\Omega t + iq \cdot \vec{r}) + k.c., \quad (4.2.26)$$

Здесь $Q_g(0) = \alpha \frac{Ze}{m} E_z^{pol} \left(\Omega_0^2 - \Omega^2 - i\gamma\Omega \right)^{-1}$ - примесь g-колебаний в смещении ионов под действием поляритона, $\vec{E}^{pol}$ - электрическое поле, сопровождающее оптические колебания решетки.

Поверхностная плотность дипольного момента $\vec{\delta\vec{P}}$ генерирует на стоксовой и антистоксовой частотах поле рассеяния $E_s = 2\pi\vec{k}_s \cdot \vec{\delta\vec{P}}$, имеющее, согласно [195], также p -поляризацию. При этом интенсивность I_s рассеянного светового потока определяется [249] выражением:

$$I_s = I_i 4\pi^2 Q_g^2(0) \left(\partial\chi_{zz} / \partial Q_g \right)^2 (\omega_s d / c)^2 \text{tg}^2 \Theta_s. \quad (4.2.27)$$

Поскольку область кристалла, в которой происходит смешивание мод противоположной четности, невелика (объем приповерхностного слоя пропорционален его толщине), то интенсивность I_s значительно меньше интенсивности света, рассеянного объемными фононами. Величина последней обусловлена модуляцией поляризуемости в значительно большем объеме, размеры которого определяются глубиной проникновения поля в кристалл.

4) В рамках модели ангармонического осциллятора [250, 255] исследуем случай вынужденного комбинационного рассеяния света квазидвумерным слоем YBaCuO-кристалла. Динамические уравнения колебаний ионов O(4) вдоль оси c в такой задаче имеют вид:

$$\begin{aligned}\ddot{Q}_{\tilde{u}} + \Gamma_1 \dot{Q}_{\tilde{u}} + \Omega_{\tilde{u}}^2 Q_{\tilde{u}} &= (2Ze/m)E - (2\mu/m)Q_{\tilde{g}}Q_{\tilde{u}}, \\ \ddot{Q}_{\tilde{g}} + \Gamma_2 \dot{Q}_{\tilde{g}} + \Omega_{\tilde{g}}^2 Q_{\tilde{g}} &= -(\mu/m)Q_{\tilde{u}}^2\end{aligned}\quad (4.2.28)$$

μ - параметр связи g - и u -мод. Пусть коэффициент $\Gamma_1 = \Gamma_2 = \Gamma$, а электрическое поле, сопровождающее фононный поляритон, есть бигармоническая волна $E = E_1 \exp(-i\Omega_1 t) + E_2 \exp(-i\Omega_2 t) + k.c.$ ($k.c.$ – комплексно-сопряженное слагаемое). В этом случае с точностью до слагаемых, квадратичных по полю, получаем следующее установившееся решение системы уравнений (4.2.28):

$$Q_{\tilde{u}}(\tilde{g}) = Q_{\tilde{u}}^{(1)}(\tilde{g}) + Q_{\tilde{u}}^{(2)}(\tilde{g}), \quad (4.2.29)$$

где

$$Q_{\tilde{u}}^{(1)} = (2e/m)E_l \exp(-i\Omega_l t) / (\Omega_{\tilde{u}}^2 - \Omega_l^2 - i\Omega_l \Gamma) + k.c., \quad (l=1;2), \quad (4.2.30)$$

$$Q_{\tilde{u}}^{(2)} = 0, \quad Q_{\tilde{g}}^{(1)} = 0, \quad (4.2.31)$$

$$\begin{aligned}
Q_{\tilde{g}}^{(2)}(\Omega_1 \pm \Omega_2) = \\
= -(2\mu/m)(2e/m)^2 E_1 E_2 / [(\Omega_{\tilde{u}}^2 - \Omega_1^2 - i\Omega_1\Gamma)(\Omega_{\tilde{u}}^2 - \Omega_2^2 \pm i\Omega_2\Gamma)] \times \\
\times \exp[-i(\Omega_1 \pm \Omega_2)t] / [\Omega_{\tilde{g}}^2 - (\Omega_1 \pm \Omega_2)^2 - i(\Omega_1 \pm \Omega_2)\Gamma] + k.c.
\end{aligned}
\tag{4.2.32}$$

Смещения ионов O(4), формирующие поверхностную плотность дипольного момента и, следовательно, генерирующие на стоксовой и антистоксовой частотах поле рассеяния, равны:

$$Q_u = Q_{\tilde{u}}^{(1)} + \alpha Q_{\tilde{g}}^{(2)}.$$
(4.2.33)

Таким образом, поскольку интенсивность светового потока пропорциональна $|Q_u|^2$ (это следует из работы [249]), формулы (4.2.29)-(4.2.33) позволяют сделать оценки интенсивности проявления особенностей КР-спектров сверхтонких YBaCuO-кристаллов. Наблюдение рассеяния когерентных электромагнитных волн на стоксовой и антистоксовой частотах становится возможным в окрестности резонансной частоты.

5) Особенности рассматриваемого в подразделе 4.2 рассеяния света на колебаниях апикального кислорода O(4) вытекают из специфики закона дисперсии (допускающего существование дополнительной волны) фононного *n*-поляритона, локализованного в тонком слое 1:2:3-соединения. Выбранная модель не учитывает смешивание в полносимметричных модах колебаний ионов кислорода, принадлежащих CuO₂-плоскости и мостику O(4)-Cu(1)-O(4), как сделано в работе [256], или смешивание колебаний комплекса: CuO_x-плоскость - O(4)-Cu(1)-O(4)-мостик, [257]. Тем не менее, предложенный пример (рассеяние *p*-

поляризованного светового потока, генерирующего n -поляритоны) позволяет проанализировать следствия смешивания u - и g -фононных мод.

Отметим, что изложенная методика применима и при изучении рассеяния s -поляризованной электромагнитной волны, генерирующей α -компоненту поверхностной поляризации ([195]) и, следовательно, представляет интерес при исследовании КР на колебаниях $O(1)$ - $Cu(1)$ - $O(1)$ -цепочек (расположенных вдоль b -оси $YBaCuO$ -кристалла, в этом случае $\vec{\alpha} \parallel b$).

4.2.5. Генерация второй оптической гармоники приповерхностным слоем $YBaCuO$ -кристалла.

1) Высокоэффективным средством исследования ВТСП-материалов (керамики, пленок, монокристаллов) являются нелинейно-оптические методы, использующие параметрические (генерация высших гармоник) и непараметрические (рамановский двухфотонный переход) процессы рассеяния света. В частности, метод генерации второй гармоники (ГВГ) позволяет проводить диагностику поверхности, структуры ВТСП-кристалла (в том числе его кислородной подсистемы), осуществлять неразрушающий контроль за фазовыми переходами.

О наблюдении эффекта удвоения частоты возбуждающего излучения при исследовании ВТСП-пленок и монокристаллов сообщали авторы работ [262, 263]. Специфика совершенных кристаллов типа $YBaCuO$ или $LaBaCuO$, имеющих центр инверсии, не позволяет протекать этому явлению в объеме образца за счет взаимодействия одних лишь дипольных моментов, поскольку, согласно принципу Неймана [264], все тензоры, описывающие физические свойства в таких средах, должны быть centrosymmetric (то есть восприимчивость $\hat{\chi}^{(n)}$ четного порядка равна нулю). Требуется либо привлечение квадрупольных, магнитодипольных моментов, либо поиск других нетривиальных

механизмов генерации. Так, например, рассматривая ВТСП, как анизотропный металл, в котором динамика носителей заряда приближенно описывается гидродинамическими уравнениями, можно извлечь информацию о генерации суммарной второй гармоники из анализа конвективного члена $(\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v}$, стоящего в уравнении движения. Подробный обзор применения гидродинамической теории генерации второй гармоники на поверхности обычных металлов дан в [265]. В монографии [255] отмечалось, что нелинейный ток, то есть ток, квадратичный по полю E , в этой модели представляет собой сумму вкладов от эффективного квадрупольного и магнитного диполя.

Авторы [262] появление второй оптической гармоники в сверхпроводящей керамике $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ при температуре $T \leq 100^\circ\text{C}$ связывают с возникновением в образце областей полярной орторомбической фазы с направлением поляризации, перпендикулярным направлениям связей металлизации. В [263] отмечают, что большая нелинейность ВТСП-материалов (YBaCuO , LaSrCuO , LaBaCuO -пленки и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ – монокристалла), имеющая дипольный характер, обусловлена наличием в образцах зерен с нарушенной инверсией, симметрией. Снятие запрета на ГВГ в дипольном приближении способствует в определенных условиях [266] магнитное упорядочение в centrosymmetric кристаллах. Возможность наблюдения оптической ГВГ в тетрагональной модификации $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при учете магнитного упорядочения ионов меди исследована в [267].

2) В данном подразделе исследуем явление оптической ГВГ в неметаллической тетрагональной фазе соединений типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в ИК-диапазоне, обусловленной нарушением симметрии в приповерхностном слое кристаллов. Для того, чтобы в кристалле было возможным наблюдение ГВГ, необходимо выполнение двух условий:

- первое – наличие кубического ангармонизма в операторе энергии,

- второе – каждая динамическая переменная в операторе ангармонизма должна быть связана с электромагнитным полем (то есть переносить дипольный или квадрупольный моменты).

«Сэндвич» BaO-CuO-BaO, будучи структурной единицей кристалла, удовлетворяет перечисленным выше требованиям. Оператор кубического ангармонизма, инвариантный относительно преобразований D_{4h} имеет вид:

$$V^{(3)} = \mu \frac{\sqrt{2}}{3} (Q_{1z}^3 - Q_{2z}^3) + \dots, \quad (4.2.34)$$

где Q_{1z}, Q_{2z} - z -смещения ионов соответственно $O(4_1)$ и $O(4_2)$ (см. п. 4.2.2), μ - константа кубического ангармонизма, множитель $\sqrt{2}$ введен для удобства. В выражении (4.2.34) ограничимся слагаемыми, связанными с g - и u -модами. При переходе к нормальным координатам (4.2.21) оператор ангармонизма принимает вид:

$$V^{(3)} = \mu Q_{\tilde{g}} Q_{\tilde{u}}^2 + \frac{\mu}{3} Q_{\tilde{g}}^3 + \dots \quad (4.2.35)$$

Наибольший интерес представляет первое слагаемое, которое отражает взаимодействие g - и u -мод. Нарушение симметрии монослоя у поверхности кристалла, приводящее к смешиванию g - и u -мод, - ведет к выполнению второго необходимого условия для генерации второй гармоники. Механизм генерации можно представить следующим образом. Электромагнитное поле раскачивает u -моды, поскольку последние дипольно активны. Благодаря кубическому ангармонизму, возбуждается g -мода на удвоенной частоте. Но так как ее симметрия нарушена, g -

колебание с удвоенной частотой содержит примесь u -моды, обладающей дипольным моментом.

Возможная схема эксперимента по регистрации второй гармоники такова, [268, 269]. Если на поверхность кристалла падает волна с частотой Ω под углом Θ_i , то в направлении отраженного света можно наблюдать сигнал с удвоенными частотой и волновым вектором, возникший в результате нелинейного взаимодействия g - и u -мод. Описывая смещение ионов кислорода $O(4)$ под действием возбуждающего светового сигнала интенсивности I_i в рамках теории ангармонического осциллятора [255] (см также пп. 4.2.2 - 4.2.4) получаем следующее выражение, определяющее интенсивность $I_{2\Omega}$ сигнала второй гармоники:

$$I_{2\Omega} = I_i \frac{8\pi^3}{c} \frac{(Ze/md)^6 \mu^2 (\Delta\Omega/\Delta\Omega_1)^2 d^2 (\Omega/c)^2 \operatorname{tg}^2 \Theta_i}{\left(-\Omega^2 + \Omega_u^2\right)^4 \left(-4\Omega^2 + \Omega_g^2\right)^2}. \quad (4.2.36)$$

Соотношение (4.2.36) получено при $d \ll \lambda$ в предположении, что частоты Ω , 2Ω лежат вдали от резонанса. Из формулы (4.2.36) следует, что по порядку величины интенсивность $I_{2\Omega}$ сигнала второй гармоники, генерированной согласно предложенному механизму, сравнима с интенсивностью сигналов, полученных за счет других возможных механизмов (например, квадрупольного).

4.2.6. Возбуждение поляритонов, локализованных в тонком слое YBaCuO-кристалла, полем движущейся β -частицы.

Облучение кристалла потоками фотонов, нейтронов или электронов - один из методов исследования его структуры [270, 271], в частности, по ВТСП см. подраздел 4.1. Подробнее рассмотрим один из эффектов, связанных с реакцией поверхностного слоя 1:2:3-кристалла на поток электронов. Интерес к изучению влияния потока β -частиц на кристалл вызван не только тем, что они представляют самостоятельный инструмент исследования ВТСП, но и тем фактом, что они появляются в результате ядерных реакций (см., например, (4.1.5)) при облучении другими частицами (n , γ). Учет трансмутационного канала (см. (4.1.7)-(4.1.10)) изменения свойств соединений типа YBaCuO также связан с изучением взаимодействия β -частиц с этими кристаллами. При этом ввиду того, что заряженные частицы сильно взаимодействуют с веществом, глубина их проникновения в кристалл сравнительно невелика [270, 271]. Последнее определяет актуальность изучения возбуждения электронной подсистемы тонкого кристаллического слоя полем β -частицы.

Исследуем генерацию поверхностных поляритонов полем β частицы, движущейся в тонком слое YBaCuO-кристалла. В рамках ранее рассмотренных моделей (см. п. 2.1 и 3.1) система линейных неоднородных уравнений относительно фурье-компонент плотности дипольного момента Π_j (см. пп. 3.1.3) квазидвумерного слоя кристалла принимает вид:

$$\begin{aligned} \{2\pi(q^2 - \omega^2/c^2)^{1/2} + [\chi_{t(\beta\beta)}(\omega)]^{-1}\} \Pi_\beta &= a^{-3} [E_e(\omega, \vec{q})]_\beta, \\ \{2\pi q^2 (q^2 - \omega^2/c^2)^{-1/2} - [\chi_{n(nn)}(\omega)]^{-1}\} \Pi_n &= a^{-3} [E_e(\omega, \vec{q})]_n, \\ \{2\pi \frac{\omega^2}{c^2} (q^2 - \omega^2/c^2)^{-1/2} - [\chi_{t(\alpha\alpha)}(\omega)]^{-1}\} \Pi_\alpha &= a^{-3} [E_e(\omega, \vec{q})]_\alpha. \end{aligned} \quad (4.2.1)$$

Здесь использованы обозначения, принятые в пп. 3.1.3, $(E_e)_{\alpha,\beta,n}$ - проекции фурье-компонент напряженности поля β -частицы на орты соответственно α, β, n (геометрия задачи та же, что и в п. 3.1).

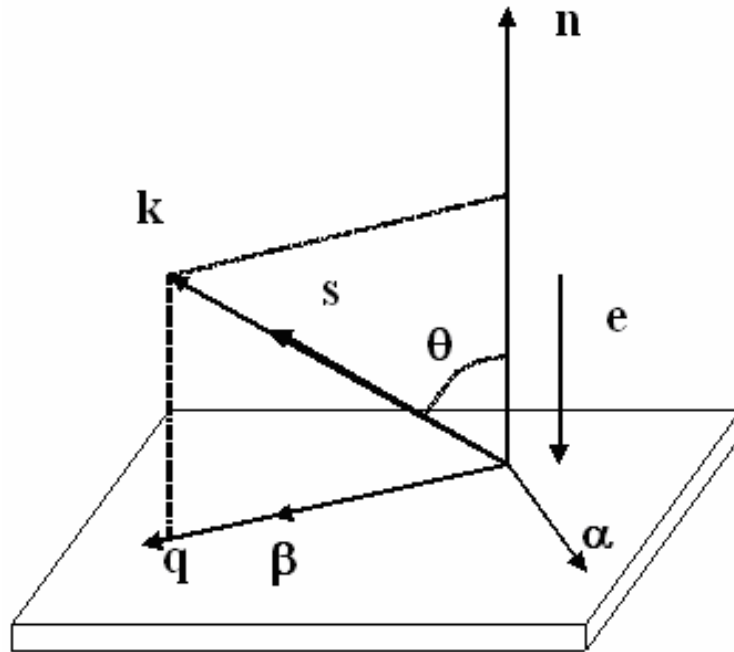


Рис. 4.4. Геометрия рассеяния света (с волновым вектором $\mathbf{k}$) кристаллической пластинкой. Для описания электромагнитных возбуждений в пленке использован натуральный базис $(\vec{\alpha}, \vec{\beta}, \vec{n})$, связанный с s - и p -поляризациями световой волны, $\vec{\beta} = \vec{q} / q, \vec{\alpha} = \vec{n} \times \vec{\beta}$.

В вакууме система силовых линий отображающих электрическое поле неподвижного положительного заряда сферически симметрична (рис. 4.5, случай 1). Изображение поля, полученное в работах [272, 273], для равномерно движущегося в вакууме заряда (рис. 4.5, случай 2) свидетельствует о неизотропном его характере.

Рассмотрим частный случай – электрон движется в кристаллическом слое со скоростью $\mathbf{v}$ вдоль нормали, то есть $\mathbf{e} \parallel \mathbf{n}$. Обозначив, как и ранее (п.

2.1) $\beta \equiv \frac{v}{c}$, имеем: $\vec{v} = (v_\alpha, v_\beta, v_n) = (0, 0, -c\beta)$. На рис. 4.4 $\mathbf{k}$ – волновой

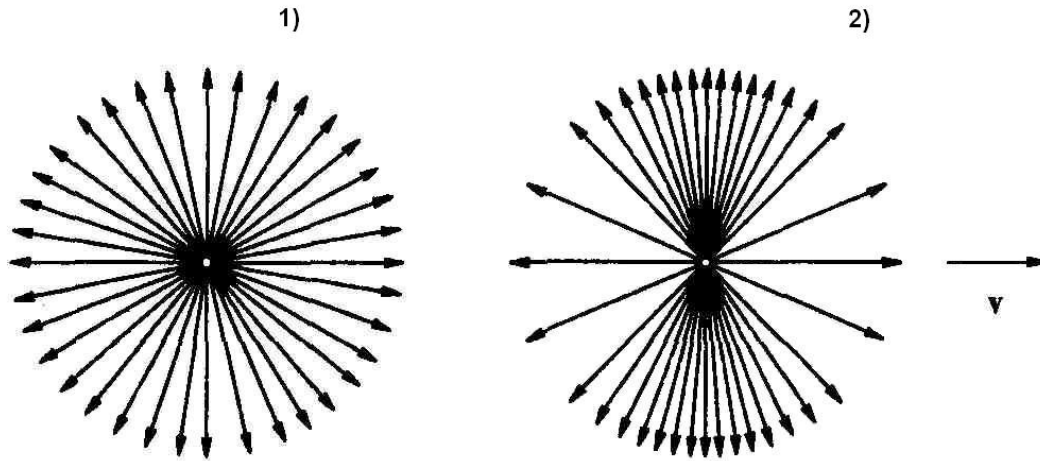


Рис. 4.5. Электрическое поле положительного заряда в вакууме:

1 – неподвижного, 2 – равномерно движущегося со скоростью $v=0,87c$ ($\beta=0,87$).

вектор электромагнитной волны, генерируемой β -частицей, следовательно, планарная компонента волнового вектора $q = k \sin \theta$, причем $\vec{e} \cdot \vec{s} = \cos(\pi - \theta) = -\cos \theta$, $s_n = \cos \theta$, $s_\beta = \sin \theta$. Таким образом, $[E_e(\omega, \vec{q})]_i = E_i(\vec{q})\delta(\omega - \vec{k} \cdot \vec{v}) = E_i(q)\delta(\omega + \beta c q \operatorname{ctg} \theta)$, с учетом (П-1.15) и (2.1.6) соответствующие компоненты ($i = \alpha, \beta, n$) фурье-амплитуд поля принимают вид:

$$\begin{aligned} E_\alpha(q) &= 0, \\ E_\beta(q) &= -4\pi i e \frac{\sin^2 \theta}{q(1 - \beta^2 \cos^2 \theta)}, \\ E_n(q) &= -4\pi i e \frac{\sin \theta \cos \theta (1 - \beta^2)}{q(1 - \beta^2 \cos^2 \theta)}. \end{aligned} \quad (4.2.2)$$

Аппроксимируя, как и в пп. 3.1.2, квазидвумерный слой тонкой пластинкой, толщина которой d много меньше длины электромагнитной волны (то есть $qd \ll 1$), получаем следующие выражения для поляризуемостей:

$$\chi_{t(\beta\beta)} = d \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \quad \text{и} \quad \chi_{n(nn)} = d \frac{\varepsilon - 1}{4\pi\varepsilon}. \quad (4.2.3)$$

Вдали от резонансов воспользуемся приближенным значением диэлектрической проницаемости, найденной для соединений типа YBaCuO

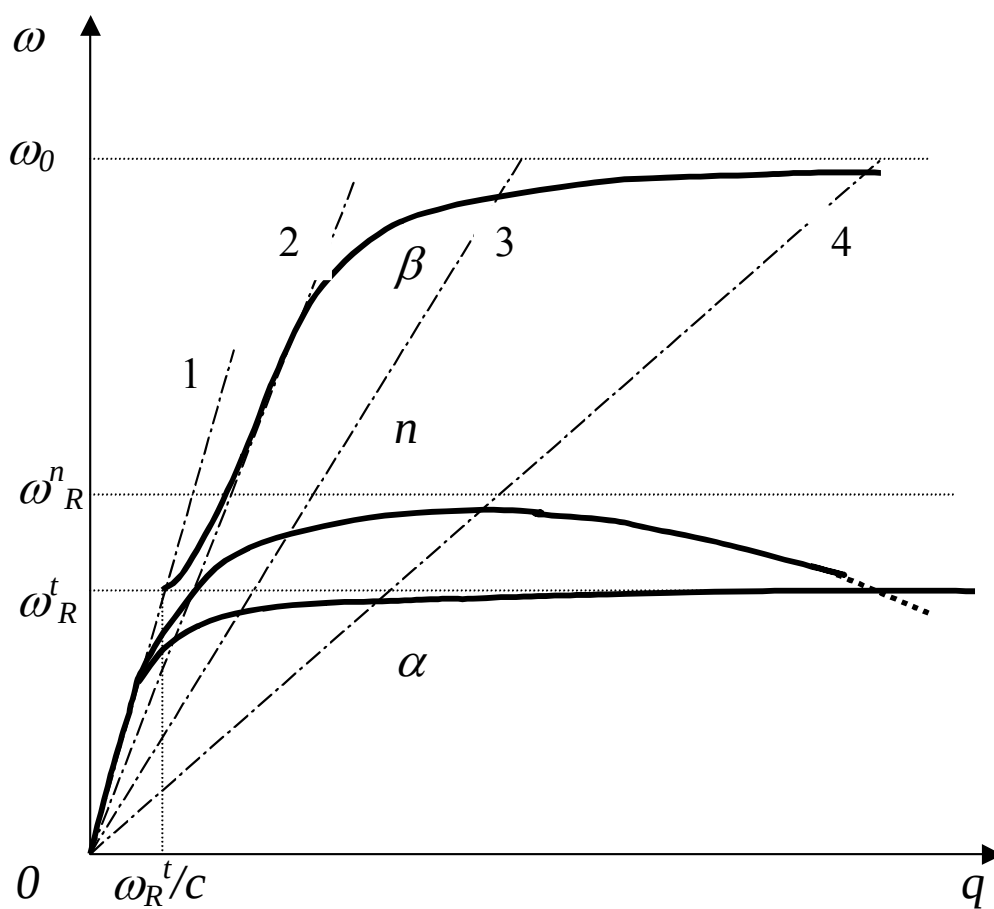


Рис. 4.6. Точки пересечения прямых $\omega = \beta c q \text{ctg} \theta$ с поляритонными кривыми отражают резонанс по частоте и волновому вектору (возможность передачи энергии) и определяют рождение поверхностного светозкситона соответствующей поляризации.

авторами [258] методом Монте-Карло: $\varepsilon_{\infty} \approx 4$. Таким образом, фурье-образы соответствующих функций Грина принимают вид:

$$G_{\beta\beta}(\omega, q) = \frac{1}{2\pi} \left(\sqrt{q^2 - \frac{\omega^2}{c^2}} + \frac{2}{3d} \right)^{-1}, \quad (4.2.4)$$

$$G_{nn}(\omega, q) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{q^2}{\sqrt{q^2 - \frac{\omega^2}{c^2}}} - \frac{8}{3d} \right)^{-1}. \quad (4.2.5)$$

Аналогично случаю, рассмотренному в подразделе 2.1, генерация в YBaCuO-слое поверхностных поляритонов соответствующей поляризации полем движущейся β -частицы возможна лишь при условии двойного резонанса (по частоте ω и волновому вектору $\vec{q}$).

Высвечиваются сразу лишь поверхностные поляритоны, генерируемые β -частицей (движущейся со скоростью v , причем $v_2 < v < v_1$), которые соответствуют пересечению линейных участков дисперсионных кривых с прямыми (законами дисперсии сопровождающего β -частицу поля), лежащими между линиями 1 и 2 на рис.4.6. Поляритоны, порожденные частицей, имеющей скорость $v < v_2$ (отображенные на рис. 4.6 точками пересечения, например, прямых 3 и 4 с кривыми дисперсии), могут высветиться после рассеяния в приповерхностном слое кристалла (в результате которого волновой вектор поляритона уменьшается до диапазона значений, характерных для линейного участка дисперсионной кривой).

Интенсивность излучения возбужденных полем β - частицы СЕ приповерхностного слоя получим, как и ранее (см. подраздел 2.1), из

вычисления суммарной работы $\sum_l \vec{E}_{e\perp}(\vec{r}^l, t) \cdot \frac{d\vec{P}_\perp^l}{dt}$, совершаемой электромагнитным полем β - частицы в единицу времени над диполями квазидвумерного кристалла. Суммирование по l в данном случае можно заменить интегрированием (3.1.20) по поверхности S квазидвумерного кристалла:

$$I(t) = \int_S d^2r \vec{E}_e(\vec{r}, t) \cdot \frac{d\vec{\Pi}(\vec{r}, t)}{dt} \quad (4.2.6)$$

Применяя в вычислениях процедуры, аналогичные использованным в пп. 2.1.2, получим выражение для усредненной, согласно (2.1.18), интенсивности излучения (генерации планарных в общем случае α -, β - и n -светоэкситонов): $\langle I \rangle = I_\alpha(\theta, \beta, d) + I_\beta(\theta, \beta, d) + I_n(\theta, \beta, d)$:

$$I_i(\theta, \beta, d) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_S d^2r \int I_i(q, \{\theta, \beta, d\}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^2q, \quad (4.2.7)$$

$i = \beta, n$. Поскольку мы рассматриваем движение электрона вдоль нормали к поверхности (см. формулу (4.2.2)) $I_\alpha = 0$. Спектральная плотность $I_i(q, \{\theta, \beta, d\})$, параметрически зависящая от угла θ (отражающего геометрию задачи), а также от толщины пластинки d и параметра скорости частицы $\beta \equiv \frac{v}{c}$ для светоэкситонов β - и n -поляризаций соответственно равна:

$$I_{\beta}(q, \{\theta, \beta, d\}) = 8\pi \frac{e^2 c}{a^3} \frac{\beta \sin^3 \theta \cos \theta}{(1 - \beta^2 \cos^2 \theta)^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^q \frac{dq'}{|\vec{q} - \vec{q}'| \sqrt{1 - \beta^2 \operatorname{ctg}^2 \theta} + \frac{2}{3d}} \quad (4.2.8)$$

$$I_n(q, \{\theta, \beta, d\}) = 8\pi \frac{e^2 c}{a^3} \frac{\beta \sin \theta \cos^3 \theta (1 - \beta^2)^2 \sqrt{1 - \beta^2 \operatorname{ctg}^2 \theta}}{(1 - \beta^2 \cos^2 \theta)^2} \times \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^q \frac{dq'}{|\vec{q} - \vec{q}'| - \frac{8}{3d} \sqrt{1 - \beta^2 \operatorname{ctg}^2 \theta}} \quad (4.2.9)$$

φ - угол между векторами $\vec{q}$ и $\vec{q}'$. Для получения физически значимого результата диапазон значений параметра θ в формулах (4.2.8) и (4.2.9) определяется, с одной стороны, условием

$$1 - \beta^2 \operatorname{ctg}^2 \theta \geq 0, \quad \text{или} \quad \operatorname{ctg} \theta \leq 1/\beta, \quad (4.2.10)$$

а с другой, помимо предыдущего условия, - в (4.2.9) необходимо выполнение неравенства:

$$|\vec{q} - \vec{q}'| > \frac{8}{3d} \sqrt{1 - \beta^2 \operatorname{ctg}^2 \theta}, \quad \text{то есть} \quad \frac{1}{\beta} [1 - o(qd)] < \operatorname{ctg} \theta \leq \frac{1}{\beta}. \quad (4.2.11)$$

В (4.2.11) $o(qd)$ - малая (порядка qd) величина:

$$o(q, q', \varphi) = qd \frac{3}{16} \sqrt{1 + \left(\frac{q'}{q}\right)^2 - 2\left(\frac{q'}{q}\right) \cos \varphi}. \quad (4.2.12)$$

Соотношения (4.2.11) позволяют приближенно представить функцию $f(\theta) \equiv 1 - \beta^2 \operatorname{ctg}^2 \theta$ в виде разложения вблизи точки $\theta_0 = \operatorname{arccctg}(1/\beta)$:

$$f(\theta) \approx 2\left(\beta + \frac{1}{\beta}\right) \delta_{\theta}, \quad \text{где} \quad \delta_{\theta} \equiv \theta - \theta_0 \quad (4.2.13)$$

Таким образом, если ввести новую переменную интегрирования: $x = q'/q$ (отметим, что рассматривается диапазон лишь малых значений волнового вектора) и обозначить: $\frac{8}{3qd}\sqrt{1-\beta^2\cos^2\theta} \equiv a(\theta)$, то интеграл в (4.2.9)

принимает вид:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^1 \frac{a(\theta)dx}{\sqrt{x^2-2x\cos\varphi+1}-a(\theta)} \approx \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^1 \frac{a(\theta)dx}{\sqrt{x^2-2x\cos\varphi+1}} \left(1 + \frac{a(\theta)}{\sqrt{x^2-2x\cos\varphi+1}} \right)$$

После замены переменных $\varphi \rightarrow \varphi - \pi$, $z = x + \cos\varphi$, получим:

$$\int_{-\pi}^{\pi} d\varphi \int_{\cos\varphi}^{1+\cos\varphi} \frac{a(\theta)dz}{\sqrt{z^2+\sin^2\varphi}} = \lim_{\delta_\varphi \rightarrow 0} 2 \int_0^{\pi-\delta_\varphi} a(\theta) \ln \left(1 + \cos^{-1} \frac{\varphi}{2} \right) d\varphi. \quad (4.2.14)$$

Интеграл (4.2.14) после интегрирования приводит к соотношению:

$$\lim_{\delta_\varphi \rightarrow 0} (-\pi a(\theta) \ln \delta_\varphi) = \lim_{\delta_\varphi \rightarrow 0, \delta_\theta \rightarrow 0} \frac{2\pi(\beta+1/\beta)\delta_\theta \left(\frac{8}{3qd} \right)^2}{\delta_\varphi}. \quad (4.2.15)$$

Следовательно, предполагая одинаковый характер предельного поведения угловых величин δ_φ и δ_θ , приходим к следующему выражению для

спектральной плотности $I_n(q, \{\theta, \beta, d\})$:

$$I_n(q, \{\theta, \beta, d\}) = (4\pi)^2 \frac{e^2 c}{a^3} \frac{\beta(\beta+1/\beta)(1-\beta^2)^2 \sin\theta \cos^3\theta}{(1-\beta^2 \cos^2\theta)^2} \frac{8}{3qd} \quad (4.2.16)$$

Подстановка выражения для спектральной плотности $I_n(q, \{\theta, \beta, d\})$ в (4.2.7) позволяет вычислить плотность интенсивности излучения, соответствующего высвечиванию n -светоэкситона:

$$I_n(\theta, \beta, d) = 32\pi \frac{e^2 c}{a^3} \frac{8\beta(\beta+1/\beta)(1-\beta^2)^2 \sin\theta \cos^3\theta}{3d(1-\beta^2 \cos^2\theta)^2} \frac{1}{r}. \quad (4.2.17)$$

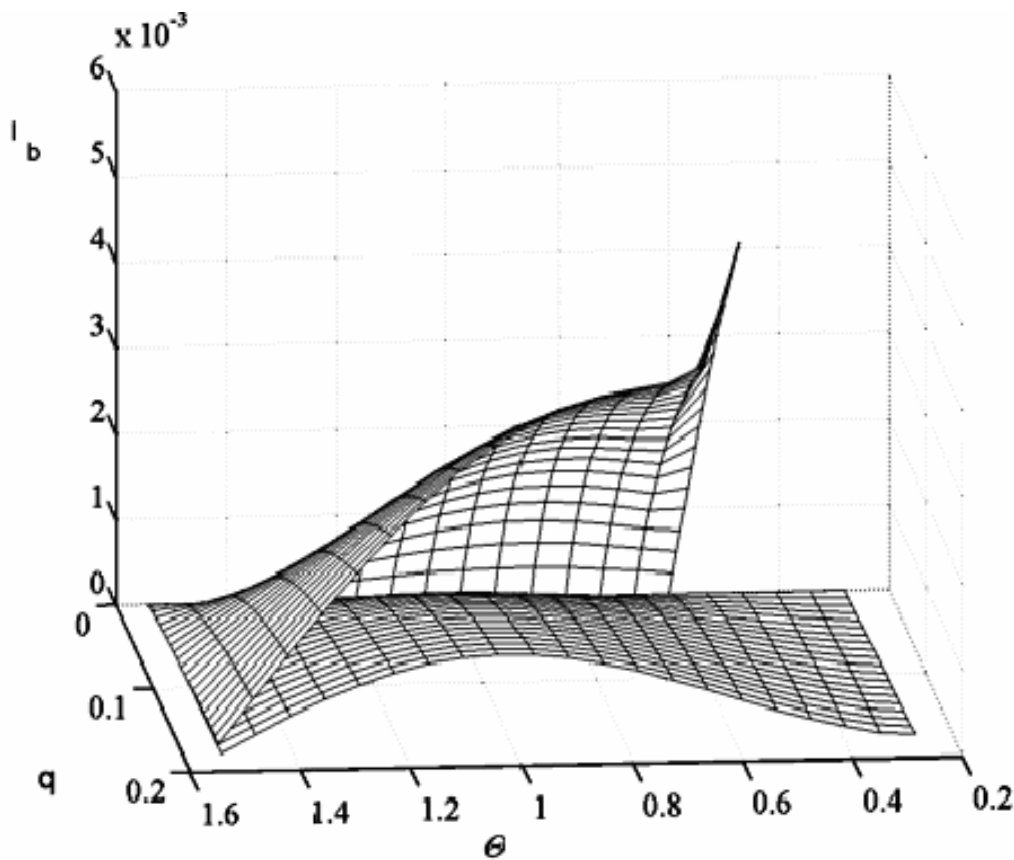


Рис. 4.7. Спектральная плотность $I_\beta(q, \{\theta, \beta, d\})$ излучения в ед.

измерения $(4\pi)^2 e^2 c / a^3$ (q - в ед. a^{-1} , θ - в радианах), генерируемого в квазидвумерном слое: первый лист (снизу) – $\beta = 0,3$, второй – $\beta = 0,7$, $d = 5$ (в ед. постоянной решетки a)

Из формулы (4.2.17) следует, что плотность интенсивности излучения СЕ квазидвумерного кристалла убывает с расстоянием (в плоскости слоя), как

1/r. Результаты численного интегрирования (4.2.8) представлены на рис. 4.7, 4.8 и 4.9. Легко видеть, что зависимость I_β от θ для заряженных частиц, движущихся с малыми скоростями (на рис.4 для $\beta=0,3$) – не монотонна, она имеет максимум при значении $\theta=1,035$. Причем сравнение рис. 4.7 и рис. 4.8 (в отличие от предыдущего, толщина слоя здесь составляет $d=50a$) указывает на слабую зависимость (в рамках используемого приближения $qd \ll 1$) I_β от толщины слоя. С ростом β , благодаря условию (4.2.11), происходит

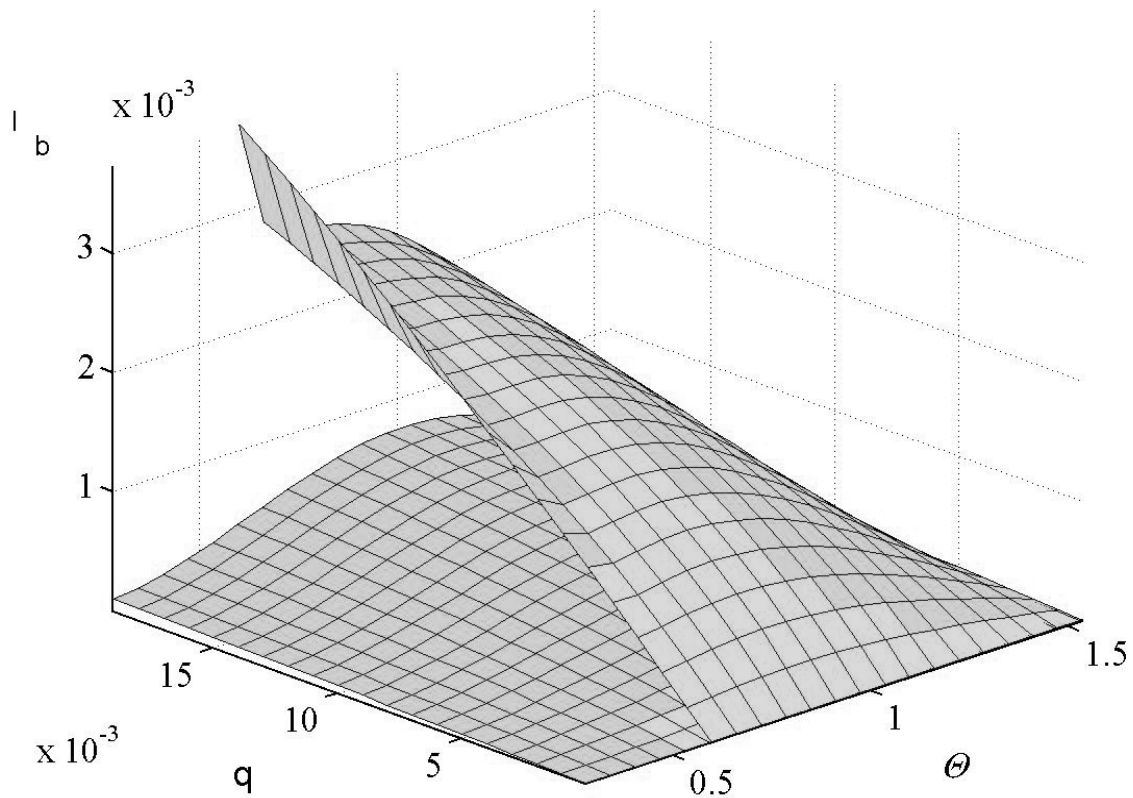


Рис. 4.8.. Спектральная плотность $I_\beta(q, \{\theta, \beta, d\})$ излучения в ед.

измерения $(4\pi)^2 e^2 c / a^3$ (q - в ед. a^{-1} , θ - в радианах), генерируемого в квазидвумерном слое: первый лист (снизу) – $\beta = 0,3$, второй – $\beta = 0,7$, $d = 50$ (в ед. постоянной решетки a)

смещение левого края графика (см. рис. 4.9), кривая зависимости $I_{\beta}(\theta)$

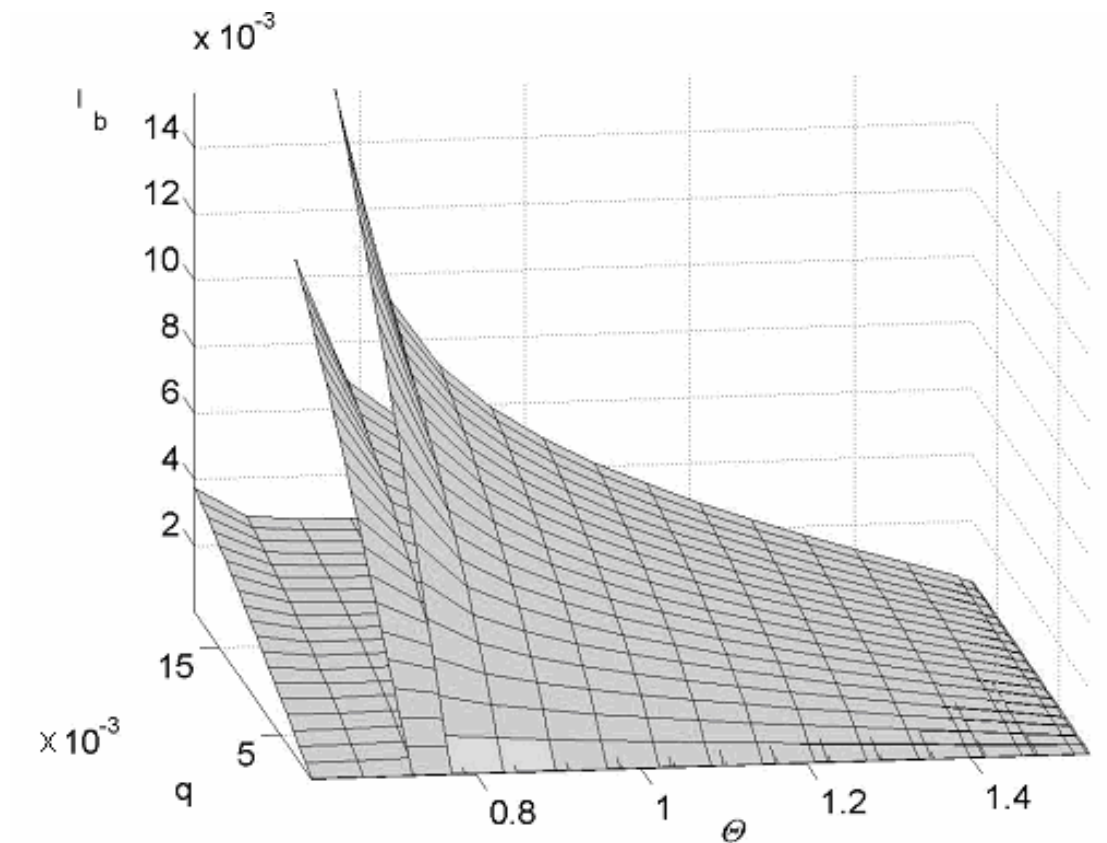


Рис. 4.9. Спектральная плотность $I_{\beta}(q, \{\theta, \beta, d\})$ излучения в ед.

измерения $(4\pi)^2 e^2 c / a^3$ q - в ед. a^{-1} , θ - в радианах), генерируемого в квазидвумерном слое: первый лист (снизу) – $\beta = 0,7$, второй – $\beta = 0,9$, третий – $\beta = 0,99$ $d = 50$ (в ед. постоянной решетки a)

приобретает монотонный характер – спектральная плотность интенсивности излучения резко возрастает при приближении угла θ к значению $\text{arccctg} 1/\beta$.

Рассмотренный случай высвечивания генерируемых в тонком кристаллическом слое поляритонов интересен, поскольку показывает, что по интенсивности вторичного электромагнитного излучения можно судить об энергии заряженной частицы (то есть решать одну из задач детектирования частиц). Подобные проблемы возникают также в связи с необходимостью обеспечения устойчивой работы установок, применяемых в условиях облучения (см., например, пп 4.1.3, [215]), при изучении влияния потоков заряженных частиц (например, протонного «солнечного ветра») на приповерхностный слой полупроводниковых приборов (солнечных батарей) в открытом космическом пространстве. В Приложении П-6 приводится спектральная плотность интенсивности излучения, генерируемого потоком быстрых электронов в квазидвумерном слое алмазоподобного кристалла.

РАЗДЕЛ 5

ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

5.1. ЕАО молекулярных кристаллов с вакансиями.

5.1.1. Вводные замечания. К настоящему времени имеется значительное число работ, посвященных теоретическим исследованиям естественной оптической активности (ЕОА) идеальных и топологически упорядоченных примесных молекулярных кристаллов (см., например, [29, 171, 175, 182, 274 - 277] и приведенные там ссылки). Используемые в этих работах микроскопические модели упомянутых систем дают возможность рассматривать эффекты пространственной дисперсии (одним из которых является ЕОА) без учета дефектов кристаллического строения – вакансий, дислокаций, дисклинаций, их различных комбинаций и т.п. Однако реальные молекулярные кристаллы всегда содержат дефекты, поэтому адекватная интерпретация соответствующих экспериментальных данных, идентификация различных механизмов гиротропии, понимание их особенностей в каждом конкретном случае часто возможны лишь с позиции микротeorии, учитывающей указанные несовершенства. Развитие такой микротeorии проще всего осуществить для дефектных структур, которые имеют ту же топологию, что и примесные системы, рассмотренные в [171, 175, 182, 278]. В этом случае можно использовать без существенных модификаций методику расчета вращательной способности $\rho(\vec{s}, \omega, C)$ ($\vec{s} = \vec{k}/k$, где $\vec{k}$ - волновой вектор, ω - частота света, а C – концентрация дефектов), разработанную в [171, 175, 182, 278],

и проводить соответствующие вычисления по стандартной схеме [279]. Простейшими из дефектных структур являются молекулярные кристаллы с вакансиями, в которых искажения молекул и их смещения из равновесных положений в регулярной кристаллической решетке пренебрежимо малы. В этом случае указанные дефекты формально можно рассматривать как примеси замещения с нулевыми значениями молекулярных токов $\vec{J}_{\vec{n}\alpha;f0}(\vec{k}) = \langle \Psi_{\vec{n}\alpha}^{(f)} | \vec{I}_{\vec{n}\alpha}(\vec{k}) | \Psi_{\vec{n}\alpha}^{(0)} \rangle$ ($\vec{n}$ - целочисленный вектор решетки, α - номер подрешетки, $\vec{I}_{\vec{n}\alpha}(\vec{k})$ - Фурье-образ оператора плотности тока молекулы $\vec{n}\alpha$, $\Psi_{\vec{n}\alpha}^{(0)}$ и $\Psi_{\vec{n}\alpha}^{(f)}$ - волновые функции соответственно ее основного и возбужденного состояний), энергий $E_{\vec{n}\alpha}$ и матрицы резонансного межмолекулярного взаимодействия $V_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}$. Поэтому для описания [279] квазичастичных возбуждений в топологически упорядоченных кристаллах с вакансиями (и, следовательно, расчета $\rho(\vec{s}, \omega, C)$) использовались методики [171, 175, 182, 278], которые применялись для изучения ЕОА в системах с реальными примесями замещения, в рамках тех же модельных представлений. Учет деформаций молекул представляет собой отдельную задачу, которая решается в зависимости от типа химической связи, величины меж- и внутримолекулярного взаимодействия, конфигурации молекул, концентрации вакансий с помощью аналитических методов, изложенных в [280].

5.1.2. Расчет вращательной способности и анализ ее зависимости от концентрации вакансий.

1) В настоящем разделе микроскопически исследовано ЕОА молекулярных кристаллов с вакансиями при пренебрежении указанными искажениями. Ниже рассматриваются системы с произвольным числом κ подрешеток, расчет $\rho(\vec{s}, \omega, C)$ для экситонной области спектра выполнен в рамках

одноуровневой молекулярной модели. На основе полученных результатов проведен анализ ЕОА систем с примитивной решеткой.

Хорошо известно [29], что для пространственно – диспергирующих молекулярных кристаллов феноменологическое и микроскопическое описание процессов распространения электромагнитных волн, а также расчет $\rho(\vec{s}, \omega, C)$ (далее C – концентрация вакансий) удобно осуществлять с помощью поперечного тензора диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{il}^{\perp}(\vec{k}, \omega, C)$. В экситонной области спектра его зависящую от $\vec{k}$ - часть $\Delta \varepsilon^{\perp}(\vec{k}, \omega, C)$ можно представить [182, 279] в следующем виде:

$$\Delta \varepsilon_{il}^{\perp}(\vec{k}, \omega, C) = \frac{4\pi}{V\omega^2\hbar} \sum_{n,m=1}^N \sum_{\alpha,\beta=1}^{\kappa} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{n\alpha m\beta}) \hat{P} J_{n\alpha;f0}^i(-\vec{k}) \times \\ \times \langle\langle \left(\hat{B}_{n\alpha}^+ - \hat{B}_{n\alpha} \right) | \left(\hat{B}_{m\beta}^+ - \hat{B}_{m\beta} \right) \rangle\rangle_{\omega}^r J_{m\beta;f0}^l(\vec{k}). \quad (5.1.1)$$

В (5.1.1) N – число элементарных ячеек в объеме V , $\hat{P}$ - оператор конфигурационного усреднения [169, 171]. Фурье-образ двухвременной запаздывающей функции Грина

$$\langle\langle \left(\hat{B}_{n\alpha}^+ - \hat{B}_{n\alpha} \right) | \left(\hat{B}_{m\beta}^+ - \hat{B}_{m\beta} \right) \rangle\rangle_{\omega}^r = \\ = \langle \Psi_0^{(ex)} | \left(\hat{B}_{n\alpha}^+ - \hat{B}_{n\alpha} \right) (\hbar\omega - \hat{H}^{(ex)})^{-1} \left(\hat{B}_{m\beta}^+ - \hat{B}_{m\beta} \right) | \Psi_0^{(ex)} \rangle - \\ - \langle \Psi_0^{(ex)} | \left(\hat{B}_{m\beta}^+ - \hat{B}_{m\beta} \right) (\hbar\omega + \hat{H}^{(ex)})^{-1} \left(\hat{B}_{n\alpha}^+ - \hat{B}_{n\alpha} \right) | \Psi_0^{(ex)} \rangle, \quad (5.1.2)$$

от разностей операторов рождения $\hat{B}_{n\alpha}^+$ и уничтожения $\hat{B}_{m\alpha}$ молекулярных возбуждений соответствует экситонному гамильтониану $\hat{H}^{(ex)}$, имеющему для всех рассматриваемых систем стандартный вид:

$$\hat{H}^{(ex)} = \sum_{n\alpha} E_{n\alpha} \hat{B}_{n\alpha}^+ \hat{B}_{n\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{n\alpha, m\beta} 'V_{n\alpha m\beta} (\hat{B}_{n\alpha}^+ + \hat{B}_{n\alpha}) (\hat{B}_{m\beta}^+ + \hat{B}_{m\beta}) \quad (5.1.3)$$

Смысл остальных обозначений – общепринятый (см., например, [182]).

Из (5.1.1) видно, что микроскопический расчет $\varepsilon_{il}^{\perp}(\vec{k}, \omega, C)$ непосредственно связан с конфигурационным усреднением произведения молекулярных токов и функции Грина (5.1.2). Эту процедуру удобно осуществить предварительно выразив микроскопические характеристики $E_{\vec{n}\alpha}$ и $V_{\vec{n}\alpha \vec{m}\beta}$, определяющие, как видно из (5.1.2) и (5.1.3), значения функции

$$\langle\langle (\hat{B}_{n\alpha}^+ - \hat{B}_{n\alpha}) | (\hat{B}_{m\beta}^+ - \hat{B}_{m\beta}) \rangle\rangle_{\omega}^r \quad \text{и} \quad \vec{J}_{n\alpha, f0}(\vec{k}) \quad \text{через}$$

конфигурационно зависимые случайные величины $\eta_{n\alpha}, \eta_{n\alpha}^{(v)}$. Где $\eta_{n\alpha}(\eta_{n\alpha}^{(v)})=1$, если в узле $\vec{n}\alpha$ находится молекула (вакансия), $\eta_{n\alpha}(\eta_{n\alpha}^{(v)})=0$ в другом случае. Поскольку для «занятых» вакансиями узлов каждая из перечисленных характеристик равна нулю, то пренебрегая (как и в [171, 175, 182, 278, 279]) обусловленным наличием дефектов изменением кристаллического поля, действующего на выделенную молекулу, можно записать равенства:

$$\vec{J}_{n\alpha, f0}(\vec{k}) = \vec{J}_{\alpha, f0}(\vec{k}) \eta_{n\alpha}, \quad (5.1.4a)$$

$$E_{\vec{n}\alpha} = E_{\alpha} \eta_{n\alpha}, \quad (5.1.4б)$$

$$V_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta} = \eta_{n\alpha} W_{n\alpha m\beta} \eta_{m\beta}, \quad (5.1.4в)$$

$$\eta_{n\alpha} + \eta_{n\alpha}^{(v)} = 1, \quad (5.1.4г)$$

где матричный элемент $\vec{J}_{\alpha;f_0}(\vec{k})$ Фурье-образа оператора плотности тока α -ой молекулы, ее энергия возбуждения E_α и матрица резонансного межмолекулярного взаимодействия $W_{n\alpha m\beta}$ соответствуют идеальному кристаллу. Здесь, также как и в предыдущих работах [171, 175, 182, 278, 279], пренебрежем изменением кристаллического поля, действующего на выделенную молекулу, обусловленного наличием дефектов. Симметричный анализ ниже приведенной формулы (5.1.11) показывает, что используемое при записи равенств (5.1.4а) – (5.1.4в) приближение не позволяет проводить микроскопическое описание индуцированной вакансиями ЕОА. В последнем случае аналитическая связь $\vec{J}_{n\alpha;f_0}(\vec{k})$, $E_{\vec{n}\alpha}$, $W_{n\alpha m\beta}$ с $\eta_{n\alpha}$ должна выражаться более точными (чем (5.1.4а) - (5.1.4в)) соотношениями. В то же время для оптически активных и без вакансий кристаллов с малым (по сравнению с E_α) межмолекулярным взаимодействием использование упомянутого приближения вполне оправдано. Только такие кристаллы и будут рассмотрены ниже.

Формулы (5.1.4а) - (5.1.4г) автоматически обеспечивают правильные предельные значения $\varepsilon_{il}^\perp(\vec{k}, \omega, C)$ и $\rho(\vec{s}, \omega, C)$ при $C \rightarrow 0$. Из (5.1.4г) следует, что концентрация молекул C_α и вакансий $C_\alpha^{(v)}$ α -ой подрешетки связаны соотношением:

$$C_\alpha + C_\alpha^{(v)} = 1 \quad (5.1.5)$$

При этом очевидно, что $C = \sum_{\alpha=1}^K C_{\alpha}^{(\nu)}$.

Функция $\langle\langle (\hat{B}_{n\alpha}^+ - \hat{B}_{n\alpha}) | (\hat{B}_{m\beta}^+ - \hat{B}_{m\beta}) \rangle\rangle_{\omega}^r$, фигурирующая в (5.1.1), выражается через величины $E_{\vec{n}\alpha}$, $V_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}$ и для квадратичного по операторам $\hat{B}_{n\alpha}^+$, $\hat{B}_{m\alpha}$ экситонного гамильтониана $\hat{H}^{(ex)}$ может быть найдена точно. Воспользовавшись методом уравнений движения [281, 282], получим:

$$\begin{aligned} \langle\langle (\hat{B}_{n\alpha}^+ - \hat{B}_{n\alpha}) | (\hat{B}_{m\beta}^+ - \hat{B}_{m\beta}) \rangle\rangle_{\omega}^r = \\ -2\hbar\{\hbar^2\omega^2 - (\hat{E} + 2\hat{V})\hat{E}\}^{-1}(\hat{E} + 2\hat{V})\}_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}, \end{aligned} \quad (5.1.6)$$

где $[\hat{E}]_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta} = E_{n\alpha} \delta_{nm} \delta_{\alpha\beta}$, $[\hat{V}]_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta} = V_{n\alpha m\beta}$. Приведенное в [182] аналитическое выражение для указанной функции в данном случае неприменимо, поскольку, как видно из (5) в [182], последняя расходится при нулевых значениях $E_{n\alpha}$ и $E_{m\beta}$.

Из (5.1.1) и (5.1.4а) следует, что значения матричных элементов (их зависимость от C является неявной)

$$\Phi_{n\alpha m\beta}(\omega, C) \equiv \hat{P} \eta_{n\alpha} \cdot \langle\langle (\hat{B}_{n\alpha}^+ - \hat{B}_{n\alpha}) | (\hat{B}_{m\beta}^+ - \hat{B}_{m\beta}) \rangle\rangle_{\omega}^r \cdot \eta_{m\beta}$$

определяют поведение $\Delta\varepsilon^{\perp}(\vec{k}, \omega, C)$ во всей частотно – концентрационной области. С учетом (5.1.4б), (5.1.4в) и (5.1.6) $\Phi_{n\alpha m\beta}(\omega, C)$ может быть записано в виде:

$$\begin{aligned} \Phi_{n\alpha m\beta}(\omega, C) = & \\ = 2\hbar \{ (C_\alpha / E_\alpha) \delta_{nm} \delta_{\alpha\beta} - \hbar^2 \omega^2 [g_\alpha(\omega) / E_\alpha]^{\frac{1}{2}} [(\hat{\sigma}^{-1}(\omega, C_\alpha) - \hat{u}(\omega))^{-1}]_{n\alpha m\beta} \times & \\ \times [g_\beta(\omega) / E_\beta]^{\frac{1}{2}} \} & \end{aligned} \quad (5.1.7)$$

$$\hat{\sigma}(\omega, C_\alpha) = \hat{P} \hat{\eta} \sum_{p=0}^{\infty} [\hat{u}(\omega) \hat{Q} \hat{\eta}]^p. \quad (5.1.8)$$

Где

$$[\hat{u}(\omega)]_{n\alpha m\beta} = [2E_\alpha g_\alpha(\omega)]^{\frac{1}{2}} W_{n\alpha m\beta} [2E_\beta g_\beta(\omega)]^{\frac{1}{2}},$$

$$g_\alpha(\omega) = (\hbar^2 \omega^2 - E_\alpha^2)^{-1}, \quad \hat{Q} = \hat{I} - \hat{P}, \quad [\hat{\eta}]_{n\alpha m\beta} = \eta_{n\alpha} \delta_{nm} \delta_{\alpha\beta}, \quad \hat{I} -$$

единичный оператор. При выводе формулы (5.1.7) использован метод оператора проектирования [169, 171], удобный для определения приведенной связи $E_{n\alpha}, V_{n\alpha m\beta}, \vec{j}_{n\alpha}, f_0(\vec{k})$ со случайными величинами $\eta_{n\alpha}$. Поскольку матричная функция (5.1.8) имеет ту же структуру, что и массовый оператор для усредненной резольвенты (см. (6) в [169]), то расчет $\hat{\sigma}(\omega, C_\alpha)$ можно осуществлять с помощью тех же методов, используя те же приближения, что и в [169, 171]. Очевидно, что $[\hat{\sigma}(\omega, C_\alpha)]_{n\alpha m\beta} \rightarrow \delta_{nm} \delta_{\alpha\beta}$ при $C \rightarrow 0$. В простейшем одноузельном приближении (т. н. приближении усредненной Т-матрицы, УТМ) указанная функция диагональна по всем индексам и имеет следующий вид:

$$[\hat{\sigma}^{(UTH)}(\omega, C_\alpha)]_{n\alpha m\beta} = C_\alpha \delta_{nm} \delta_{\alpha\beta}. \quad (5.1.9)$$

После подстановки (5.1.7) в (5.1.1) и несложных преобразований получим микроскопическое выражение для $\Delta \varepsilon^\perp(\vec{k}, \omega, C)$ в экситонной области спектра:

$$\begin{aligned}
\Delta \varepsilon_{il}^{\perp}(\vec{k}, \omega, C) = \\
= \frac{8\pi}{v_0 \omega^2} \sum_{\alpha=1}^{\kappa} C_{\alpha} E_{\alpha}^{-1} J_{\alpha;0f}^i(-\vec{k}) J_{\alpha;f0}^l - \\
- \frac{8\pi \hbar^2}{v_0} \sum_{\alpha, \beta=1}^{\kappa} J_{\alpha;0f}^i(-\vec{k}) F_{\alpha\beta}(\vec{k}, \omega, C_{\alpha}) J_{\beta;f0}^l(\vec{k}), \quad (5.1.10)
\end{aligned}$$

$$F_{\alpha\beta}(\vec{k}, \omega, C_{\alpha}) = [g_{\alpha}(\omega) g_{\beta}(\omega) / E_{\alpha} E_{\beta}]^{\frac{1}{2}} \{[\hat{\sigma}^{-1}(\vec{k}, \omega, C_{\alpha}) - \hat{u}(\vec{k}, \omega)]^{-1}\}_{\alpha\beta},$$

$$\begin{aligned}
[\hat{\sigma}(\vec{k}, \omega, C_{\alpha})]_{\alpha\beta} &= \sum_n [\hat{\sigma}(\omega, C_{\alpha})]_{n\alpha m\beta} \exp(-i\vec{k}\vec{r}_{n\alpha m\beta}), [\hat{u}(\vec{k}, \omega)]_{\alpha\beta} = \\
&= \sum_n [\hat{u}(\omega)]_{n\alpha m\beta} \exp(-i\vec{k}\vec{r}_{n\alpha m\beta}),
\end{aligned}$$

$v_0 = V / N$. Выражение (5.1.10) получено в рамках одноуровневой модели, без каких-либо аппроксимаций функции $\Phi_{n\alpha m\beta}(\omega, C)$, в то время, как в случае смешанных и ориентационно-разупорядоченных кристаллов, указанная функция записывалась в приближенном виде [171, 175]. Расчет характеристик нормальных электромагнитных волн, с помощью выражения (5.1.10), может быть осуществлен как с учетом, так и без учета пространственной дисперсии.

2) Используя (4.1.10) с учетом феноменологической связи $\rho(\vec{s}, \omega, C)$ с $\varepsilon_{il}^{\perp}(\vec{k}, \omega, C)$ (см. [29, 275, 276]), получим:

$$\begin{aligned}
\rho(\vec{s}, \omega, C) = \\
= i \frac{2\pi}{v_0} \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 s^t \sum_{\alpha, \beta} \{ \hbar (E_{\alpha} / E_{\beta})^2 [\vec{s} \times \vec{P}_{\alpha;0f}]_l Q_{\beta;f0}^{tl} [F_{\alpha\beta}(\vec{s}, \omega, C_{\alpha}) + \\
+ F_{\beta\alpha}(\vec{s}, \omega, C_{\alpha})] +
\end{aligned}$$

$$+(E_{\alpha}E_{\beta})^2\frac{1}{2}[\vec{P}_{\alpha;0f}\times\vec{P}_{\beta;f0}]\cdot\vec{s}\frac{\partial F_{\alpha\beta}(\vec{k},\omega,C_{\alpha})}{\partial k^t}\Big|_{|\vec{k}|=0}\}. \quad (5.1.11)$$

В (5.1.11) по дважды повторяющимся индексам производится суммирование, c – скорость света, $\vec{P}_{\alpha;0f}$ – матричный элемент оператора дипольного момента α -ой молекулы. Чисто мнимая величина

$Q_{\alpha;f0}^{tl} = -i \frac{\partial J_{\alpha;f0}^l(\vec{k})}{\partial k^t} \Big|_{|\vec{k}|=0}$ обычным образом [29, 276] выражается через матричные элементы операторов квадрупольного и магнитодипольного моментов соответствующей молекулы

Анализ зависимости $\rho(\vec{s},\omega,C)$ от концентрации вакансий позволяет решить вопрос о целесообразности их учета при исследовании ЕОА конкретных систем. Поскольку вращательная способность является функцией ω , то роль эффектов разупорядочения в различных частотных областях может быть различной. Легче всего сказанное проиллюстрировать на примере рассматриваемых систем с примитивной решеткой. В этом случае в одноузельном приближении, как следует из (5.1.5), (5.1.9) и (5.1.11), вращательная способность представима в виде:

$$\rho(\vec{s},\omega,C) = i \frac{4\pi}{v_0 \hbar c^2} s^t Q_{f0}^{tl} [\vec{s} \times \vec{P}_{0f}]_l \frac{\hbar^2 \omega^2 (1-C)}{\hbar^2 \omega^2 - E_0^2 - 2E_0 W(\vec{s})(1-C)}. \quad (5.1.12)$$

Здесь E_0 и $W(\vec{s})$ соответственно энергия возбуждения молекулы и Фурье-образ матрицы резонансного межмолекулярного взаимодействия в идеальном кристалле.

Из формулы (5.1.12) видно, что для рассматриваемых систем имеются две частотные области, которым соответствуют существенно

различные зависимости вращательной способности от C . Графики указанных зависимостей для $\hbar\omega_1 = 3,63 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ и $\hbar\omega_2 = 4,00 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ изображены (в относительных единицах) на рис. 5.1.

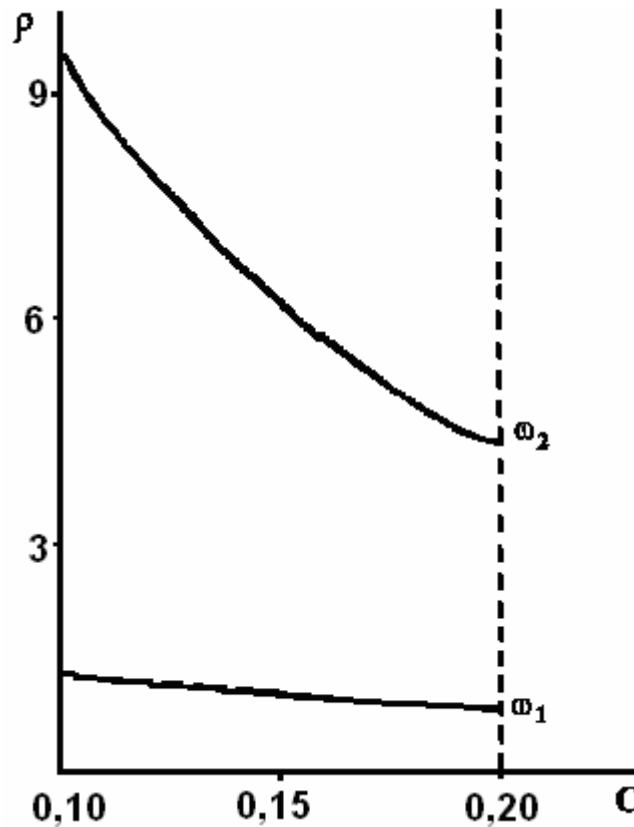


Рис. 5.1. Концентрационная зависимость вращательной способности для двух частотных областей.

В расчетах использовались характерные значения величин E_0 и $W(\vec{s})$ соответственно $3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ и $0,7 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$. Из рис. 5.1 видно, что в первой частотной области оптическая активность менее чувствительна к изменению концентрации вакансий, чем во второй. Такое поведение вращательной способности связано с перенормировкой экситонной энергии и ее зависимостью от C . Относительно широкая (по сравнению с $\rho(\vec{s}, \omega_1, C)$, причем $\hbar\omega_1 > \sqrt{E_0^2 - 2E_0W}$) область значений $\rho(\vec{s}, \omega_2, C)$

(заметим, что $\hbar\omega_2 < \sqrt{E_0^2 - 2E_0W}$) указывает на возможность значительных изменений ЕОА, связанных с наличием вакансий.

3) Очевидно, что в случае систем со сложной решеткой имеется больше, чем в рассмотренном примере, частотных областей, для которых зависимости вращательной способности от C качественно отличаются друг от друга. Из [171, 175, 182, 279] следует, что выше приведенное микроскопическое рассмотрение ЕОА легко обобщить на случай смешанных и ориентационно-разупорядоченных систем с вакансиями. Для них специфика и особенности вращательной способности определяются зависимостями $\vec{J}_{n\alpha}(\vec{k}), E_{n\alpha}, V_{n\alpha m\beta}$ от конфигураций как вакансий, так и примесных молекул. Поскольку даже для систем одного типа эти зависимости могут существенно отличаться (как, например, в случае ориентационно-разупорядоченных кристаллов с различными углами переориентаций [175]), то и роль рассматриваемых дефектов в ЕОА соответствующих сред может быть принципиально разной.

5.2. Гиротропия молекулярных кристаллов в условиях однородной деформации.

5.2.1. Вводные замечания.

1) Основное внимание в работах, посвященных теоретическому изучению гиротропных свойств (эффектов пространственной дисперсии) молекулярных кристаллов (см. [29, 171, 175, 177, 182, 276, 277, 283-286] и все приведенные в них ссылки) уделено разработке и развитию микроскопического описания гиротропии, выявлению различных ее механизмов, анализу их связи с микропараметрами среды и частотной дисперсии. Такие исследования дают возможность использовать явление

гиротропии в качестве тонкого экспериментального метода изучения структурных особенностей кристаллических сред. Как показано в [287], они позволяют с высокой точностью проводить поляризационные измерения спектральных характеристик нелинейных оптических процессов в пространственно-диспергирующих молекулярных кристаллах. Вместе с тем, хорошо известно, что для кристаллов определенных классов симметрии некоторые из эффектов пространственной дисперсии (например, оптическая активность) возможны лишь при наличии внешних полей или механических напряжений (т. н. индуцированная гиротропия), [288]. Поэтому, наряду с [29, 171, 175, 177, 182, 276, 277, 283-286], представляет значительный интерес микроскопическое рассмотрение гиротропных свойств молекулярных кристаллов с учетом указанных факторов. Актуальность подобных исследований тем более очевидна, поскольку гиротропия, как чувствительный индикатор внешних воздействий, часто является единственно возможным способом определения целого ряда стерео- и кристаллохимических параметров рассматриваемых кристаллов [276].

2) Микроскопическое рассмотрение всевозможных оптических эффектов в системах, подверженных внешним воздействиям, предполагает, очевидно, известной зависимость характеристик нормальных электромагнитных волн в кристалле от величины этих воздействий. В свою очередь, нахождение такой зависимости требует решения вопросов, связанных с перестройкой энергетического спектра рассматриваемой среды и последующим расчетом оптических материальных тензоров, определяющих указанные характеристики. В данном разделе главы IV эти вопросы решены для однородно деформированных (внешним механическим напряжением) молекулярных кристаллов с использованием экситонной модели. В рамках этой модели получено микроскопическое выражение для поперечного тензора диэлектрической проницаемости и с помощью последнего найдена

важнейшая в теории гиротропии количественная характеристика - вращательная способность $\rho(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ кристалла с произвольным числом подрешеток (здесь $\hat{\varepsilon}$ - тензор деформаций, ω - частота света, $\vec{s} = \vec{k}/k$, $\vec{k}$ - волновой вектор).

Полученные в разделе результаты позволяют провести детальный анализ частотной дисперсии вращательной способности всех возможных типов однородных деформаций. Ниже такой анализ выполнен для одноосно деформированных кристаллических систем с примитивной решеткой.

5.2.2. Вращательная способность однородно деформированных молекулярных кристаллов.

1) При известном характере деформаций гамильтониан молекулярных кристаллов (как следует из [29, 289]) имеет вид:

$$\hat{H} = \sum_{\vec{n}\alpha} \hat{H}_{\vec{n}\alpha} + \frac{1}{2} \sum'_{\vec{n}\alpha, \vec{m}\beta} \hat{V}_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}(\hat{\varepsilon}). \quad (5.2.1)$$

В (5.2.1) $\vec{n}, \vec{m}$ - целочисленные вектора решетки, α, β - номера подрешеток, $H_{\vec{n}\alpha}$ - гамильтониан изолированной молекулы $\vec{n}\alpha$, $V_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}(\hat{\varepsilon})$ - зависящий от тензора деформаций $\hat{\varepsilon}$ оператор кулоновского взаимодействия молекул $\vec{n}\alpha$ и $\vec{m}\beta$ (явный вид $V_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}(\hat{\varepsilon})$ в диполь-дипольном приближении приведен в Приложении П-5); штрих в знаке суммы (5.2.1) означает, что в сумме отсутствует слагаемое с номером $\vec{n}\alpha$ равным $\vec{m}\beta$. Микроскопический расчет оптических характеристик, отвечающих экситонной области спектра, предполагает известным явный вид соответствующего гамильтониана $H^{(ex)}(\hat{\varepsilon})$. Для молекулярных кристаллов выделение $H^{(ex)}(\hat{\varepsilon})$ из (4.2.1) удобно осуществить, используя

позаппный метод приближенного вторичного квантования [289]. Согласно последнему, необходимые для выполнения указанной процедуры волновые функции $\varphi_{\vec{n}\alpha}^f(\varepsilon)$ молекул в кристаллическом поле удовлетворяют системе самосогласованных интегро-дифференциальных уравнений, вытекающей из решения соответствующей вариационной задачи. Легко показать (пользуясь результатами [278, 290]), что в рассматриваемом случае вышеназванная система уравнений и экситонный гамильтониан имеют вид соответственно:

$$[\widehat{H}_{\vec{n}\alpha}(\varepsilon) + \widehat{W}_{\vec{n}\alpha}(\varepsilon)]\varphi_{\vec{n}\alpha}^f(\varepsilon) = \varepsilon f_{\alpha}(\varepsilon)\varphi_{\vec{n}\alpha}^f(\varepsilon), \quad (5.2.2)$$

где $\widehat{W}_{\vec{n}\alpha}(\varepsilon) = \sum_{\vec{m}\beta} \left\langle \varphi_{\vec{m}\beta}^0(\varepsilon) \left| \widehat{V}_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}(\varepsilon) \right| \varphi_{\vec{m}\beta}^0(\varepsilon) \right\rangle$, а

$$\begin{aligned} H^{(ex)}(\varepsilon) &= \\ &= \sum_{\vec{n}\alpha f} E f_{\alpha}(\varepsilon) B_{\vec{n}\alpha f}^+ B_{\vec{n}\alpha f} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\alpha f, \vec{m}\beta g} V_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{fg}(\varepsilon) (B_{\vec{n}\alpha f}^+ + B_{\vec{n}\alpha f}) (B_{\vec{m}\beta g}^+ + B_{\vec{m}\beta g}) = \\ &= \sum_{\vec{k}} H^{(ex)}(\varepsilon, \vec{k}) \end{aligned} \quad (5.2.3)$$

Причем $V_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{fg}(\varepsilon) = \left\langle \varphi_{\vec{n}\alpha}^f(\varepsilon) \varphi_{\vec{m}\beta}^0(\varepsilon) \left| \widehat{V}_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}(\varepsilon) \right| \varphi_{\vec{n}\alpha}^0(\varepsilon) \varphi_{\vec{m}\beta}^g(\varepsilon) \right\rangle$,

$E f_{\alpha}(\varepsilon) = \varepsilon f_{\alpha}(\varepsilon) - \varepsilon 0_{\alpha}(\varepsilon)$, $B_{\vec{n}\alpha f}^+, B_{\vec{n}\alpha f}$ - Бозе-операторы рождения и уничтожения молекулярных возбуждений.

Гамильтониан (5.2.3) определяет состояния кулоновских экситонов, необходимые для вычисления поперечного тензора диэлектрической проницаемости $\hat{\chi}^{\perp}(\varepsilon, \vec{k}, \omega)$, а с его помощью и всех основных оптических характеристик, включая искомую вращательную способность

деформированной среды. Так как $H^{(ex)}(\hat{\varepsilon} \neq 0)$ и $H^{(ex)}(\hat{\varepsilon} = 0)$ по форме совпадают (в силу сохранения трансляционной инвариантности кристалла при однородных деформациях), то тензор $\hat{\chi}^\perp(\hat{\varepsilon}, \vec{k}, \omega)$ можно найти с помощью формул (3), (5)-(7) работы [285] путем замены: $\varphi_{\vec{n}\alpha}^f \rightarrow \varphi_{\vec{n}\alpha}^f(\hat{\varepsilon}), \varepsilon_{\vec{n}\alpha}^f \rightarrow \varepsilon_{\vec{n}\alpha}^f(\hat{\varepsilon}), v_0 \rightarrow v_0(1 + Sp\hat{\varepsilon})$, где v_0 - объем элементарной ячейки свободного кристалла. В результате выполнения этой простой процедуры для зависящей от $\mathbf{k}$ части $\hat{\chi}^\perp(\hat{\varepsilon}, \vec{k}, \omega)$ и

$$\rho(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) = -\frac{i\omega^2}{4c^2} \left[\partial \chi_{il}^\perp(\hat{\varepsilon}, \vec{k}, \omega) / \partial |\vec{k}| \right]_{|\vec{k}|=0} e_{ilt} S^t \quad (\text{по дважды повторяющимся}$$

декартовым индексам подразумевается суммирование, e_{ilt} - полностью антисимметричный единичный тензор), соответственно получим:

$$\Delta \chi_{il}^\perp(\hat{\varepsilon}, \vec{k}, \omega) = \frac{8\pi}{v(1+Sp\hat{\varepsilon})\omega^2} \sum_{\mu} \frac{E_{\mu}(\hat{\varepsilon}, \vec{k}) \langle \psi_0(\hat{\varepsilon}) | I^i(-\vec{k}) | \psi_{\vec{k}\mu}(\hat{\varepsilon}) \rangle \langle \psi_{\vec{k}\mu}(\hat{\varepsilon}) | I^l(\vec{k}) | \psi_0(\hat{\varepsilon}) \rangle}{E_{\mu}^2(\vec{k}, \hat{\varepsilon}) - \hbar^2 \omega^2}, \quad (5.2.4)$$

$$\rho(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) = \frac{-2\pi i \omega^2 e_{ilt} S^t}{c^2 v_0 (1+Sp\hat{\varepsilon})} \left\{ 2\hbar \sum_{\mu} \frac{\langle \psi_0(\hat{\varepsilon}) | P^i | \psi_{\vec{s}\mu}(\hat{\varepsilon}) \rangle \langle \psi_{\vec{s}\mu}(\hat{\varepsilon}) | S^j Q^{jl} | \psi_0(\hat{\varepsilon}) \rangle}{E_{\mu}^2(\hat{\varepsilon}, \vec{s}) - \hbar^2 \omega^2} + \right. \\ \left. + \sum_{\mu_1 \mu_2} \frac{E_{\mu_1}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}) E_{\mu_2}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}) \langle \psi_0(\hat{\varepsilon}) | P^i | \psi_{\vec{s}\mu_1}(\hat{\varepsilon}) \rangle \langle \psi_{\vec{s}\mu_2}(\hat{\varepsilon}) | P^l | \psi_0(\hat{\varepsilon}) \rangle [i\partial H^{(ex)^2}(\hat{\varepsilon}, \vec{k}) / \partial |\vec{k}|]_{|\vec{k}|=0}}{[E_{\mu_1}^2(\hat{\varepsilon}, \vec{s}) - \hbar^2 \omega^2][E_{\mu_2}^2(\hat{\varepsilon}, \vec{s}) - \hbar^2 \omega^2]} \right\} \quad (5.2.5)$$

Здесь $\psi_{\vec{k}\mu}(\hat{\varepsilon})$ и $E_{\mu}(\hat{\varepsilon}, \vec{k})$ - волновая функция и энергия экситона, $\mathbf{I}(\mathbf{k})$ и $\mathbf{P}$ соответственно операторы плотности тока и дипольного момента кристалла, v - объем свободного кристалла, смысл остальных обозначений в (5.2.4), (5.2.5) - тот же, что и в [277, 285].

Из формул (5.2.2)-(5.2.5) следует, что в общем виде зависимость вращательной способности от $\hat{\varepsilon}$ не представима в аналитическом виде и формально вопрос о нахождении этой зависимости для произвольных деформаций может решаться в каждом конкретном случае с учетом специфики рассматриваемой системы с использованием наиболее подходящей аппроксимации (с подгоночными параметрами $V_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{fg}(\hat{\varepsilon})$). В то же время, очевидно, что при достаточно малых деформациях кристалла (такими являются упругие деформации, не приводящие к необратимым изменениям его структуры) вращательная способность с достаточно хорошей точностью может быть записана в линейном по $\hat{\varepsilon}$ приближении при использовании стандартных формул теории возмущений (см. Приложение П-5). В этом случае соответствующее (приближенное) микроскопическое выражение для $\rho(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \cong \rho^{(0)}(\vec{s}, \omega) + \rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ имеет универсальный вид для каждого класса кристаллических систем с одинаковым числом подрешеток. При этом $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$, как видно из (5.2.5), представляется суммой слагаемых, математическая структура каждого из которых отражает соответствующий механизм индуцированной гиротропии.

2) Из сказанного следует, что наиболее важный в экспериментальных исследованиях анализ частотной дисперсии вращательной способности сводится к анализу каждого из этих слагаемых и проще всего осуществляется для систем с примитивной решеткой (для которых второе слагаемое в (5.2.5) равно нулю [277]). В последнем случае функция $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) &= -Sp\hat{\varepsilon}\rho^{(0)}(\vec{s}, \omega) + \rho_M^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) + \rho_C^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \\ &\equiv \frac{\omega^2}{2c} s_i s_l g_{ilpt}^\perp(\vec{s}, \omega) \varepsilon_{pt} \end{aligned} \quad (5.2.6)$$

Первое слагаемое в (5.2.6) обусловлено изменением постоянных решетки при деформации кристалла и для оптически неактивных свободных сред оно равно нулю для $\mathbf{s}$, направленном вдоль оптической оси. Функция $\rho_M^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ связана с разложением по $\hat{\varepsilon}$ молекулярных характеристик, она определяется, в основном, гиротропией молекул. Третье слагаемое в (5.2.6) обусловлено зависимостью от $\hat{\varepsilon}$ экситонных характеристик - в модели ориентированного газа оно также равно нулю. Форма псевдотензора четвертого ранга $g_{ilpt}^\perp(\vec{s}, \omega)$ определяется группой $G_{\vec{s}}(\hat{\varepsilon} = 0)$. Более детальный анализ $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ требует конкретизации характера внешних воздействий. Такой анализ для систем, подверженных одноосному (вдоль единичного вектора $\mathbf{q}$) сжатию проведен в [290]. В этом случае тензор деформации имеет вид $\varepsilon_{il} = \sigma s_{ilpt} q_p q_t$, где σ - напряжение, s_{ilpt} - тензор коэффициентов упругой податливости [288]. Системы, подверженные сдвиговым напряжениям, исследованы в [291]. В последнем случае тензор деформации имеет вид $\varepsilon_{il} = \sigma s_{ilrt} (p_r q_t + q_r p_t)$, $\vec{p}, \vec{q}$ - единичные векторы, соответствующие касательным и нормальным напряжениям [287].

5.2.3. Дисперсия индуцированной гиротропии

однооснодеформированных молекулярных кристаллов.

1) Наибольший интерес в экспериментальных исследованиях индуцированной гиротропии представляет ее поведение вблизи экситонных резонансов. Из формул (5.2.5), (5.2.6) следует, что в данной области частот для произвольных $\mathbf{s}$ и $\mathbf{q}$ функция $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ приближенно представима в виде линейной комбинации слагаемых Друде $\rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ и Ломмеля $\rho_L^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$, пропорциональных соответственно

$(E_{\mu}^2(\vec{s}) - \hbar^2 \omega^2)^{-1}$ и $(E_{\mu}^2(\vec{s}) - \hbar^2 \omega^2)^{-2}$. Легко показать, что первый тип слагаемых (при указанных $\vec{s}$ и $\vec{q}$) обусловлен всеми тремя функциями, входящими в (5.2.6), в то время, как второй тип – возникает только из $\rho_C^{(1)}(\vec{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$. Для $H^{(ex)}(\vec{\varepsilon}, \vec{s})$, обладающего определенной симметрией, вид функции $\rho^{(1)}(\vec{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ существенно зависит от $\vec{q}$ и при определенных его значениях (как будет видно из конкретных примеров) $\rho^{(1)}(\vec{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ может обращаться в нуль. В этом случае выявление микроскопической структуры $\rho^{(1)}(\vec{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ требует теоретико-группового анализа входящих в (5.2.5) матричных элементов. Очевидно, что наибольшую актуальность такой анализ имеет для тех кристаллических классов, симметрия которых допускает существование индуцированной (механическими напряжениями) оптической активности. Как показано в [276, 283, 284], такими кристаллическими классами являются классы симметрии C_{3v} , C_{4v} , C_{6v} , C_{3h} , D_{3h} , T_d .

2) Ниже для каждой из перечисленных групп выявлены симметричные условия обращения в нуль функции $\rho^{(1)}(\vec{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ и детально исследован вклад $\rho^{(0)}(\vec{s}, \omega)$, $\rho_M^{(1)}(\vec{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ и $\rho_C^{(1)}(\vec{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ в слагаемые Друде и Ломмеля.

1. Группа C_{3v}

1.1. Вектор $\vec{s}$ направлен вдоль оси третьего порядка.

В этом случае $\rho^{(1)}(\vec{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ обращается в нуль при: 1) $\vec{q} \parallel \vec{s}$, 2) $\vec{q}$ перпендикулярном одной из плоскостей симметрии, 3) $\vec{q}$ перпендикулярном $\vec{s}$ и лежащем в одной из трех плоскостей симметрии. В случае произвольных $\vec{q}$ для вырожденных экситонных энергий функция

$\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) + \rho_L^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$, а для энергий всех остальных типов симметрий $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$. При этом вклад в $\rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ дают как $\rho_L^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$, так и $\rho_C^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ ($\rho^{(0)}(\vec{s}, \omega) = 0$).

1.2. Вектор $\vec{s}$ расположен в одной из трех плоскостей симметрии

$$(\rho^{(0)}(\vec{s}, \omega) = 0).$$

Для таких $\vec{s}$ $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ равна нулю при тех же $\vec{q}$, что и в предыдущем случае. Для произвольных $\vec{q}$ эта функция всегда описывается слагаемыми лишь типа Друде.

1.3. Вектор $\vec{s}$ перпендикулярен одной из трех плоскостей симметрии.

Этот случай аналогичен рассмотренному в пп 1.2.

2. Группа C_{4v}

2.1. Вектор $\vec{s}$ направлен вдоль оси четвертого порядка ($\rho^{(0)}(\vec{s}, \omega) = 0$).

При таком $\vec{s}$ $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) = 0$ для любых $\vec{q}$. Во втором порядке по $\hat{\varepsilon}$ $\rho(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \neq 0$ в случае деформаций вдоль произвольных направлений.

2.2. Вектор $\vec{s}$ перпендикулярен одной из плоскостей симметрии ($\rho^{(0)}(\vec{s}, \omega) = 0$).

Функция $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) = 0$ при $\vec{q} \perp \vec{s}$. Для произвольных $\vec{q}$

$\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$, причем вклад $\rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ обусловлен как

$\rho_M^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$, так и $\rho_C^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$.

3. Группа C_{6v}

3.1. Вектор $\mathbf{s}$ направлен вдоль оси шестого порядка ($\rho^{(0)}(\vec{s}, \omega) = 0$).

Функция $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ равна нулю при 1) $\vec{q} \parallel \vec{s}$, 2) $\vec{q}$ перпендикулярном одной из плоскостей симметрии, 3) $\vec{q}$ лежащем в одной из шести плоскостей симметрии. Для произвольных $\mathbf{q}$ в случае вырожденных экситонных состояний

$$\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) + \rho_L^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega), \quad \text{и}$$

$\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ - во всех остальных случаях.

3.2. Вектор $\mathbf{s}$ перпендикулярен одной из плоскостей симметрии

$$(\rho^{(0)}(\vec{s}, \omega) = 0).$$

Функция $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ равна нулю при тех же $\mathbf{q}$, что и в пп.3.1. Для произвольных направлений оси сжатия всегда $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$.

4. Группа C_{3h}

4.1. Вектор $\mathbf{s}$ направлен вдоль оси третьего порядка ($\rho^{(0)}(\vec{s}, \omega) = 0$).

В этом случае $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) = 0$ при $\vec{q} \perp \vec{s}$. Для произвольных $\mathbf{q}$ в случае дипольно-активных (комплексно-сопряженных) экситонных состояний, которым соответствуют одинаковые энергии,

$$\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) + \rho_L^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega), \quad \text{а во всех остальных случаях}$$
$$\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega).$$

4.2. Вектор $\mathbf{s}$ расположен в плоскости симметрии ($\rho^{(0)}(\vec{s}, \omega) = 0$).

Функция $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ равна нулю при тех же $\mathbf{q}$, что и в пп.4.1. Для произвольных $\mathbf{q}$ всегда $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$.

5. Группа D_{3h}

5.1. Вектор $\mathbf{s}$ направлен вдоль оси третьего порядка ($\rho^{(0)}(\vec{s}, \omega) = 0$).

В этом случае $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) = 0$ при 1) $\vec{q} \perp \vec{s}$ и 2) $\mathbf{q}$, лежащем в любой из трех вертикальных плоскостей симметрии. Для произвольных $\mathbf{q}$ в случае вырожденных экситонных состояний $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) + \rho_L^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$, и $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ - в любом другом случае.

5.2. Вектор $\mathbf{s}$ направлен вдоль одной из трех осей симметрии второго порядка.

Функция $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ в этом случае равна нулю при тех же $\mathbf{q}$, что и в пп.5.1, однако вблизи экситонных резонансов всегда аппроксимируется слагаемыми типа Друде.

5.3. Вектор $\mathbf{s}$ расположен в любой из трех вертикальных плоскостей симметрии.

В этом случае функция $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ равна нулю при $\vec{q} \perp \vec{s}$. Для произвольных $\mathbf{q}$ $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$.

5.4. Вектор $\mathbf{s}$ расположен в горизонтальной плоскости симметрии.

Функция $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ в этом случае равна нулю при тех же $\mathbf{q}$, что и в пп.5.1. Для любых других $\mathbf{q}$ $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$.

6. Группа T_d

Для любых $\mathbf{s}$ и $\mathbf{q}$ функция $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) = 0$. Во втором порядке по $\hat{\varepsilon}$ вращательная способность отлична от нуля для произвольных $\mathbf{q}$.

5.2.4. Вызванная внешним сдвиговым напряжением гиротропия молекулярных кристаллов

1) Поскольку, как выше было отмечено, наибольший интерес в экспериментальном изучении индуцированной гиротропии представляет ее поведение вблизи экситонных резонансов, исследуем функцию $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ в этой области. Из формул (5.2.5), (5.2.6) следует, что в данном интервале частот для произвольных (несимметричных) $\vec{s}$ $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ всегда отлична от нуля и, как и в предыдущем пп., всегда приближенно представима в виде линейной комбинации слагаемых Друде $\rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ и Ломмеля $\rho_L^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$. Первый тип слагаемых (при указанных $\vec{s}$) обусловлен всеми тремя функциями, входящими в (5.2.6), а второй - возникает только из $\rho_C^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$. Для выявления микроскопической структуры $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ необходим теоретико-групповой анализ матричных элементов, входящих в (5.2.5). При этом для определенных симметричных $\vec{p}, \vec{q}$ указанная функция может обращаться в нуль. Естественно, что наибольшую актуальность такой анализ имеет для тех кристаллов, симметрия которых допускает существование индуцированной внешними механическими напряжениями оптической активности. Как было показано выше (в пп 5.2.3), такими являются кристаллические классы симметрии $C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}, C_{3h}, D_{3h}, T_d$. Ниже для каждой из перечисленных групп выявлены симметричные условия обращения в нуль функции $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$, детально изучено ее поведение вблизи экситонных резонансов. Заметим, что функция $\rho^{(0)}(\vec{s}, \omega)$ для указанных групп равна нулю не только при $\vec{s}$, направленных вдоль оптических осей, но, как показывает теоретико-групповой анализ, также и для всех других симметричных направлений. Ниже учтем, что вклад $\rho^{(0)}(\vec{s}, \omega)$ в слагаемые Друде для таких $\vec{s}$ равен нулю.

1 Группа C_{3v} .

1.1. Вектор $\vec{s}$ направлен вдоль оси C_3 третьего порядка.

В этом случае $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ обращается в нуль при: 1) $\vec{p} \parallel \vec{s}$ и $\vec{q}$, лежащем в одной из плоскостей симметрии; 2) $\vec{q} \parallel \vec{s}$ и $\vec{p}$ - в одной из плоскостей симметрии. Для всех других $\vec{p}$, $\vec{q}$: $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) + \rho_L^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ - для вырожденных экситонных уровней и $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ - для энергий всех остальных типов симметрии. При этом вклад в $\rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ дают как $\rho_M^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$, так и $\rho_C^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$.

1.2. Вектор $\vec{s}$ расположен в одной из плоскостей симметрии.

Для таких $\vec{s}$ $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ равна нулю при: 1) $\vec{q} \parallel C_3$ и $\vec{p}$, лежащем в той же плоскости, что и $\vec{s}$; 2) $\vec{p} \parallel C_3$, а $\vec{q}$ - в одной плоскости с $\vec{s}$. Для всех других $\vec{p}$, $\vec{q}$ $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ описывается лишь слагаемыми типа Друде.

1.3. Вектор $\vec{s}$ перпендикулярен одной из трех плоскостей симметрии.

При таком $\vec{s}$ рассматриваемая функция равна нулю при: 1) $\vec{q} \parallel C_3$ и $\vec{p} \perp \vec{s}$; 2) $\vec{p} \parallel C_3$ и $\vec{q} \perp \vec{s}$. Для остальных $\vec{p}$, $\vec{q}$ всегда $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$.

2. Группа C_{4v} .

2.1. Вектор $\vec{s}$ направлен вдоль оси C_4 четвертого порядка.

При данном $\vec{s}$ $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) = 0$ для любых $\vec{p}$, $\vec{q}$. Во втором порядке по $\hat{\varepsilon}$ $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \neq 0$ в случае деформаций с произвольными $\vec{p}$, $\vec{q}$.

2.2. Вектор $\vec{s}$ перпендикулярен оси четвертого порядка и лежит в одной из плоскостей симметрии.

В этом случае рассматриваемая функция равна нулю при: 1) $\vec{q} \parallel C_4$ и произвольном $\vec{p}$; 2) $\vec{p} \parallel C_4$, $\vec{q}$ - произвольный вектор. Для остальных $\vec{p}$ и $\vec{q}$ всегда $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$

2.3. Вектор $\vec{s}$ лежит в одной из плоскостей симметрии и не перпендикулярен C_4 .

Для таких $\vec{s}$ функция $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) = 0$ при: 1) $\vec{q} \parallel C_4$ и $\vec{p}$ лежит в той же плоскости, что и $\vec{s}$; 2) $\vec{p} \parallel C_4$, а $\vec{q}$ лежит в рассматриваемой симметрии плоскости. В случае произвольных $\vec{p}$, $\vec{q}$ $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$.

3. Группа C_{6v} .

3.1. Вектор $\vec{s}$ направлен вдоль оси C_6 шестого порядка.

При таком $\vec{s}$ $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) = 0$ при: 1) $\vec{q} \parallel \vec{s}$ и произвольном $\vec{p}$; 2) $\vec{p} \parallel \vec{s}$ и произвольном $\vec{q}$. Для других $\vec{p}$, $\vec{q}$ в случае вырожденных экситонных состояний функция $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) + \rho_L^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$, во всех остальных - $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$.

3.2. Вектор $\vec{s}$ лежит в одной из плоскостей симметрии и перпендикулярен C_6 .

Функция $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) = 0$ при: 1) $\vec{q} \parallel C_6$, $\vec{p}$ - произвольный вектор; 2) $\vec{p} \parallel C_4$ и произвольном $\vec{q}$. Для всех других $\vec{q}$ всегда $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$.

3.3. Вектор $\vec{s}$ лежит в одной из плоскостей симметрии и не перпендикулярен C_6 .

Функция $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) = 0$ для таких $\vec{s}$ при: 1) $\vec{q} \parallel C_6$ и $\vec{p}$, лежащем в рассматриваемой плоскости симметрии; 2) $\vec{p} \parallel C_6$ и $\vec{q}$ в той же плоскости, что и $\vec{s}$. В случае, если $\vec{q}$ не параллелен C_6 $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ всегда.

4. Группа C_{3h}

4.1. Вектор $\vec{s}$ направлен вдоль оси C_3 третьего порядка.

В этом случае функция $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) = 0$ при $\vec{p}$ и $\vec{q}$, лежащих в плоскости симметрии. Для произвольных $\vec{p}$, $\vec{q}$: $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) + \rho_L^{(2)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ - для дипольно активных (комплексно сопряженных) экситонных состояний, во всех остальных случаях $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) + \rho_L^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$.

4.2. Вектор $\vec{s}$ расположен в плоскости симметрии.

Для таких $\vec{s}$ рассматриваемая функция равна нулю при $\vec{p} \perp C_3$ и $\vec{q} \perp C_3$. В случае произвольных $\vec{p}$, $\vec{q}$ поведение $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ аналогично рассмотренному в пп. 4.1.

5. Группа D_{3h} .

5.1. Вектор $\vec{s}$ направлен вдоль оси C_3 третьего порядка

В этом случае $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) = 0$ при : 1) $\vec{q}$, параллельном одной из осей второго порядка (C_2), и произвольных $\vec{p}$; 2) $\vec{p}$ - вдоль одной из осей C_2 и произвольных $\vec{q}$. Для произвольных $\vec{p}$, $\vec{q}$ в случае вырожденных экситонных состояний $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) + \rho_L^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ и $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ - в любом другом случае.

5.2. Вектор $\vec{s}$ направлен вдоль одной из осей C_2 второго порядка.

Для данных $\vec{s}$ рассматриваемая функция равна нулю при: 1) $\vec{q} \parallel \vec{s}$ и произвольном $\vec{p}$; 2) $\vec{p} \parallel \vec{s}$ и произвольном $\vec{q}$. При произвольных $\vec{p}$, $\vec{q}$ всегда $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$.

5.3. Вектор $\vec{s}$ лежит в одной из вертикальных плоскостей симметрии и не перпендикулярен C_3

Для таких $\vec{s}$ $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) = 0$ при: 1) $\vec{q} \parallel C_3$ и $\vec{p}$, параллельном соответствующей оси второго порядка; 2) $\vec{p} \parallel C_3$ и $\vec{q}$, лежащем в той же плоскости симметрии, что и $\vec{s}$. Во всех других случаях $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ всегда.

5.4. Вектор $\vec{s}$ лежит в горизонтальной плоскости симметрии и не совпадает с C_2

Для этих $\vec{s}$ функция $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) = 0$ при: 1) $\vec{q}$, параллельном одной из осей второго порядка, и $\vec{p} \perp C_3$; 2) $\vec{p}$, совпадающем с одной из осей второго порядка, и $\vec{q} \perp C_3$. В произвольных случаях всегда $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$.

6. Группа T_d .

Для любых $\vec{s}$ и $\vec{p}$, $\vec{q}$ $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega) = 0$. Во втором порядке по ϵ вращательная способность отлична от нуля для произвольных $\vec{p}$, $\vec{q}$.

2) В настоящем подразделе был представлен микроскопический анализ гиротропии молекулярных кристаллов, индуцированной сдвиговыми напряжениями. Очевидно, что использованная выше модель экситонов Френкеля для микроскопического описания индуцированной гиротропии применима не только для собственно молекулярных кристаллов (в частности, простейших криокристаллов: твердого водорода, ГПУ-фазы Ar, Kr, Ne и пр.), а также для кристаллов с валентными связями (алмазоподобных структур с симметрией T_d), допускающих для описания электронных возбуждений в них использование квазимолекулярной модели [106]. Кристаллы с рассмотренной симметрией в отсутствии внешних воздействий - оптически неактивны. Для других типов однородной деформации тензор $\hat{\epsilon}$ имеет отличный от приведенного в работе вид и, следовательно, характер частотной дисперсии вращательной способности отличается от рассмотренного случая. Тем не менее, разработанная методика позволяет осуществить микроскопический анализ гиротропии молекулярных кристаллов в экситонной области спектра и для остальных типов однородной деформации. Способ экспериментальной проверки слагаемых Друде и Ломмеля описан в работе [277], полезной в поиске подходов экспериментального изучения индуцированной однородной деформацией оптической активности кристаллов является также работа [292].

Отметим, что кроме микроскопического подхода, развиваемого в настоящей работе для молекулярных кристаллов, в настоящее время существует и другой - [293], основанный на методе эффективного гамильтониана. В монографии [293] рассмотрены вопросы теории

электронных явлений в кристаллах, искаженных слабонеоднородной деформацией. В ней представлены результаты изучения общих свойств соответствующего эффективного гамильтониана и частные задачи об энергетическом спектре и динамике электронов в деформированном кристалле, исследована экранировка деформационного потенциала электронами проводимости в металлах и полупроводниках, а также кинетические явления в деформированных проводниках и сверхпроводниках.

РАЗДЕЛ 6

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ ГАЗОВОЙ ВОДОРОДНОЙ Н – D – Т СМЕСИ С ПОМОЩЬЮ КАСКАДА ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕМБРАН

6.1. Металлические диффузионные мембраны и процессы фильтрации изотопов водорода

6.1.1. Общие сведения.

1) Мембранные методы разделения смесей применяются в различных отраслях науки, техники и производства. В отличие от традиционных методов (ректификации, абсорбции, экстракции и др.) разделение на мембранах производится без изменения агрегатного состояния вещества при постоянной температуре и, в ряде случаев, при весьма умеренных термодинамических параметрах. Применяемая при этом аппаратура менее громоздка и энергоемка, чем при использовании традиционных методов, что обеспечивает перспективность и экономичность мембранной технологии [294-296].

При разделении водородосодержащих газовых смесей особенно эффективными оказываются непористые металлические мембраны. В основе их действия лежит явление аномально быстрого проникновения водорода в специальные сплавы. Благодаря особым физическим свойствам водород активно растворяется в металле. Находясь в нем в атомарном состоянии, он быстро перемещается в кристаллической решетке, а при выходе из металла вновь соединяется в молекулы. Фильтрующие элементы (ФЭ) из таких сплавов позволяют с высокой селективностью ($10^7 \dots 10^{10}$) и

производительностью ($1 \dots 5 \cdot 10^2 \text{ см}^3(\text{H}_2)/\text{дм}^2 \cdot \text{с}$) выделять водород (и его изотопы) из газовых смесей. Важной особенностью использования мембран на палладиевой основе является получение (в результате диффузионной очистки от примесей) высокочистого водорода [296].

Мембранные сплавы, находясь в активированном состоянии, интенсивно сорбируют водород в широком температурном интервале ($50 \dots 500^\circ\text{C}$). Их сорбционная емкость составляет $0,1 \dots 0,6$ атомов H на атом металла. Мембраны обладают высокой каталитической активностью и большой скоростью межфазного молекулярного обмена, что позволяет организовать процесс разделения до заданных концентраций в одной диффузионной ячейке [296]. Это свойство металлических мембран можно использовать в таких химических технологиях, в которых водород – один из промежуточных или конечных продуктов. Другим важным качеством мембран из палладиевых сплавов является более высокая растворимость в них легких изотопов водорода по сравнению с тяжелыми («обратный» изотопный эффект). Диффузионная подвижность легких изотопов водорода в мембране при $T > 300^\circ\text{C}$ намного выше, чем тяжелых. Поэтому коэффициент разделения на мембране, который мультипликативно связан с коэффициентами разделения на последовательных стадиях процесса проникновения водорода, может достигать больших величин. Одна из важных сторон рассматриваемого процесса связана с диссоциацией (ассоциацией) молекул водорода при их сорбции (десорбции) мембраной. В тех случаях, когда константа реакции молекулярного изотопного обмена отличается от 4,0, это приводит к своеобразной концентрационной зависимости коэффициента разделения и может быть использовано в технологиях обогащения водородной газовой смеси по одному из изотопов [297].

Металлические мембраны успешно применяются в системах обеспечения топливом термоядерных установок, а также при решении задач μ -катализа термоядерного синтеза, так как разделение газовых

смесей, содержащих тяжелые изотопы водорода может производиться при «умеренных» термодинамических параметрах и непрерывно. Используемые при этом в мембранном каскаде различные системы очистки, напуска, выделения и обогащения изотопов водорода совмещены в единой технологической схеме, с однотипными диффузионными модулями [297].

2) Таким образом, благодаря сформировавшимся технологическим потребностям и необходимости решения связанных с ними конкретных физических задач, с одной стороны, а с другой – накопленной теоретической и экспериментальной базе, в рамках физики мембран выделилось новое научное направление – металлические диффузионные мембраны и процессы фильтрации изотопов водорода. В его основе лежит явление рассеяния легких частиц (молекул водорода) металлической мембраной. Аномально интенсивное взаимодействие водорода с некоторыми специальными сплавами обеспечивает высокие параметры каталитической активности, растворимости и диффузионной подвижности изотопов водорода в металлической решетке.

6.1.2. Теоретические основы разработки диффузионных фильтров водорода.

1) Проанализируем теоретические основы, необходимые для разработки диффузионных фильтров изотопов водорода (ФИВД) [295-297, 304]. В зависимости от назначения, ФИВД могут существенно различаться. Однако все они имеют универсальные узлы и устройства, например, для подачи исходной фракции к поверхности фильтрующего элемента, отвода отработанной фракции, сбора фильтрата и др. Это позволяет ввести некоторые обобщающие понятия и развить единый подход к анализу ФИВД независимо от его конструкции или режима фильтрации. Удобным инструментом анализа мембранных процессов разделения оказалась модель идеального ФИВД [297]. Ее можно использовать для расчета

реального аппарата «в первом приближении» с последующим учетом отклонений от идеального путем анализа производительности, надежности и других характеристик реальной конструкции ФИВД и условий его эксплуатации (которые не учитываются в идеальной модели).

Мембранные процессы разделения складываются из следующих частей:

- 1) транспорт водорода в газовой фазе к поверхности фильтрующего элемента,
- 2) взаимодействие водорода с поверхностью металла и переход его в поверхностный слой мембраны,
- 3) диффузия атомов водорода через мембрану к ее выходной поверхности,
- 4) переход атомов водорода из объема мембраны на ее выходную поверхность, рекомбинация и десорбция молекул,
- 5) отвод водорода в газовой фазе от выходной поверхности фильтрующего элемента.

В общем случае процесс разделения изотопов водорода может лимитироваться любой из перечисленных частей и, соответственно, необходимо различать следующие этапы (регламенты) фильтрации:

- газотранспортный - лимитирует 1) или 5) этап,
- адсорбционный – лимитирует 2) этап,
- диффузионный – лимитирует 3) этап,
- десорбционный – лимитирует 4) этап.

При использовании модели идеального фильтра необходимо учитывать также тот факт, что мембранные сплавы являются активными катализаторами, поэтому состав газовых смесей существенно влияет на параметры фильтрации. По характеру этого влияния компоненты примесей можно разделить на такие группы:

- вещества-инерты, не взаимодействующие с материалом диффузионного элемента и компонентами газовой фазы,

- химически активные примеси – компоненты газовой фазы, способные взаимодействовать с водородом и между собой,
- ингибиторы – поверхностно-активные компоненты газовой фазы, отравляющие поверхность диффузионного элемента и снижающие его производительность,
- промоторы – вещества, активирующие поверхность диффузионного элемента и ускоряющие процесс фильтрации,
- объемно-активные примеси – вещества, растворяющиеся в объеме мембраны и необратимо изменяющие ее структуру,
- примеси изотопов, участвующие в реакциях изотопного обмена с компонентами смеси и сдвигающие равновесие в газовой фазе.

В зависимости от состава исходной фракции и задач разделения на практике могут использоваться следующие режимы фильтрации.

Стационарный режим, обеспечивающий выделение водорода из некоторого закрытого объема (реакционной камеры), в который периодически подается водородосодержащая смесь. Этот режим осуществляется при постоянных давлениях и составах на входе и выходе мембраны по всей ее поверхности. Обычно он используется для определения параметров процесса диффузии или разделения. Отфильтрованная через мембрану фракция непрерывно откачивается (обедненная водородом фракция периодически сбрасывается) так, что на выходной стороне мембраны поддерживается низкое давление. Теоретический анализ этого режима фильтрации и экспериментальные результаты показывают, что парциальное давление водорода в реакционной камере может быть снижено до очень низких концентраций. При этом минимальное время полного выделения водорода из смеси (в приближении [303]) пропорционально корню квадратному из величины начального давления водорода и обратно пропорционально проницаемости мембраны. Это же относится и к изотопам водорода.

Проточный режим связан с выделением водорода из потока газовой смеси, движущейся вдоль диффузионного элемента. Он позволяет вести процесс выделения водорода непрерывно. Обогащенная водородом (или его изотопами) фракция сбрасывается так же непрерывно через патрубок, расположенный в конце реакционной камеры. В этом случае парциальное давление любого из изотопов водорода уменьшается в процессе движения смеси вдоль диффузионного элемента по параболическому закону, что также позволяет достичь практически полного выделения водорода (или любого из его изотопов) из газовой смеси при определенной длине фильтрующего элемента.

Проточно-циркуляционный режим предусматривает возврат отработанной фракции в основной поток смеси, движущейся вдоль диффузионных элементов. Он совмещает в себе положительные характеристики двух предыдущих режимов.

2) Мембранные процессы разделения изотопов водорода определяются многими факторами, имеющими в конкретных условиях эксплуатации фильтров различную значимость. Однако среди них можно выделить некоторые общие черты, проявляющиеся во всех условиях. Последнее позволило создать модель идеального ФИВД, обеспеченную соответствующими экспериментальными данными [311] и математической моделью процессов [306]. . Признаки идеального ФИВД можно сформулировать в виде следующих условий.

1. Процесс проникновения изотопов водорода через мембрану носит диффузионный характер и не лимитируется реакциями на входной и выходной поверхностях мембраны.
2. Сопротивление потоку водорода через газовую фазу в нормальном к мембране направлении и через приповерхностные слои адсорбата пренебрежимо мало (диффузионное торможение в газовой фазе подавлено).

3. Коэффициент диффузии каждого из изотопов водорода в теле мембраны не зависит от концентрации водорода и его изотопного состава и, следовательно, от парциального давления водорода на входе и выходе мембраны. Температурная зависимость коэффициента диффузии каждого из изотопов водорода описывается законом Аррениуса.
4. Зависимость растворимости водорода от давления определяется законом Сивертса, а от температуры – законом Аррениуса.
5. Механические напряжения в мембране являются суперпозицией напряжения от внешней нагрузки, обусловленной перепадом давлений и концентрационных напряжений, вызванных концентрационной деформацией мембраны.
6. Концентрационные напряжения в мембране носят упругий характер и могут быть рассчитаны в приближении континуального характера диффузионной волны, фронт которой конгруэнтен входной и выходной поверхностям мембраны. Концентрационные напряжения в областях сопряжения мембраны с опорными элементами пренебрежимо малы.
7. Упругие постоянные мембранного сплава и его механические свойства в процессе гидрирования существенно не меняются, оставаясь на уровне соответствующих свойств негидрированного сплава.
8. Независимо от режима фильтрации (статического ли, проточного ли, проточно-циркуляционного ли) в газовой фазе поддерживается концентрационное (в том числе и изотопное) равновесие, как в исходной, так и в отработанной фракциях. В требуемых случаях это условие заменяется на противоположное, то есть предполагается, что химические реакции в газовой фазе полностью подавлены (газовые смеси химически инертны).

9. При проточном и проточно-циркуляционном режимах фильтрации конвективное и диффузионное продольное перемешивание газовой фазы отсутствует (подавлено).

3) Рассмотрим методики расчета ФИВД специального назначения [297]. Диффузионный способ является наиболее целесообразным для получения водорода сверхвысокой чистоты (менее $10^{-4} \dots 10^{-5} \%$ примесей), особенно если производительность аппаратов не превышает нескольких литров в секунду. Подвижность водорода в мембранных сплавах в условиях работы фильтра на 6...8, а растворимость на 1...2 порядка выше, чем для примесных атомов. Поэтому селективность мембраны по водороду достигает $10^7 \dots 10^{10}$, и при использовании технического водорода (1% примесей) в качестве исходного возможно одностадийное получение фильтрата с содержанием примесей менее $10^{-8} \%$. Таким образом, чистота отфильтрованной фракции полностью определяется чистотой коммуникаций отбора.

Расчет аппаратов, предназначенных для получения сверхчистого водорода при выполнении условий идеальности достаточно прост. В этом случае отработанная фракция (сброс) имеет тот же состав, что и исходная, а производительность можно выразить аналитически в виде функции термодинамических параметров и геометрических характеристик аппарата:

$$Q = P \cdot S (\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2}) / d, \quad (6.1.1)$$

где P - водородопроницаемость используемого мембранного сплава, S и d соответственно площадь и толщина фильтрующего элемента (ФЭ). Зависимость величины водородопроницаемости от коэффициента диффузии D и растворимости L выражается формулами:

$$P = kLD, \quad L = L_0 \exp(-h / RT), \quad D = D_0 \exp(-l / RT) \quad (6.1.2)$$

(k , h , l – эмпирические константы).

При заданном перепаде давлений на мембране ФЭ расчет аппарата необходимой производительности сводится к вычислению площади S рабочей поверхности ФЭ из (6.1.1), однако полученный из этой формулы результат необходимо скорректировать соответственно термодинамическим параметрам задачи, критериям прочности и другим конструкционным параметрам. Обычно исходят из того, что нагружение мембраны перепадом давлений на ее поверхностях может быть скомпенсировано конструктивными мерами, например, применением армируемых элементов. Однако концентрационные напряжения путем армирования мембраны скомпенсировать невозможно. Именно поэтому концентрационные напряжения являются основным фактором, определяющим сохранение сплошности мембраны в процессе фильтрации водорода. Методика расчета концентрационных напряжений в мембране и оценки ее геометрических параметров (площади рабочей поверхности) разработана в работах [297, 298, 303] и обобщена в [304].

4) Наиболее общий термодинамический подход (исходя из [298-303]) к анализу процесса разделения протий-дейтерий-третиевой (H-D-T) смеси при ее фильтрации через металлическую мембрану может быть развит на основе следующей схемы. На входную сторону мембраны при известных температуре и давлении подается изотопная смесь заданного состава. Изотопы водорода, растворяясь и диффундируя через мембрану, проникают на ее выходную поверхность, где поддерживается постоянное давление (или заданный объем). Состав изотопной смеси на входной стороне ФЭ по мере фильтрации изменяется (в частном случае – остается постоянным). Задача сводится к расчету кинетики изменения изотопного состава смеси на входной и выходной сторонах мембраны.

В случае диффузионного режима фильтрации между газовой фазой и приповерхностным слоем мембраны существует термодинамическое

равновесие. Расчет такого равновесия – одна из основных задач расчета процесса фильтрации.

Рассмотрим систему, находящуюся первоначально при заданных температуре и давлении и состоящую из металлической мембраны и указанной изотопной смеси известного состава. Полагаем, что химический потенциал μ металла при растворении изотопов водорода остается постоянным, а все изменения системы относятся к растворенным атомам водорода. В этом случае изменение энергии G Гиббса системы при растворении изотопной смеси в приповерхностном слое мембраны запишем в виде:

$$dG = \mu_{H_2} dx_{H_2} + \mu_{D_2} dx_{D_2} + \mu_{T_2} dx_{T_2} + \mu_{HD} dx_{HD} + \mu_{HT} dx_{HT} + \\ + \mu_{DT} dx_{DT} + \mu_H dx_H + \mu_D dx_D + \mu_T dx_T \quad (6.1.3)$$

Здесь x – количества молей (или молярные концентрации) соответствующих атомов и молекул водорода в металле (в мембране) и в газовой фазе. Используя условия термодинамического равновесия и материального баланса, запишем полную систему девяти независимых уравнений относительно девяти неизвестных концентраций (или количества молей) каждого из компонентов:

$$dG/dx_H = 0, \quad dG/dx_D = 0, \quad dG/dx_T = 0, \quad (6.1.4)$$

$$\frac{x_{HD}^2}{x_{H_2} \cdot x_{D_2}} = K_{HD}, \quad \frac{x_{HT}^2}{x_{H_2} \cdot x_{T_2}} = K_{HT}, \quad \frac{x_{DT}^2}{x_{D_2} \cdot x_{T_2}} = K_{DT}, \quad (6.1.5)$$

$$2x_{H_2} + x_{HD} + x_{HT} + x_H = x_H^0 \\ 2x_{D_2} + x_{HD} + x_{DT} + x_D = x_D^0 \\ 2x_{T_2} + x_{HT} + x_{DT} + x_T = x_T^0 \quad (6.1.6)$$

K_{ij} в равенствах (6.1.5) – константы соответствующих реакций изотопного обмена в газовой фазе. В дальнейших расчетах использованы экспериментально найденные [304] температурные зависимости этих констант:

$$\begin{aligned}K_{HT} &= 4,49 \exp(-167/T), \\K_{HD} &= 4,24 \exp(-78/T), \\K_{TD} &= 4,15 \exp(-24/T).\end{aligned}\tag{6.1.7}$$

Учитывая, что по сравнению с газовой фазой количество атомов водорода, растворенных в приповерхностном слое мембраны, мало, то есть $x_H, x_D, x_T \ll x_H^0, x_D^0, x_T^0$, систему уравнений (6.1.4) - (6.1.6) для входной стороны мембраны перепишем относительно парциальных давлений в виде:

$$\frac{P_{HD}^2}{P_{H_2} \cdot P_{D_2}} = K_{HD}, \frac{P_{HT}^2}{P_{H_2} \cdot P_{T_2}} = K_{HT}, \frac{P_{DT}^2}{P_{D_2} \cdot P_{T_2}} = K_{DT}, \tag{6.1.8}$$

$$\begin{aligned}P_{H_2} + \frac{1}{2}P_{HD} + \frac{1}{2}P_{HT} &= \nu_{H_2} \frac{RT}{V} \\P_{D_2} + \frac{1}{2}P_{HD} + \frac{1}{2}P_{DT} &= \nu_{D_2} \frac{RT}{V} \\P_{T_2} + \frac{1}{2}P_{HT} + \frac{1}{2}P_{DT} &= \nu_{T_2} \frac{RT}{V}\end{aligned}\tag{6.1.9}$$

ν_i - число молей i -го компонента газовой смеси, V – объем системы. В общем случае система уравнений (6.1.8), (6.1.9) должна быть записана и для выходной стороны мембраны.

Для вычисления равновесных концентраций x_i каждого из изотопов в приповерхностном слое входной стороны мембраны используются [300, 302] соотношения, следующие из (6.1.4), записанные в приближении α -твердого раствора:

$$\begin{aligned}\mu_H &= \frac{1}{2} \mu_{H_2}, & x_H &= L_H \sqrt{P_{H_2}}, \\ \mu_D &= \frac{1}{2} \mu_{D_2}, & x_D &= L_D \sqrt{P_{D_2}}, \\ \mu_T &= \frac{1}{2} \mu_{T_2}, & x_T &= L_T \sqrt{P_{T_2}},\end{aligned}\tag{6.1.10}$$

L_i – константы Сивертса для каждого из изотопов.

Состав изотопной смеси на выходной стороне мембраны определяется величинами потоков каждого из изотопов. Поэтому в приближении диффузионного регламента фильтрации при условии независимости диффузионных потоков Q_i состав изотопной смеси, а также общая производительность Q мембраны могут быть получены из соотношений (при условии постоянного градиента концентраций ∇x_i компонентов смеси):

$$\begin{aligned}Q_i &= -D_i S \nabla x_i, \\ Q &= Q_H + Q_D + Q_T\end{aligned}\tag{6.1.11}$$

Для вычисления Q необходим предварительный расчет равновесия на выходной стороне мембраны применительно к заданным условиям фильтрации (постоянное давление или закрытый объем). Далее может быть вычислен эффект обогащения смеси по какому-либо из компонент, а также производительность мембраны при фильтрации изотопной смеси в любом из режимов (см. в первом пп. в 6.2.1). Исходными данными при

этом в интервале рабочих параметров мембраны являются константы реакций изотопного обмена в газовой фазе, константы Сиверта и коэффициенты диффузии каждого из компонент.

5) Представляет интерес рассмотрение таких частных случаев исследуемой задачи, которые приводят к аналитически точным зависимостям и характерным наглядным закономерностям процесса разделения изотопов. Это позволит оценить используемые приближения и спланировать соответствующие эксперименты для измерения общих параметров разделения изотопов водорода.

Легко показать, что для бинарных изотопных систем (H-D, D-T, H-T) коэффициенты однократного разделения на мембране при выполнении условий идеальности и в случае, когда на выходной стороне мембраны поддерживается физический вакуум, могут быть представлены аналитическими зависимостями. В частности, для H-D-смеси коэффициент разделения имеет вид [304]:

$$\alpha_{HD} = \frac{D_H L_H}{D_D L_D} \left[\sqrt{\frac{K_{HD}}{16} \left(1 - \frac{x_D^0}{x_H^0} \right)} + \sqrt{\frac{K_{HD}}{16} \left(1 - \frac{x_D^0}{x_H^0} \right)^2 + \frac{x_D^0}{x_H^0}} \right]. \quad (6.1.12)$$

Эта величина является основной в расчетах диффузионных каскадов и эффектов обогащения при различных режимах фильтрации. В предельном случае достаточно высоких температур $K_{HD} \rightarrow 4$ и, следовательно,

$$\alpha_{HD} = \frac{D_H L_H}{D_D L_D} = \beta_D \cdot \beta_L = \beta_{HD}, \quad (6.1.13)$$

при низких температурах (когда все еще справедливы допущения используемой модели) $K_{HD} \rightarrow 0$ и тогда

$$\alpha_{HD} = \beta_D \cdot \beta_L \sqrt{\frac{x_D^0}{x_H^0}}. \quad (6.1.14)$$

Анализ предельных соотношений α_{HD} от состава бинарной смеси приводит к следующим выражениям:

$$\alpha_{HD} \left(\frac{x_D^0}{x_H^0} \rightarrow 0 \right) = \beta_D \cdot \beta_L \sqrt{\frac{K_{HD}}{4}}, \quad \alpha_{HD} \left(\frac{x_H^0}{x_D^0} \rightarrow 0 \right) = \beta_D \cdot \beta_L \sqrt{\frac{4}{K_{HD}}}. \quad (6.1.15)$$

Аналогичные зависимости можно получить и для D-T, и для H-T изотопных газовых водородных смесей. В области средних концентраций и умеренных температур зависимость (6.1.12) удовлетворяет экспериментальным данным [311, 312], предельные случаи (6.1.13)-(6.1.15) соответствуют [302].

Производительность Q мембраны в случае рассматриваемой бинарной смеси имеет вид:

$$Q = P_H \sqrt{P_{H_2}} + P_D \sqrt{P_{D_2}}, \quad (6.1.16)$$

причем $P_{HD}^2 / P_{H_2} \cdot P_{D_2} = K_{HD}$. Если отношение концентраций протия и дейтерия в газовой фазе обозначить через $m = (2P_{H_2} + P_{HD}) / (2P_{D_2} + P_{HD})$, то производительность равна:

$$Q = (\beta_{HD}^{t+1}) P_D \sqrt{P_{D_2}}, \quad (6.1.17)$$

где $t = \left[(m-1)\sqrt{K_{HD}} + \sqrt{K_{HD}(m-1)^2 + 16m} \right] / 4$.

На рис. 6.1 представлены теоретические зависимости производительности ФИВД от состава бинарной изотопной смеси для различных значений K_{HD} . Заметим, что полученная зависимость (6.1.16) совпадает с эмпирическим уравнением Хикмана [302] при условии $K_{HD} \rightarrow 4$ (область достаточно высоких температур), в этом случае

$$Q = (P_H x_H + P_D x_D) \sqrt{P}, \quad (6.1.18)$$

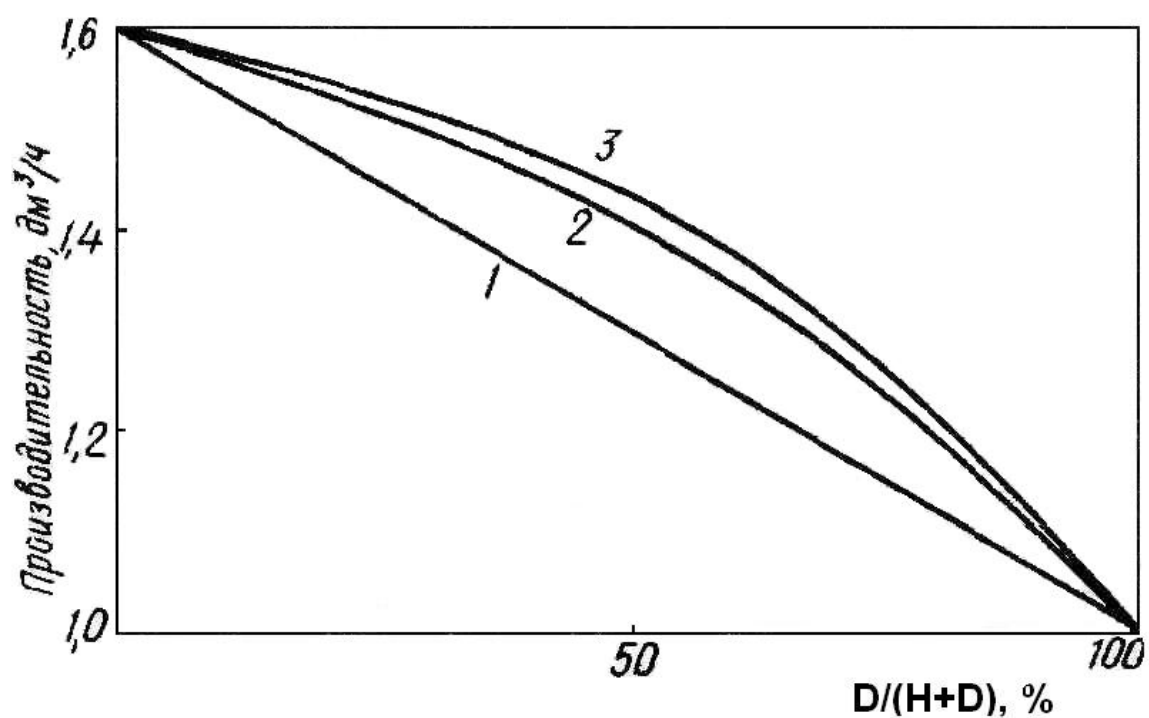


Рис. 6.1. Теоретические зависимости производительности мембраны от изотопного состава бинарной протий-дейтериевой ((H-D)) смеси для различных экспериментально полученных [304, 310] значений K_{HD} (соответственно кривые 1, 2, 3)

P – общее давление в смеси. В области умеренных температур и средних концентраций зависимость (6.1.16) близка к линейной, что также хорошо согласуется с экспериментом [304].

Мембранные сплавы обладают высокой каталитической активностью и большой скоростью межфазного изотопного обмена. Это позволяет в отдельных случаях при фильтрации изотопной смеси организовать процесс обогащения до заданных концентраций в одной диффузионной ячейке.

Для протийт-дейтериевой смеси изменение чисел N_H и N_D соответственно атомов H и D в объеме можно задать уравнениями:

$$\frac{dN_H}{dt} = -\frac{P_H S \sqrt{P_{H_2}}}{KTd}, \quad \frac{dN_D}{dt} = -\frac{P_D S \sqrt{P_{D_2}}}{KTd}. \quad (6.1.19)$$

Численное решение этих уравнений с уравнениями материального баланса позволило построить кинетические зависимости (см. рис.6.2) парциального давления каждого из изотопов и общей степени разделения смеси в закрытом объеме. Процедура расчета сводится к тому, что по известным равновесным значениям P_{H_2}, P_{D_2}, P_{HD} в момент времени t определяются величины N_H и N_D в последующий момент $t + \Delta t$. Затем рассчитываются изменившиеся значения парциальных давлений [304]. Результаты вычислений для обогащения протийт-дейтериевой смеси в диффузионной ячейке с мембраной из палладиевого сплава В-1 [299] представлены на рис. 6.2.

Из анализа полученных зависимостей (рис. 6.2) следует, что скорость обогащения смеси возрастает при повышении температуры и, следовательно, возможно достижение любых заданных значений коэффициентов обогащения за конечное время.

При проточном режиме обогащения изотопная смесь движется вдоль поверхности ФЭ и по мере перемещения обогащается тяжелым изотопом

так, что в конце диффузионной ячейки концентрация дейтерия достигает заданного значения. Система уравнений, описывающих процесс обогащения, в этом случае близка использованному выше. Различие заключается в том, что временные зависимости для парциальных давлений должны быть заменены линейными функциями длины или координаты ФЭ, вдоль которого движется изотопная смесь. Соответствующие решения (и следствия) сходны рассмотренным выше.

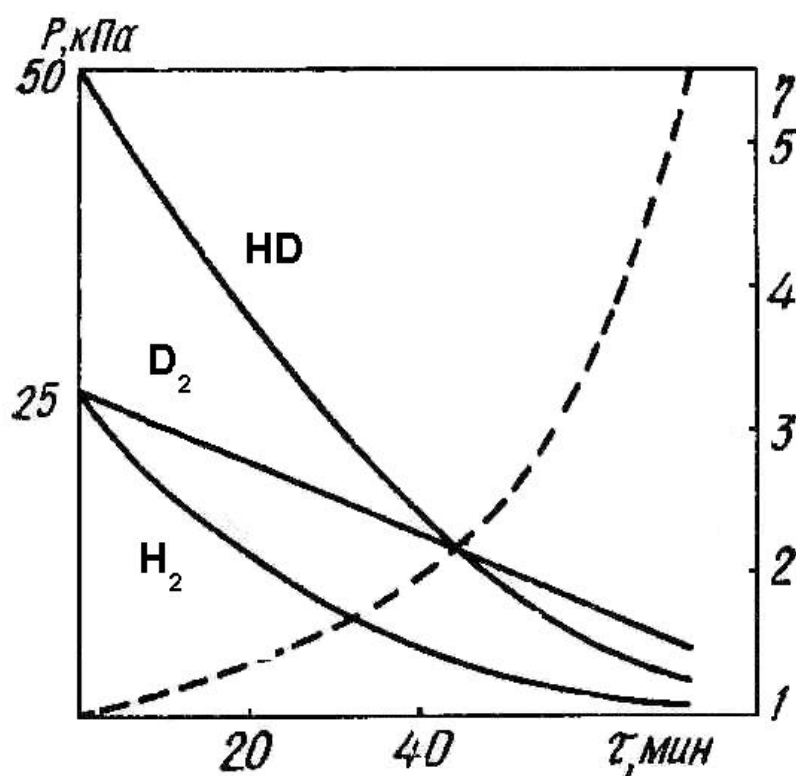


Рис. 6.2. Расчетные кинетические зависимости изменения парциальных давлений P и коэффициентов η обогащения Н-Д газовой смеси в реакционной камере

Преимущества проточного режима фильтрации заключаются в том, что процесс разделения можно вести непрерывно в одном из отборных патрубков, одностадийно получать смесь заданного состава.

Анализ проточно-циркуляционного режима обогащения и соответствующие дифференциальные уравнения также не требует принципиально новых допущений.

6.2. Теория разделения газовой изотопной водородной смеси с помощью тонкой металлической мембраны.

6.2.1. Теоретические и экспериментальные предпосылки.

1) В работах [303, 304] был дан термодинамический анализ процесса разделения изотопов водорода диффузией через металлические мембраны. Использование подобного процесса разделения изотопов [297] оказывается особенно эффективным в тех случаях, когда необходимы сверхчистые изотопы при небольших степенях обогащения $\eta \leq 20$ исходной смеси и производительностях мембраны до нескольких молей в час. Такие условия реализуются, например, в системах обеспечения топливом термоядерных установок [307] или в системах газообеспечения экспериментов по μ -катализу ядерного синтеза [308]. В связи с этим ниже в рамках представлений [303 - 306] выполнен численный расчет параметров процесса разделения изотопов фильтрацией Н-D-T смеси при различных температурах и давлениях. Результаты данного численного моделирования [305, 306] использованы при проектировании диффузионных фильтров изотопов водорода (ФИВД), предназначенных для обогащения Н-D-T смеси [309, 310].

В зависимости от состава исходной фракции и задач разделения на практике реализуются следующие режимы: стационарный, проточный и проточно-циркуляционный. Особенности каждого из них были

проанализированы в [304] и рассмотрены в предыдущем разделе. В данном разделе исследуем кинетику разделения изотопов водорода более подробно.

2) Экспериментальные исследования обогащения Н-D-T смеси в стационарном режиме выполнялись на аппарате ФИВД-С с фильтрующими элементами из сплава В-1, для которого были предварительно измерены производительности по каждому из компонентов при температурах 773К и 573К [309 - 312]. Методика измерений сводилась к следующему [305]. Изотопная смесь при давлении 340 мм рт. ст. циркулировала вдоль входной поверхности в коммуникациях объемом 5 л. С выходной стороны мембраны продиффундировавшая смесь подавалась в объем 0,2 л для отбора проб. Давление на входе измерялось ртутным манометром, на выходе (152 мм рт. ст.) – образцовым вакуумметром (Табл. 6.1, 6.2). Состав смеси измерялся масс-спектрометром с точностью 0,2%.

Таблица 6.1.

Экспериментальные и расчетные значения концентраций Н-D-T смеси ($P_1=340$ мм рт. ст., $P_2=152$ мм рт. ст., $T=773$ К)

	Концентрация		
	$C_H, \%$	$C_D, \%$	$C_T, \%$
Вход мембраны Эксперимент	16,1	0,35	81,8
Выход мембраны Эксперимент	21,8	0,57	76,9
Расчет	19,2	0,42	80,4

Теоретическое описание данного режима фильтрации выполнено при следующих предположениях.

- Скорость реакций изотопного обмена много выше скоростей диффузионных процессов через мембрану.

- Скорость установления равновесия в системе «газовая смесь – поверхность» также много выше скоростей диффузионных потоков.
- Количество растворенных в мембране изотопов мало по сравнению с их количеством в газовой фазе.
- Потоки изотопов задаются уравнениями Фика

Окончательно система уравнений для расчета параметров обогащения трехкомпонентной Н-Д-Т смеси (с учетом (6.1.1), (6.1.3)-(6.1.6), (6.1.10)) при ее стационарной фильтрации через тонкую металлическую мембрану принимает вид:

$$\sum_{j=1}^3 K_{ij} x_{i\alpha} x_{j\alpha} = C_{i\alpha}, \quad (i=1..3, \alpha=1,2). \quad (6.2.1)$$

При этом

$$C_{i1} = C_i; \quad C_{i2} = \frac{A_i (x_{i1} \sqrt{P_1} - x_{i2} \sqrt{P_2})}{\sum_{i=1}^3 A_i (x_{i1} \sqrt{P_1} - x_{i2} \sqrt{P_2})}; \quad (6.2.2.)$$

$$(K_{ij}) = \begin{pmatrix} 2 & \sqrt{K_{HD}} & \sqrt{K_{HT}} \\ \sqrt{K_{HD}} & 2 & \sqrt{K_{DT}} \\ \sqrt{K_{HT}} & \sqrt{K_{DT}} & 2 \end{pmatrix}$$

Индексом $\alpha=1$ отмечены значения переменных, соответствующих входной стороне мембраны, а $\alpha=2$ – выходной ее стороне. Кроме того C_i – атомная доля компоненты $i=1, 2, 3$ (соответственно Н, D, Т) в газовой фазе, x_i^2 – мольная доля изотомных молекул H_2, D_2, T_2 в газовой фазе, K_{ij} – константы соответствующих реакций изотопного обмена в газовой фазе. Коэффициенты A_i в (6.2.2) равны $D_i L_i S / d$, где D_i, L_i – соответственно

коэффициент диффузии и растворимость изотопа i в мембране, S и d – площадь и толщина мембраны. Переменные P_1 и P_2 в (6.2.2) обозначают общее давление смеси соответственно на входе и выходе мембраны.

Таблица 6.2.

Расчет параметров обогащения Н-D-T смеси при ее фильтрации из закрытого объема реакционной камеры через мембрану из сплава В-1. Начальное давление 760 мм рт.ст., состав $C_H : C_D : C_T = 0,7:0,2:0,1$

Время (с)	P_1 (мм рт.ст)	Изотопный состав			Концентрация компонентов в газовой фазе						Производительность (литр/час)		
		C_H	C_D	C_T	X_{H2}	X_{D2}	X_{T2}	X_{HD}	X_{DT}	X_{HT}	Q_H	Q_D	Q_T
0.0	760.0	0.700	0.200	0.100	0.502	0.0434	0.0127	0.268	0.0460	0.1284	3.497	0.660	0.287
0.06	645.6	0.686	0.209	0.101	0.482	0.0470	0.0142	0.272	0.0506	0.1330	3.161	0.634	0.279
0.10	541.1	0.669	0.218	0.113	0.462	0.0512	0.0160	0.278	0.0568	0.1378	2.828	0.605	0.270
0.15	446.5	0.651	0.229	0.121	0.438	0.0560	0.0181	0.284	0.0622	0.1428	2.502	0.576	0.262
0.20	361.6	0.629	0.241	0.130	0.412	0.0618	0.0208	0.288	0.070	0.1482	2.182	0.543	0.252
0.25	286.4	0.605	0.255	0.141	0.382	0.0686	0.0242	0.292	0.0796	0.1540	1.871	0.509	0.242
0.30	220.7	0.575	0.271	0.154	0.348	0.0770	0.0284	0.296	0.0916	0.1596	1.568	0.474	0.231
0.35	164.2	0.541	0.289	0.170	0.310	0.0872	0.0342	0.298	0.1068	0.1652	1.276	0.436	0.218
0.40	116.9	0.498	0.311	0.191	0.266	0.1000	0.0422	0.294	0.1270	0.1700	0.998	0.393	0.204
0.45	78.4	0.446	0.337	0.217	0.216	0.1162	0.0534	0.286	0.1542	0.1726	0.738	0.346	0.188
0.50	48.4	0.38	0.367	0.252	0.161	0.1368	0.0704	0.258	0.1920	0.1710	0.499	0.296	0.170
0.55	26.3	0.298	0.401	0.301	0.102	0.1620	0.0976	0.232	0.246	0.1600	0.293	0.236	0.147
0.60	11.6	0.195	0.434	0.370	0.046	0.1890	1.144	0.168	0.322	0.1304	0.130	0.171	0.119
0.65	3.4	0.0806	0.444	0.476	0.0084	0.1976	0.232	0.0738	0.418	0.0708	0.030	0.093	0.081

Таблица 6.3.

Изменение состава трехкомпонентной изотопной Н-D-T смеси при ее фильтрации через мембрану для различных температур газовой фазы.

Давление (мм рт.ст.)	Температура газовой фазы (К)	C_{H_2} mol	C_{D_2} mol	C_{T_2} Mol	Продуктив- ность Q , (литр/час)
Input 340 Output 152	300	0.160 0.198	0.022 0.0067	0.818 0.795	0.683
Input 340 Output 152	500	0.160 0.195	0.022 0.00399	0.818 0.801	0.610
Input 340 Output 152	700	0.160 0.194	0.022 0.00422	0.818 0.802	0.607
Input 340 Output 152	773	0.160 0.193	0.022 0.0425	0.818 0.802	0.606
Input 340 Output 152	900	0.160 0.193	0.022 0.043	0.818 0.803	0.605

На основе уравнений (6.2.1) рассчитаны величины потоков каждого из изотопов:

$$Q_i = L_i D_i (x_{i1} \sqrt{P_1} - x_{i2} \sqrt{P_2}) S / d \quad (6.2.3)$$

и общий поток (см. также (6.1.11)). В табл. 6.3 приведены зависимости производительности ФИВД и состав протиффундировавшей Н-D-T смеси от температуры в газовой фазе для фильтрующих элементов из мембранного сплава В-1, параметры которых определены экспериментально [312] при температуре мембраны 773К. Видно, что изменение температуры газовой фазы (в указанном интервале) незначительно влияет на степень обогащения (2-3%) и производительность (1-2%).

Из табл. 6.4, где представлены зависимости производительности и состава смеси от давления на выходной стороне мембраны, следует, что с ростом противодавления P_2 эффект обогащения заметно снижается и соответственно падает производительность мембраны.

Таблица 6.4.

**Изменение состава трехкомпонентной изотопной Н-D-T смеси при ее фильтрации
через мембрану для различных давлений а выодой стороне мембраны при
температуре газовой фазы 293К.**

Давление (мм рт.ст.)	C _H (моль.доля)	C _D (моль.доля)	C _T (моль.доля)	Q (литр/час)
Вход мембраны 760	0,1	0,2	0,7	
Выход мембраны 0	0,192	0,213	0,596	2,12
152	0,155	0,211	0,635	1,13
304	0,123	0,209	0,668	0,746
456	0,115	0,202	0,683	0,454
608	0,114	0,200	0,685	0,214
Вход мембраны 760	0,3	0,2	0,5	
Выход мембраны 0	0,454	0,179	0,367	2,51
152	0,384	0,191	0,424	1,35
304	0,352	0,198	0,450	0,867
456	0,336	0,202	0,463	0,529
608	0,315	0,204	0,485	0,244
Вход мембраны 760	0,5	0,2	0,3	
Выход мембраны 0	0,638	0,160	0,202	2,85
152	0,579	0,180	0,241	1,52
304	0,554	0,186	0,259	0,996
456	0,544	0,188	0,268	0,601
608	0,520	0,190	0,289	0,276

3) Для бинарных Н-D, Н-T, D-T смесей структура и решения диффузионных уравнений более простые (чем для трехкомпонентной изотопной смеси). В этом случае из уравнений (6.2.1) следует [305] система дифференциальных уравнений, описывающих изменение парциальных давлений (которые связаны соотношениями материального баланса и действующих масс) i и j компонентов в смеси со временем:

$$\frac{dP_{i2}}{dt} = - \frac{P_i B \sqrt{P_{i2}} + \frac{\sqrt{K_{ij}}}{4} \left(\frac{P_{i2}}{P_{ij}} \right)^{1/2} \frac{dP_{j2}}{dt}}{1 + \frac{\sqrt{K_{ij}}}{4} \left(\frac{P_{j2}}{P_{i2}} \right)^{1/2}}, \quad (6.2.4)$$

$$\frac{dP_{j2}}{dt} = - \frac{B \sqrt{P_{j2}} \left\{ \frac{\sqrt{K_{ij}}}{4} \left[P_i - \left(P_{j2} / P_{i2} \right)^{1/2} P_j \right] - P_j \right\}}{1 + \frac{\sqrt{K_{ij}}}{4} \left[\left(P_{i2} / P_{ij} \right)^{1/2} + \left(P_{j2} / P_{i2} \right)^{1/2} \right]}. \quad (6.2.5)$$

Здесь $B = sP_0T/T_0Vd$, V – объем газовой смеси, T – температура смеси, P_0 и T_0 – нормальные соответственно давление и температура, P_i – проницаемость мембраны по компоненте i . Из уравнения (6.2.5) следует,

что при $\frac{P_{j2}}{P_{i2}} \rightarrow \infty, \frac{dP_{j2}}{dt} \rightarrow P_j B \sqrt{P_{j2}}$, то есть задача сводится к расчетам

$P_{j2}(t)$ в однокомпонентном газе. Аналогично при обратном соотношении

$\frac{P_{i2}}{P_{j2}} \rightarrow \infty, \frac{dP_{i2}}{dt} \rightarrow P_i B \sqrt{P_{i2}}$. Таким образом, процесс выделения и обогащения

бинарной смеси в зависимости от времени в статическом режиме можно рассчитать, используя уравнения (6.2.4), (6.2.5), численно при условии выполнении закона Сиверта для обеих компонент смеси.

Экспериментальное изучение процесса обогащения Н-Д смеси в статическом режиме фильтрации проводилось [305] по следующей методике: в реакционную камеру ФИВД-СЗ известного объема напускалась изотопная смесь заданного состава. На выходной стороне мембраны поддерживалось давление $P_2 \cong 0$. Фильтр был выполнен в виде капилляра из палладиевого сплава В-1 длиной 6 см (ширина стенки 700 см²,

исходное давление 0,1 МПа, исходный состав $H/(H+D)=0,5$. При достижении определенного давления смесь из реакционной камеры подавалась на анализ состава.

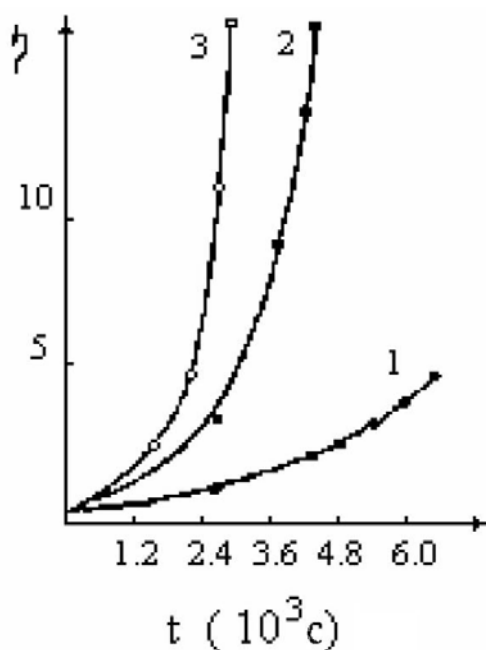


Рис. 6.1. Зависимость коэффициента обогащения η от времени фильтрации:
1 – температура газовой фазы 573К,
2 – 773К,
3 – 973К.

Кинетические зависимости степени разделения $\eta(t)$ для различных температур фильтрации представлены [305, 315] на рис. 6.1. Из рис. 6.1 видно, что при достаточно больших временах фильтрации в закрытом объеме может быть получено любое заданное обогащение.

Степень разделения изотопов H и D вычислялась по формуле:

$$\eta = (C_H/C_D)_{P_1} / (C_H/C_D)_{P_2}. \quad (6.2.6)$$

На рис. 6.2 приведены зависимости обогащения от давления в реакционной камере при разделении изотопов из закрытого объема $V=0,292$ литра.

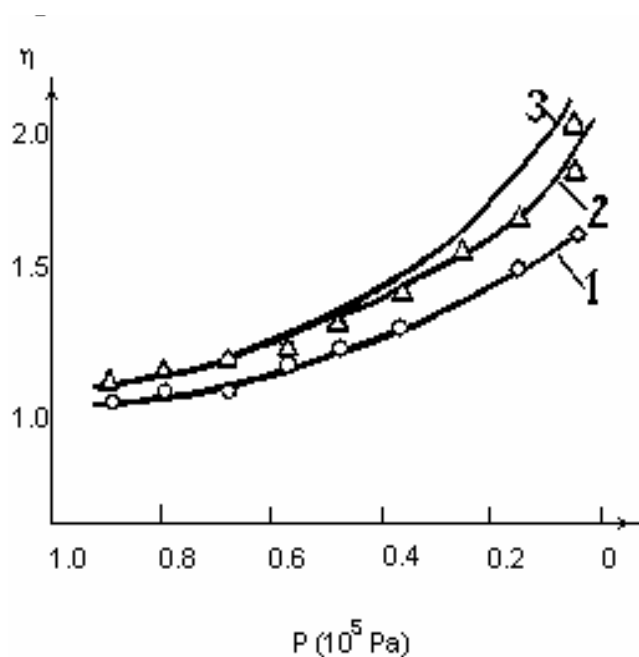


Рис. 6.2. Зависимость коэффициента η обогащения от давления P в реакционной камере. Эксперимент: кривая 1 – палладиевая мембрана, температура газовой смеси 773K, 2 – палладиевая мембрана, температура смеси 623K. Теория – кривая 3.

4) Проточный режим фильтрации предполагает изотопное обогащение смеси при ее движении вдоль фильтрующего элемента (капиляра). При этом на выходной стороне мембраны поддерживается физический вакуум. Обогащенная фракция через патрубок отбора, расположенный в конце капиляра, направляется в сборник. При соответствующей организации потоков изотопной смеси заданное ее обогащение может быть достигнуто при конечной длине фильтрующих элементов.

Описание этого режима фильтрации проведено при следующих предположениях.

- Давление смеси вдоль фильтрующего элемента практически постоянно. Если подавать смесь в капиляр длиной $d=0,25$ м и внутренним диаметром 10^{-3} м (при этом $Q=3,5$ л/час, а давление на входе $P=10^5$ Па), то $(P-P_{сбор})/P \sim 10^{-3}$. Эта величина не изменится,

если учесть, что часть потока водорода отделяется через мембрану фильтрующего элемента, поскольку газодинамическое сопротивление фильтра в 10^5 раз меньше диффузионного сопротивления.

- В радиальном направлении смесь гомогенна.
- Движение смеси ламинарное, поскольку для плотности $\rho = 0,1 \text{ г/м}^3$, динамического коэффициента вязкости $\nu = 10^{-5} \text{ Па/с}$, $d = 10^{-3} \text{ м}$ предельное значение средней скорости потока смеси равно $\langle u_c \rangle = \nu \text{Re} / \rho d \sim 10^2 \text{ м/с}$, что существенно больше возможных скоростей движения смеси в фильтре, где $u \sim 0,1 \dots 1 \text{ м/с}$.
- При расчете параметров процесса переноса в газовой фазе предполагается, что половина молекул HD относится к D_2 , а другая половина – к H_2 . Аналогично для молекул HT и DT.
- При расчете параметров переноса через мембрану предполагается, что смесь равновесная и выполняется закон корня квадратного для плотности потока через мембрану.

Рассмотрим элемент капиллярной мембраны, внутри которого движется смесь H_2 -HD- D_2 -T₂-HT-TD со скоростью u . Приход изотопа в выделенный объем осуществляется за счет конвективного и диффузионного переносов соответственно:

$$j_{lk}^i = \rho u C_i S, \quad j_{ld}^i = -D_i S \rho \frac{dC_i}{dx}. \quad (6.2.7)$$

Уход же изотопа i из выделенного объема осуществляется не только за счет конвективного и диффузионного переносов в газовой фазе, но и за счет его проникновения на выходную сторону мембраны:

$$\begin{aligned}
j_{2k}^i &= C_i(x+dx)\rho u(x+dx)S, \\
j_{2d}^i &= -D_i S \rho \frac{dC_i(x+dx)}{dx}, \\
j_P^i &= P_i \sqrt{P_{i2}} \pi d \cdot dx / h
\end{aligned}
\tag{6.2.8}$$

(здесь S и h – соответственно площадь сечения и толщина капилляра). Из условий материального баланса следует окончательно:

$$\frac{d^2 C_i}{dx^2} = \frac{1}{D_i} \left[\frac{d(u C_i)}{dx} + \frac{4 P_i \sqrt{P_{i2}}}{h \rho d} \right].
\tag{6.2.9}$$

Таблица 6.5.

Изменение скорости потока, концентраций изотопов и производительности капиллярной мембраны вдоль ее длины при движении смеси внутри капилляра (начальная скорость потока смеси 0,3 м/с)

Координата вдоль капилляра (см)	Скорость потока смеси (отн.ед.)	C_H	C_D	C_T	Q_H	Q_D	Q_T
0	1,0000	0,500	0,300	0,200	2,97	1,17	0,598
5	0,9212	0,493	0,301	0,206	2,93	1,18	0,617
10	0,8427	0,485	0,303	0,213	2,88	1,18	0,637
15	0,7647	0,476	0,304	0,221	2,83	1,18	0,659
20	0,6870	0,466	0,305	0,229	2,77	1,19	0,685
25	0,6098	0,456	0,305	0,239	2,71	1,19	0,714
30	0,5332	0,444	0,306	0,251	2,64	1,19	0,748
35	0,4572	0,430	0,306	0,264	2,56	1,19	0,788
40	0,3819	0,415	0,304	0,281	2,47	1,19	0,837
45	0,3074	0,396	0,302	0,302	2,36	1,18	0,899
50	0,2341	0,373	0,297	0,330	2,23	1,15	0,981
55	0,1620	0,344	0,286	0,370	2,06	1,11	1,100
60	0,0920	0,300	0,263	0,437	1,80	1,02	1,290
65	0,0227	0,210	0,189	0,601	1,27	0,732	1,780
67	0,0002	0,012	0,007	0,981	0,0747	0,0281	2,840

Даже грубые оценки показали, что диффузионное перемешивание в газовой фазе практически не сказывается на характеристиках обогащения вплоть до длин капилляра, близких к длине, при которой происходит полное выделение изотопов из смеси. Поэтому численные расчеты [305] проведены в пренебрежении эффектом продольного диффузионного перемешивания. В таблице 6.5 представлены результаты таких расчетов для области средних концентраций изотопов. Из полученных данных видно, что удастся достичь более, чем 100-кратного обогащения по тяжелому изотопу в одной диффузионной ячейке.

Анализ проточно-циркуляционного режима обогащения не требует принципиально новых допущений. Необходимые для описания этого режима фильтрации дифференциальные уравнения также близки к рассмотренным выше случаям.

5) В заключение подраздела отметим, что для крупномасштабных технологий мембранного разделения изотопов водорода потребуется разработка оптимальных модульных каскадов, в которых отдельные аппараты (модули) могут быть включены в различных режимах фильтрации. Последнее определяется назначением фильтров, их общей производительностью, а также исходным и конечным составом изотопных смесей.

6.2.2. Обогащение газовой изотопной водородной смеси по какому-либо из компонент с помощью каскада тонких металлических мембран.

1) В данном подразделе исследовано методом численного моделирования обогащение газовой изотопной водородной смеси по какому-либо из компонент с помощью каскада тонких металлических мембран из закрытого объема реакционной камеры при различных температурах и начальных составах смеси. Для моделирования использованы те же

предположения, что и в пп 6.2.1(подраздел 2)), а также экспериментальные температурные зависимости (6.1.7) констант K_{ij} реакций изотопного обмена в газовой фазе, приведенные в таблице 6.6.

Таблица 6.6.

Значения констант реакций Н-D-T изотопного обмена для различных температур.

Температура (К)	K_{HT}	K_{HD}	K_{DT}
573	1.60	1.81	1.96
773	1.90	1.96	2.01

2) Окончательно система уравнений для расчета процесса обогащения изотопной смеси в модуле каскада мембран принимает вид (6.2.1), (6.2.2). Учтем лишь наиболее существенное отличие изотопов друг от друга, которое отражается через сложный коэффициент A_i (описывающий диффузию и растворимость изотопов в мембране), как обратно пропорциональная корню квадратному из массы зависимость коэффициентов диффузии. Таким образом $\vec{A} = (1, \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{3}})$. Переменные P_1 и P_2 в (6.2.2) обозначают общее давление смеси в закрытом объеме камеры соответственно на входе и выходе мембране. Здесь использовано значение отношения давлений $\sqrt{P_2 / P_1} = 0.5$. Пусть концентрации изотопов протия, дейтерия и трития в камере на входной стороне мембраны относятся как $C_H : C_D : C_T = 1 : 10 : 25$, то есть C_i в системе уравнений (6.2.2.) имеет вид: $\vec{C} = (\frac{1}{36}, \frac{10}{36}, \frac{25}{36})$. После десяти циклов фильтрации (по окончании очередного акта фильтрации на входную сторону мембраны подается уже отфильтрованная, после предыдущей фильтрации, смесь) при температурах $T_1=573\text{K}$ и $T_2=773\text{K}$ получим распределение концентраций изотопов, изображенное соответственно на рис. 6.3 и 6.4. Из сравнения этих распределений видно, что температурный фактор слабо влияет на сепарацию изотопной смеси. Этот факт еще раз подтверждает ранее

полученный аналогичный вывод (см. пп 6.2.1, 2) и табл. 6.3).

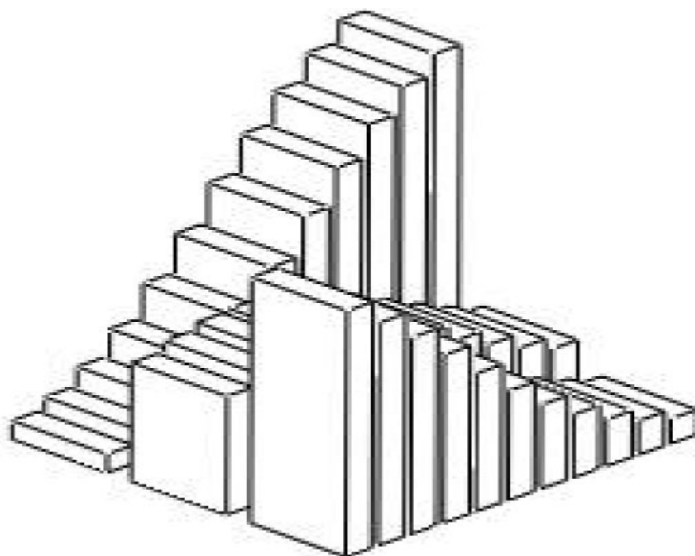


Рис. 6.3. Распределение концентраций водородной изотопной смеси при начальном ее составе $C_H : C_D : C_T = 1 : 10 : 25$ при температуре 573К на внешней стороне мембраны.

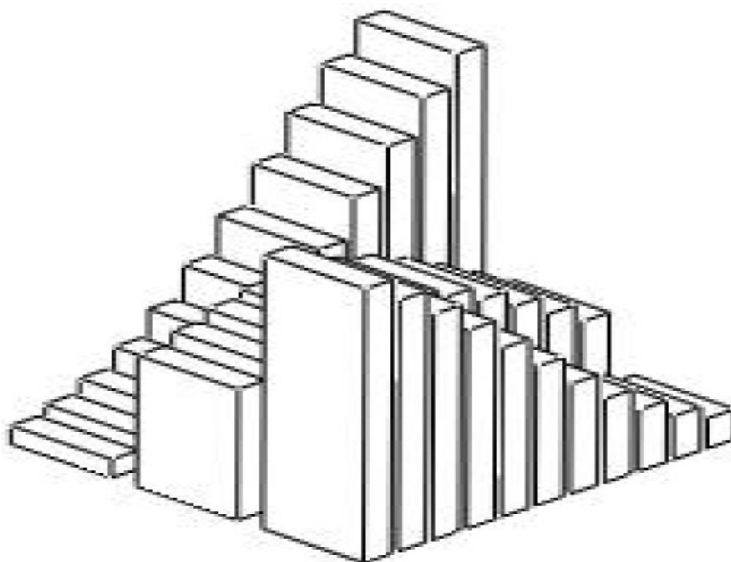


Рис. 6.4. Распределение концентраций водородной изотопной смеси при начальном ее составе $C_H : C_D : C_T = 1 : 10 : 25$ при температуре 773К на внешней стороне мембраны

Рассмотренная простая модель распределения изотопов водорода

показывает, что тритий хорошо выделяется из газовой смеси даже при его малой начальной концентрации в смеси. Для сравнения на рис. 6.5 приведено распределение концентраций после фильтрации смеси при начальном составе $C_H : C_D : C_T = 1 : 1 : 1$. Очевидно, что степень очистки по тритию зависит от количества циклов фильтрации.

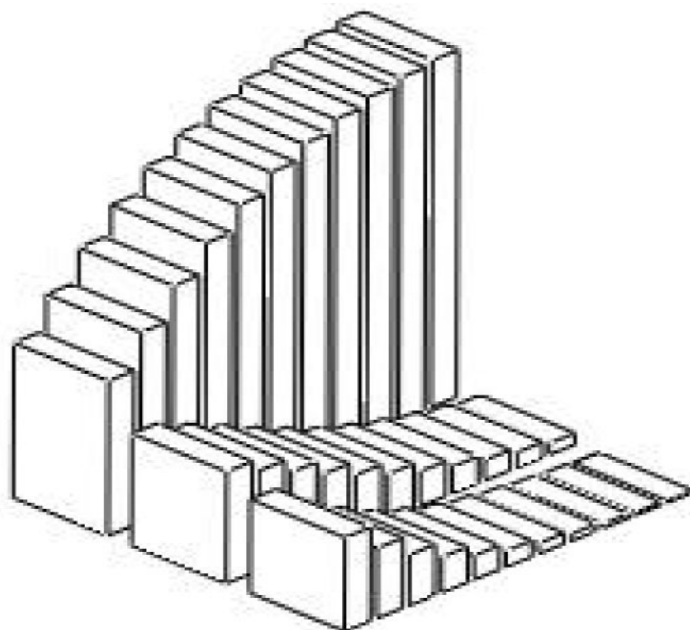


Рис. 6.5. Распределение концентраций водородной изотопной смеси при начальном ее составе $C_H : C_D : C_T = 1 : 1 : 1$ при температуре 773K на внешней стороне

3) Мембранные методы фильтрации изотопных смесей могут использоваться как при получении, очистке или обогащении изотопных водородных смесей в производствах, где в качестве энергоносителя или технологического реагента используется водород, так и при решении задач охраны окружающей среды в связи с утилизацией выбросов водородосодержащих газов. При этом решаются как задачи, связанные с расчетом параметров процесса разделения водородных смесей на мембранах с известными характеристиками (что составило предмет

настоящего раздела монографии), так и обратные задачи [316] определения параметров мембран по известным экспериментальным данным переноса водорода сквозь слои мембран. В любом из указанных случаев для реализации технологий выделения водорода из содержащих его газов, разделения, обогащения (или очистки) изотопов водорода требуется разработка конкретных каскадных схем.

ВЫВОДЫ

Установленные в рамках предпринятого исследования закономерности и взаимосвязи между исследуемыми величинами, расширяющие представления о природе и механизмах изучаемых процессов и способствующие возможностям их практического использования, позволяют сформулировать **новое научное направление: взаимодействие несовершенных кристаллических систем с электромагнитным излучением и легкими частицами**. Основные результаты работы можно представить в виде следующих выводов:

1. Полученное дисперсионное соотношение, характеризующее метастабильные экситонные поляритоны в валентных полупроводниках с алмазоподобной структурой, позволяет сделать вывод о том, что поляритон, рожденный полем движущейся β -частицы (распадается ли он на различных структурных дефектах с образованием подвижных носителей заряда, высвечивается ли на границе кристалла), - рассеивается в кристаллической решетке с поглощением фонона (поскольку, как видно из закона дисперсии, масса экситона – отрицательная).
2. Выполненный в работе численный расчет концентрационной зависимости экситонного спектра примесных молекулярных кристаллов оказался возможным в рамках разработанной авторами [172] методики вычисления энергетического спектра многоподрешеточных примесных топологически упорядоченных систем с недиагональным беспорядком. Последний основан на формализме проекционного оператора [169-171]. Благодаря найденной в [172] локаторной функции и усредненной резольвенты соответствующего квазичастичного гамильтониана системы (который содержит как диагональный, так и недиагональный

беспорядки) в одноузельном приближении рассчитаны перенормированные экситонные энергии двухподрешеточных ориентационно-разупорядоченных молекулярных кристаллов с различными углами переориентаций молекул.

3. Впервые для бинарных молекулярных кристаллов с изотопическими примесями замещения проведен расчет поляритонных энергий, исследованы их дисперсия и концентрационная зависимость. Вычисления выполнены для кристалла с примитивной решеткой в пренебрежении пространственной дисперсией, в одноуровневой молекулярной модели. В отличие от бинарных молекулярных кристаллов дисперсионные кривые, соответствующие экситонным поляритонам в тернарных смешанных молекулярных кристаллах, имеют два «бутылочных горла» (величина которых определяется неколлинеарностью дипольных моментов молекул матрицы и примесей). Структура поляритонного спектра более сложных кристаллических систем значительно усложняется, однако, и в этом случае между определенными дисперсионными кривыми должна существовать область «бутылочного горла», подобная по своей природе рассмотренной выше.
4. Разработан обобщенный феноменологический подход, в рамках которого возможно феноменологическое описание взаимодействия электромагнитного поля со сверхтонким кристаллическим слоем (толщина которого - порядка радиуса электронного возбуждения в слое) без конкретизации микроскопической модели вещества. Установлена связь между слоевыми и атомными функциями отклика и характерными частотами. Получены три типа локализованных в слое мод, и законы дисперсии, описывающие соответственно: продольный поляритон и два поперечных поляритона (один ориентирован вдоль нормали к слою, а другой – в плоскости слоя). Найдена матрица трансформации для монослоя и системы

монослоев, показано, как связаны характеристики одноосного кристалла $\hat{\epsilon}, \hat{\mu}$ с поляризуемостью слоя. Из проведенного анализа следует, что оптические характеристики непроводящих кристаллов по мере уменьшения толщины последних мало отличаются от соответствующих объемных характеристик. Отличие станет заметным лишь в том случае, когда доля периферийных слоев окажется сравнимой с общим числом слоев сверхтонкого кристалла.

5. Замечено [216], что дефицит кислорода и кристаллическая структура вблизи поверхности и в объеме YBaCuO-монокристалла отличаются друг от друга. Последнее затрудняет интерпретацию экспериментов по электронному туннелированию и фотоэмиссии, осложняет выбор методики для определения индекса кислородного дефицита. В то же время вследствие малой длины когерентности ξ ВТСП типа YBaCuO экспериментальные данные часто определяются именно приповерхностным слоем d порядка ξ . Особую роль при этом играют колебания мостикового (апекального) кислорода O(4), поскольку именно с флуктуацией позиций последнего связывают сверхпроводящее спаривание в 1:2:3-соединениях. Поэтому проведенное в работе исследование рассеяния светового потока подрешеткой апекального кислорода в тонком YBaCuO-слое в рамках оригинального феноменологического подхода [195] – оправдано. Причем разработанная модель, согласно которой тяжелые ионы Ba, Y, Cu образуют жесткий слоистый каркас (каждая ячейка кристалла содержит шесть перпендикулярных оси C слоев: Y, BaO, CuO₂, CuO_x, CuO₂, BaO), а легкие ионы кислорода колеблются, – адекватна, поскольку массы ионов Ba, Y, Cu, O относятся как 8,6:5,6:4:1. При наличии кислородных вакансий в мостиках O(4)-Cu(1)-v или при расположении групп O(4)-Cu(1)-O(4) вблизи поверхности нормальные колебания ионов O(4) вызывают появление дипольного момента (таким образом они – активны в ИК-

поглощении) и, одновременно, эти колебания связаны с деформацией химической связи Cu(1)-O(4). Последний факт приводит к рамановскому рассеянию света на дипольно активных колебаниях O(4).

6. Поскольку область YBaCuO-кристалла, в которой происходит смешивание фононных мод противоположной четности, невелика (объем приповерхностного слоя пропорционален его толщине), то полученная интенсивность светового сигнала рассеянного фононными поляритами, локализованными в тонком слое, значительно меньше интенсивности света, рассеянного объемными фононами кристалла. Однако вблизи резонансной частоты наблюдение рассеяния когерентных электромагнитных волн на стоксовой и антистоксовой частотах, как и наблюдение эффекта удвоения частоты возбуждающего излучения, становится возможным.
7. Полученная зависимость интенсивности спектральной плотности излучения высвечивающихся продольных поляритонов, которые порождены в YBaCuO-слое β -частицей, движущейся в слое с малой скоростью ($v = 0,3c$) от угла рассеяния θ – не монотонна, она имеет максимум при значении $\theta = 1,035$ рад. Причем обнаружена слабая зависимость от толщины слоя. С ростом скорости β -частицы спектральная плотность интенсивности излучения резко возрастает при приближении угла θ к значению $\arccos(c/v)$. Для поперечных фотоэкситонов плотность интенсивности излучения структурных единиц квазидвумерного кристалла убывает с расстоянием (в плоскости слоя), как $1/r$.
8. Анализ зависимости вращательной способности от концентрации вакансий позволяет решить вопрос о целесообразности их учета при исследовании ЕОА конкретных систем. Поскольку вращательная способность является функцией ω , то роль эффектов

разупорядочения в различных частотных областях может быть различной. Последнее проиллюстрировано на примере молекулярного кристалла с примитивной решеткой. В этом случае в одноузельном приближении получена частотная и концентрационная зависимость вращательной способности.

9. Вращательная способность (наиболее важная характеристика при экспериментальных исследованиях оптической активности кристаллов) представляется суммой слагаемых, математическая структура каждого из которых отражает соответствующий механизм индуцированной гиротропии. Поэтому анализ частотной дисперсии вращательной способности сводится к анализу каждого из полученных в работе слагаемых для однородно деформированных молекулярных кристаллических систем с симметрией C_{3v} , C_{4v} , C_{6v} , C_{3h} , D_{3h} , T_d .
10. Полученные в рамках подхода [296, 315] теоретические кривые зависимости параметра обогащения по одному из изотопов бинарной и тернарной газовой Н-Д-Т смеси (при различных режимах сепарации для различных значений температуры - 573 К, 773 К, 973 К - металлической мембраны, давлений в рабочей камере и начальных значений состава смеси) от изменения условий фильтрации соответствуют экспериментальным результатам [305, 315]. Выполненное в работе численное моделирование, проведенное в пренебрежении эффектами продольного диффузионного перемешивания, показало, что для области исследованных концентраций изотопов удастся достичь более, чем 100-кратного обогащения по тяжелому изотопу в одной диффузионной ячейке, причем в изученном актуальном диапазоне температур мембраны температурный фактор слабо влияет на сепарацию изотопной смеси.

В ЗАКЛЮЧЕНИЕ хотелось бы добавить несколько штрихов к рассмотренной проблематике (подчеркивающих злободневность работы) с точки зрения последних публикаций.

1. Об удивительном приложении явления излучения Вавилова-Черенкова (как вторичного излучения, вызванного космическими лучами в рабочем материале телескопа) к исследованию сверхновых звезд - сообщает источник [318].

2. Интерес к алмазоподобным структурам, изучаемым и в нашей работе, в настоящее время растет. Об этом свидетельствует, в частности, недавно вышедший двухтомник [319, 320], который содержит материалы исследований тонких алмазных пленок, как радиационных детекторов, высокочастотных датчиков, обзор открывающихся возможностей их использования в электронике как нового ожидаемого полупроводника-конкурента кремния.

3. В связи с появлением в конце XX века нано-науки и нанотехнологий предметом изучения стали моноатомные слои, кристаллические кластеры и разнообразные конструкции из них [321-326], экситонные переходы и поляритонные эффекты в таких квазимолекулярных структурах [327], сверхрешетках [328], магнитных фотонных кристаллах [329-331], а также эффекты, индуцированные в пленках в результате облучения высокоэнергетическими частицами [332, 333].

4. Не снижается интерес к изучению соединений типа 1:2:3 [334, 335], квазидвумерных структур из купратных сверхпроводников [336], а также к исследованию эффектов изменения кристаллической симметрии [337] и оптических свойств в результате внешнего давления [338].

5. Что касается, исследований взаимодействия водорода с твердым телом – это гигантский круг фундаментальных и прикладных задач, освещаемых большим количеством научных публикаций. Особую

остроту эта проблематика получила сегодня в связи с развитием водородной энергетики. Поэтому вопросы, связанные с получением сверхчистого водорода (сепарацией его изотопов), хранением – злободневны и активно обсуждаются в научных изданиях [339, 340].

Конечно, приведенный скромный обзор современных литературных источников можно продолжать, однако, и он показывает, что сформулированное в монографии научное направление имеет хорошую перспективу дальнейших исследований.

Автор искренне благодарен

- своему Учителю – члену-корреспонденту НАН Украины, доктору физ.-мат. наук, профессору Толпыго Кириллу Борисовичу за возможность приобщиться к великой Традиции физической науки – исследованиям взаимодействия света с веществом,
- научным руководителям: доктору техн. наук, профессору В.А.Гольцову, который приобщил к проблематике «водород в металлах», доктору физ.-мат. наук, профессору Ю.Г.Пашкевичу,
- соавторам – докторам физ.-мат. наук В.А.Тележкину, В.М.Шаталову и И.М.Резнику, кандидатам физ.-мат. наук В.В.Латышеву, В.Т.Шунякову, С.А.Федорову, Э.Я.Штаерман, С.В.Ямпольскому, А.В.Журавлеву,

а также доктору физ.-мат. наук, профессору В.М.Юрченко, докторам физ.-мат. наук А.Э.Филиппову и И.Л.Любчанскому, другим коллегам и участникам теорсеминаров за помощь в работе, добрые советы и плодотворные дискуссии при обсуждении результатов исследований. Особую признательность автор выражает кандидату физ.-мат. наук, доценту С.Н.Латынину за обсуждение ряда результатов работы и проверку вычислений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лорентц Г.А. Теория электронов. – М: Гостехиздат, 1956. - 472с.
2. Гросс Е.Ф., Каррыев Н.А. Поглощение света кристаллом закиси меди в инфракрасной и видимой части спектра // ДАН СССР. – 1952. –Т.84, №2. – С.261-266.
3. Пекар С.И. Кристаллооптика и добавочные световые волны. – К.: Наукова думка, 1982. – 296с.
4. Агранович В.М., Гинзбург В.Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. – М.: Наука, 1979. – 432с.
5. Писковой В.Н. Теория оптических и акустоэлектрических явлений, связанных с аномалиями в пространственной дисперсии, полевой и деформационной зависимостях диэлектрических откликов кристаллов: дис....д-ра физ.-мат. наук. – К.: ИП АН УССР, 1984. – 321с.
6. Лисица М.П. Дисперсия показателя преломления полупроводников в области экситонных переходов при низких и высоких уровнях возбуждения // УФЖ. – 1984. – Т.29, № 10. – С.1446-1462.
7. Басс Ф.Г., Булгаков А.А., Тетервов А.П. Высокочастотные свойства полупроводников со сверхрешетками. – М.: Наука, 1989. - 288с.
8. Волноводная оптоэлектроника: Пер. с англ. / Под ред. Т.Тамира. – М.: Мир, 1991. – 575с.
9. Дмитрук Н.Л., Литовченко В.Г., Стрижевский В.Л. Поверхностные поляритоны в полупроводниках и диэлектриках. – К.: Наукова думка, 1989. – 376с.
10. Андо Т., Фаулер А., Стерн Ф. Электронные свойства двумерных систем. – М.: Мир, 1985. – 415с.
11. Покатилов Е.П., Фомин В.М., Берил С.И. Колебательные возбуждения, поляроны и экситоны в многослойных системах и сверхрешетках. – Кишинев: Штиинца, 1990. - 278с.

12. Белов А.Г. Энергетическая структура, процессы релаксации и транспорт энергии электронных возбуждений в атомарных кристаллах: Автореф. дис. ...докт. физ.-мат. наук. – Харьков: ФТИНТ им. Б.И.Веркина НАН Украины, 2001. – 35с.
13. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. - Изд. 2-е, перераб. и доп. - М.: Наука, 1982. – 620с.
14. Апанасевич П.А. Основы теории взаимодействия света с веществом. – Мн.: Наука и техника, 1977. – 497с.
15. De Groot S.R., Vlieger J. Derivation of Maxwell 's equations. The atomic field equations// Physica. – 1985. – V.31, N2. – P.125-140.
16. Де Гроот С.Р., Сатторп Л.Г. Электродинамика. – М.: Наука, 1982. – 560с.
17. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория поля. – Изд.5-е, исправл и доп. – М.: Наука, 1967. –460с.
18. Frenkel J. On the transformation of light into heat in solids // Phys. Rev. - 1931. – V.37, N1. – P. 17-44.
19. Frenkel J. On the transformation of light into heat in solids // Phys. Rev. - 1931. – V.37, N10. – P. 1276-1294.
20. Peierls R. Zur theorie der absorptionsspektren fester Korper // Ann. Phys. – 1932. - V.13, N8. – S. 905-952.
21. Heitler W., London F. Wechselwirkung neutrals atome und homoopolar bindung nach der quantenmechanik // Z. Phys. – 1927. – V.44, N 6/7. – S.455-472.
22. Heisenberg W. Zur theorie des ferromagnetismus //Z. Phys. – 1928. – V.49, N 9/10. – S.619-636.
23. Wannier G.H. The structure of electronic excitation levels in insulating crystals // Phys. Rev. – 1937. – V.52, N 3. – P.191-197.
24. Mott N.F. Conduction in polar crystals // Trans. Faraday Soc. – 1938. – V.34. – P.500.

25. Пекар С.И. Метод эффективной массы электрона в кристалле // ЖЭТФ. – 1946.- Т.16, № 11. – С.933-938.
26. Пекар С.И. Исследования по электронной теории кристаллов. – М.-Л.: Гостехиздат, 1951. –256с.
27. Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел. – М.: Наука, 1967. – 491с.
28. Нокс Р. Теория экситонов. – М.: Мир, 1966. – 216с.
29. Агранович В.М. Теория экситонов. – М.: Наука. 1968. –382с.
30. Давыдов А.С. Теория молекулярных экситонов. – М.: Наука, 1968. – 296с.
31. Давыдов А.С. Теория поглощения света в молекулярных кристаллах. – К.: Изд-во АН УССР, 1951. –172с.
32. Давыдов А.С. Теория экситонов и солитонов в молекулярных системах (обзор) // ЖПС. – 1980. - Т.33, № 4. – С.589-611.
33. Хакен Г. Теория экситонов в кристаллах // УФН. – 1959. – Т.68, вып.4. – С.565-619.
34. Старостин Н.В. Энергетический спектр Экситонов Френкеля в кристалле Cu_2O // Опт. и спектроск. – 1967. – Т.22, вып. 4. – С.646-652.
35. Гросс Е.Ф., Якобсон М.А. Сложная структура края собственного поглощения кристалла сернистого кадмия // ДАН СССР. – 1955. – Т102, № 3. – С.485-488.
36. Гросс Е.Ф., Захарченя Б.П. Экситоны в кристалле закиси меди // ДАН СССР. – 1953. - Т.90, №5. – С.745-748.
37. Гросс Е.Ф. Экситон и его движение в кристаллической решетке // УФН. – 1967. – Т.76, вып.3. – С.433-466.
38. Baumeister P.W. Optical absorption of cuprous oxide // Phys. Rev. – 1961. – V.121, N 2. – P.359-363.
39. Sturge M.D. Optical absorption of gallium arsenide between 0.5 and 2.75ev // Phys. Rev. – 1962. - V.127, N3. – P.768-773.
40. Thomas D.G., Hopfield J.J. A magneto-stark effect and exciton motion in CdS // Phys. Rev. – 1961. – V.124, N3. – P.657-665.

41. Бродин М.С., Страшникова М.И. Энергетическая структура кристалла CdS и форма его экситонных плос // УФЖ. – 1970. – Т.15, №5. – С.705-711.
42. Кудыкина Т.А., Толпыго К.Б. Экситон высокой симметрии в щелочно-галоидных кристаллах //ФТТ. – 1972. – Т.14, №2. – С.626-628.
43. Москаленко С.А., Шмиглюк М.И. Об энергетическом спектре экситонов в кристаллах типа CdS // ФТТ. –1964.- Т.6, вып. 12. – С.3535-3537.
44. Baldini G. Ultraviolet absorption of solid argon , krypton and xenon // Phys. Rev. 1962. – V.128, N4. – P.1562-1567.
45. Steinlenger I.T., Alturi C., Schepp O. Optical constants of solid xenon in the vacuum-uv region // J. Chem. Phys. –1970. – V.52, N 5. –P.2723-2729.
46. Фуголь И.Я., Савченко Е.В., Белов А.Г. О люминесценции твердого неона // Письма в ЖЭТФ. – 1972. – Т.16, вып.4. – С.245-249.
47. Belov A.G., Fugol' I.Ya, Savchemko E.V. Cathodoluminescence of rare-gas solid solution // Sol. St. Com. –1973. – V.12, N 1. – P.1-4.
48. Давыдов А.С. Теория твердого тела. – М.: Наука, 1976. – 639с.
49. Heller W.R., Marcus A. A note on the propagation of excitation in an idealized crystal // Phys. Rev. – 1951. – V.84, N 4. – P.809-813.
50. Пекар С.И. Энергия экситонов при предельно малых квазиимпульсах // ЖЭТФ. – 1958. – Т.35, вып.2(8). – С.522-524.
51. Fox D., Vatsiv S. Anisotropic effects in optical excitation of excitons in molecular crystals // Phys. Rev. – 1957. – V.108, N 4. – P.938-945.
52. Бонч-Бруевич В.Л. К теории элетронной плазмы в твердом теле // ФММ. – 1957. – Т.4, вып.3. – С.546-547.
53. Бродин М.С., Мясников Э.Н., Марисова С.В. Поляритоны в кристаллооптике. – К.: Наукова думка, 1984. – 200с.
54. Толпыго К.Б. Физические свойства решетки типа каменной соли, построенной из деформируемых ионов // ЖЭТФ. – 1950. – Т.20, вып.6. – С.497-509.

55. Huang K. On the interaction between the radiation field and ionic crystals // Proc. Roy. Soc. Ser. A. –1951. –V.208, N 1094. – P.352-365.
56. Борн М., Хуанг К. Динамическая теория кристаллических решеток. – М.: Иностран. лит-ра, 1958. – 488с.
57. Fano U. Atomic theory of electromagnetic interactions in dense materials // Phys. Rev. – 1956. – V.103, 5. – P.1202-1218.
58. Hopfield J.J. Theory of the contribution of excitons to the complex dielectric constant of crystals // Phys. Rev. - 1958. – V.112, N 5. – P.1555-1567.
59. Агранович В.М. Дисперсия электромагнитных волн в кристаллах // ЖЭТФ. – 1959. – Т.37, № 2. – С.430-441.
60. Демиденко А.А. Микротекория экситона Френкеля без учета и с учетом запаздывания // ФТТ. – 1961. – Т.3, вып.4. – С.1195-1210.
61. Пекар С.И. Отождествление экситонов со световыми волнами в кристалле и макроскопическая теория экситонов с учетом и без учета запаздывания // ЖЭТФ. – 1960. – Т.38, вып.6. – С.1786-1797.
62. Глинский Г.Ф., Койнов Зл. О связи микроскопической теории экситонных поляритонов с феноменологическими уравнениями Максвелла // ФТТ. – 1986. – Т.28, вып.4. – С.1233-1235.
63. Пекар С.И. Теория электромагнитных волн в кристалле, в котором возникают экситоны // ЖЭТФ. – 1957. – Т.33, вып.4. – С.1022-1036.
64. Пекар С.И. К теории поглощения света и дисперсии в кристаллах // ЖЭТФ. – 1959. – Т.36, вып.2. – С.451-464.
65. Берестецкий В.Б., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Квантовая электродинамика. –Изд. 2-е, перераб. – М.: Наука, 1980. –704с.
66. Polaritons: Proc. First Tacrmina res. conf. structure of matter / Ed. Burstein, F. De Martini. NY etc.: Pergamon press, 1974. – 391p.
67. Рухадзе А.А., Силин В.П. Электродинамика сред с пространственной дисперсией // УФН. – 1961. – Т.74, №6. –С.223-267.

68. Герценштейн М.Е. О предельных волнах в ионизированной среде (плазме) // ЖЭТФ. – 1952. – Т.22, вып.3. – С.303-309.
69. Гинзбург В.Л. Об электромагнитных волнах в изотропных и кристаллических средах при учете пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости // ЖЭТФ. – 1958. – 34, вып.6. – С.1593-1604.
70. Гершман Б.Н. Замечания о волнах в однородной, магнитоактивной плазме // ЖЭТФ. – 1956. – Т.31, вып.4(10). – С.707-709.
71. Hellwege K.H. Optische Anisotropie kubischer Kristalle bei Quadrupolstrahlung // Z. fur Physik. – 1951. – Bd.129. – S.626-641.
72. Толпыго К.Б. Исследования по теории щелочно-галлоидных кристаллов: Автореф. дис. ...канд. физ.-мат. наук. – Киев, 1949. – 11с.
73. Гросс Е.Ф., Каплянский А.А. Оптическая анизотропия кубических кристаллов, вызванная явлением пространственной дисперсии, квадрупольное экситонное поглощение света в закиси меди // ДАН СССР. – 1960. – Т.132, № 1. – С.98-101.
74. Пекар С.И. Дисперсия света в области экситонного поглощения в кристаллах // ЖЭТФ. – 1958. – Т.34, вып.5. – С.1176-1188.
75. Киселев В.А., Разбирин Б.С., Уральцев И.Н. Интерференционные состояния светоэкситонов: Наблюдение добавочных волн // Письма в ЖЭТФ. – 1973. – Т.18, вып.8. – С.504-507.
76. Kiselev V.A., Razbirin B.S., Uraltsev I.N. Additional waves and Fabry-Perot interference of photoexcitons (polaritons) in thin II-VI crystals // Phys. St. Sol. – 1975. – V.B72, N 1. – P.161-172.
77. Страшникова М.И., Рудчик А.Г. О форме экситонных полос поглощения монокристаллов CdS при $T=4,2K$ // ФТТ. – 1972. – Т.14, вып.14. – С.984-988.
78. Бродин М.С., Давыдова Н.А., Страшникова М.И. Аномалии дисперсии монокристалла CdS в области экситонного поглощения // Письма в ЖЭТФ. – 1974. – Т.19, вып.9. – С.567-571.

79. Страшникова М.И. О невыполнимости классических соотношений Френеля в области экситонного поглощения в *CdS* // ФТТ. – 1975. – Т.17, вып.3. – С.729-734.
80. Пекар С.И., Страшникова М.И. Пространственная дисперсия и добавочная световая волна в области экситонного поглощения в *CdS* // ЖЭТФ. – 1975. – Т.68, вып.6. – С.2047-2054.
81. Braser J., Rosenzweig M., Braser R., Richard M., Birkcht E. A quantitative study of excitonic polariton reflectance in *CdS* // Phys. St. Sol. - 1978. – V.B90, N 1. – 77-91.
82. Горбань И.С., Тимофеев В.Б. Сложное лучепреломление в монокристаллах закиси меди // ДАН СССР. – 1961. – Т.140, вып.4. – С.791-793.
83. Цеквава Б.Е. Дисперсия света в области экситонного поглощения в кубических кристаллах // ФТТ. – 1961. – Т.3 . вып.4. – С.1164-1175.
84. Agarwal G.S., Pattanayak D.N., Wolf E. Structure of the electromagnetic fielding a spatially dispersive medium // Phys. Rev. Lett. – 1971. – V.27, N15. – P.1022-1025.
85. Rimbey P.R. Polariton Green's functions for semi-infinite spatially dispersive media with applications to molerular crystal reflectivity spectra // J. Chem. Phys. – 1977. – V.67, N 2. – P.698-709.
86. Демиденко А.А., Пекар С.И., Цеквава Б.Е. К теории пространственной дисперсии и добавочных световых волн в области экситонного поглощения // ЖЭТФ. – 1979. – Т.76, вып.4. – С.1445-1453.
87. Толпыго К.Б. Распространение света в кристалле как самосогласованный процесс передачи возбуждения с запаздыванием // Одиннадцатое совещание по теории полупроводников (Ужгород, октябрь, 1983). – Ужгород: Изд-во Ужгородского ун-та, 1983. – С.425-426.
88. Экситоны / Под ред. Б.И.Рашбы, М.Д.Стердж. – М.: Наука, 1985. – 616с.

89. Физика молекулярных кристаллов: Сб. научн. тр. – К.: Наукова думка, 1986. – 264с.
90. Боргардт А.А., Толпыго К.Б. Пространственно-временная дисперсия, диэлектрическая проницаемость и принцип причинности // УФЖ. – 1978. – Т.23, № 4. – С.607-615.
91. Толпыго К.Б. Распространение света в кристалле как запаздывающая передача возбуждения его атомов // УФЖ. – 1986. – Т.31, № 2. – 178-187.
92. Румянцев В.В., Толпыго К.Б. Распространение света в кристалле в окрестности квадрупольно разрешенного перехода // УФЖ. – 1985. – Т.30, № 5. – С.699-707.
93. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. – М.: Наука, 1978. – 384с.
94. Ewald P.P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale // Ann. Phys. – 1921. – Bd.64, N 4. – S.253-287.
95. Толпыго К.Б., Заславская И.Г. Спектр собственных колебаний NaCl с учетом деформации ионов // УФЖ. – 1956. – Т.1, № 3. – С.226-244.
96. Mahan G.D. Van der Waals forces in solids // J. Chem. Phys. – 1965. – V.43, N 5. – P.1569-1574.
97. Машкевич В.С. Высшие приближения в методе Эвальда // ФТТ. – 1960. – Т.2, № 5. – С.908-912.
98. Хохлов Ю.К. К теории экситонов в молекулярных кристаллах // Труды ФИ АН СССР. – 1972. – Т.59. – С.223-235.
99. Болонин О.Н. Квадрупольные взаимодействия в динамике решетки кристаллов: Автореф. дис....канд. физ.-мат. наук. – Донецк, 1977. –17с.
100. Писковой В.Н., Цеквава Б.Е. К электродинамике конденсированных сред с учетом высших мультипольных переходов // ФТТ. – 1983. – Т.25, вып.7. – С.1938-1945.

101. Агранович В.М. Эффекты внутреннего поля в спектрах молекулярных кристаллов и теория экситонов // УФН. – 1974. – Т.112, вып.1. – С.143-171.
102. Овандер Л.Н., Пашкевич Ю.Г., Тю Н.С. Метод действующего поля и комбинационное рассеяние света на внутримолекулярных колебаниях в молекулярных кристаллах // Опт. и спектроск. – 1981. – Т.151, вып.5. – С.818-822.
103. Yang Y.W., Copens P. On the experimental electron distribution in silicon // Sol. St. Com. – 1974. – V.15, N 9. – P.1555-1559.
104. Свойства элементов. Справочник. Т.1. – М.: Металлургия, 1976. – 600с.
105. Reed W.A. Eisenberger P. Gamma-ray Compton profiles of diamond, silicon and germanium // Phys. Rev. – 1972. – V.16. – P.4596-4604.
106. Толпыго К.Б. Двухцентровые волновые функции в теории валентных кристаллов // ФТТ. – 1975. – Т.17, вып.6. – С.1769-1779.
107. Резник И.М. Плотность валентных электронов в кристаллах элементов IV группы // ФТТ. – 1977. – Т.19, вып.7. – С.1983-1986.
108. Резник И.М. Адиабатический потенциал алмазоподобных полупроводников в квазимолекулярной модели // ФТТ. – 1977. – Т.19, вып.2. – С.463-468.
109. Гусев А.А., Румянцев В.В. Внутреннее поле в кристаллах с алмазоподобной структурой / АН УССР. ДонФТИ. – Донецк, 1987. – 21с. – Деп. в ВИНТИ 05.02.87, № 845-B87.
110. Шабанов В.Ф., Подопрigора В.Г., Ботвич А.Н. и др. Локальное поле и оптические свойства молекулярных кристаллов / Препринт СО АН СССР. Ин-т физики; № 130Ф. – Красноярск, 1980. – 24с.
111. Cummins P.G., Dunmur D.A., Munn R.W. The effective molecular polarizability and local electric field in molecular crystal // Chem. Phys. Lett. – 1973. – V.22, N 3. – P.519-522.

112. Chen F.P., Hanson D.M., Fox D. The effective molecular polarizability and local field in molecular crystals // Chem. Phys. Lett. – 1975. – V.30, N3. – P.337-339.
113. Tyu N.S. Local Field Effects and Tensors of Dielectric Permeability in Organic Superlattices // Solid State Communications. – 1994. – V.90, № 10. – P.667-675.
114. Нокс Р., Голд А. Симметрия в твердом теле. – М.: Наука, 1970. – 424с.
115. Von der Lage F.C., Bethe H.A. A method for obtaining electronic eigenfunctions and eigenvalues in solids with an application to sodium // Phys. Rev. – 1947. – V.71, N 9. – P.612-622.
116. Румянцев В.В., Шуняков В.Т. Квадрупольная поляризуемость и бетевское расщепление в кубических кристаллах // УФЖ. – 1986. – Т.31, № 10. – С.1497-1502.
117. Румянцев В.В., Шуняков В.Т. Метод действующего поля и квадрупольная поляризуемость кубических кристаллов // Опт. и спектроск. – 1987. – Т.62, вып.4. – С.922-924.
118. Румянцев В.В. Дисперсия света в молекулярных кристаллах в окрестности частоты квадрупольного перехода / АН УССР. ДонФТИ. – Донецк, 1986. – 25с. – Деп. в ВИНТИ 15.12.86, № 8530-B86.
119. Румянцев В.В. Добавочные световые волны в молекулярных кристаллах в окрестности частот экситонных переходов // Оптика анизотропных сред. – М.: Изд-во МФТИ, 1987. – С.4-7.
120. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. – М.: Мир, 1972. – 380с.
121. Фок В.А. Применение двухцентровых функций в теории химической связи // ДАН СССР. – 1950. – Т.73, № 4. – С.735-739.
122. Ляст И.Ц. Метод геминалей // Физика молекул. - 1976. – № 2. – С.41-46.

123. Шаталов В.М. Квазистационарные экситоны в валентных полупроводниках: Автореф. дис. ...канд. физ.-мат. наук. – Донецк, 1975. – 17с.
124. Van Vechten J.A., Martin R.M. Calculation of local effective field: optical spectrum of diamond // Phys. Rev. Lett. – 1972. – V.28, N 7. – P.446-449.
125. Hanke W., Sham L.J. Local field and excitonic effects in the optical spectrum of a covalent crystal // Phys. Rev. - 1975. – V.B12, 10. – P.4501-4511.
126. Гусев А.А., Румянцев В.В. Динамическая поляризуемость кристаллов со структурой типа алмаза / АН УССР. Редколлегия УФЖ. – Киев, 1987. – 13с. – Деп в ВИНТИ 25.02.87, № 1371-B87.
127. Толпыго К.Б., Шаталов В.М. Бестоковые возбуждения состояния в гомеополярных полупроводниках // УФЖ. – 1975. – Т.20, № 9. – С.1476-1483.
128. Румянцев В.В., Толпыго К.Б. К теории пространственной дисперсии света в валентных полупроводниках // Тринадцатое Всесоюзное совещание по теории полупроводников (Ереван, ноябрь, 1987 г.). – Ереван: Изд-во Ереванского ун-та, 1987. – С.232.
129. Румянцев В.В., Толпыго К.Б. Оптическая анизотропия кристаллов со структурой типа алмаза // Оптика анизотропных сред. – М.: Изд-во МФТИ, 1987. – С.8-11.
130. В.В.Румянцев Дисперсия экситонных поляритонов в молекулярном кристалле / Препринт ДонФТИ АН УССР; № 89-24. – Донецк, 1989. – 36с.
131. Румянцев В.В. Дисперсия экситонных поляритонов в атомарных криокристаллах // УФЖ. – 1990. – Т.35, №12. – С. 1783-1791.
132. Fugol' I.Ya. Free and self-trapped excitons in cryocrystals: kinetics and relaxation processes // Advances in Physics. – 1988. -V.37, N 1. – P. 1-35.

133. Румянцев В.В. Оптическая анизотропия атомарных кристаллов в окрестности экситонного резонанса // Кристаллография. – 1991. – Т.36, вып.6. – С.1346-1351.
134. Пекар С.И. Диплом на открытие 323. Явление распространения добавочных световых волн (волн Пекара) в кристаллах. – ОТ-11003; Заявл. 27.09.84; Оpubл. 30.08.87 // Открытия. Изобретения. – 1987. - № 32. – С.3.
135. Демиденко А.А., Лебедев М.В., Пекар С.И. и др. Прохождение света сквозь клиновидный кристалл CdS при учете добавочных световых волн // ЖЭТФ. – 1985. – Т.89, вып. 1. – С.330-335.
136. Писковой В.Н. Теория квадрупольных экситонов в кристаллах кубической симметрии (O_h) // ФТТ. – 1980. – Т.22, вып.2. – С.555-561.
137. Пекар С.И., Писковой В.Н., Цеквава Б.Е. Прохождение и отражение света на границе вакуум-кристалл в области квадрупольного экситонного перехода // ФТТ. – 1981. - Т.23, вып.7. – С.1905-1912.
138. Демиденко А.А., Пипа В.И., Писковой В.Н., Цеквава Б.Е. Прохождение света сквозь призму и пластинку в спектральной области квадрупольных экситонных переходов с учетом пекаровских добавочных световых волн // ФТТ. – 1988. –Т.30, вып.8. – С.2397-2404.
139. Толпыго К.Б. Микроскопическая теория черенковского излучения // УФЖ. – 1987. –Т.32, № 8. – С.1190-1198.
140. Латынин С.Н., Толпыго К.Б. Микроскопическая теория распространения света в полубесконечном кристалле // ФТТ. – 1988. – Т.30. – вып.4. – С.1191-1193
141. В.В.Румянцев Оптическая анизотропия и добавочные световые волны в кристаллах структуры алмаза // УФЖ. – 1989. – Т.34, № 9. – С.1316-1321.
142. Пихтин А.Н., Яськов А.Д. Дисперсия коэффициента преломления света в полупроводниках со структурой алмаза и цинковой обманки // ФТП. – 1978. –Т. 12, вып.6. – С.1047-1053.

143. Пекар С.И. К теории добавочных электромагнитных волн в кристаллах в области экситонного поглощения // ФТТ. – 1962. – Т.4, вып.5. – С.1301-1311.
144. Джексон Дж. Классическая электродинамика. – М.: Мир, 1965. – 702с.
145. Ашкрофт Н, Мермин Н. Физика твердого тела. Т.2. – М.: Мир, 1972. – 422с.
146. Rumyantsev V.V. Exciton polaritons in diamond structure crystals // SGK Newsletter. – 1990. - N 24. – P.11-12.
147. Черенков П.А. Видимое свечение чистых жидкостей под действием радиации // ДАН СССР. – 1934. – Т.2, № 8. – С.451- 457.
148. Тамм И.Е., Франк И.М. Когерентное излучение быстрого электрона в среде // ДАН СССР. – 1937. – Т.14. – С.107-112.
149. Зрелов В.П. Излучение Вавилова-Черенкова и его применение в физике высоких энергий. Т.1. – М.: Атомиздат, 1968. – 274с.
150. Гинзбург В.Л. Излучение равномерно движущихся источников (эффект Вавилова-Черенкова, переходное излучение и некоторые другие явления) // УФН. – 1996. – Т.166, №10. – С.1033-1042.
151. Боргардт А.А., Карпенко Д.Я. Характеристическая задача электродинамики и потенциал движущегося заряда / Препринт ДонФТИ АН УССР; № 86-9. – Донецк, 1986. – 52с.
152. Коваленко Л.А., Шуняков В.Т. Черенковское излучение в диэлектрическом плоскопараллельном слое // ЖТФ. – 1990. – Т.60, вып.3. – С.81-84.
153. Коваленко Л.А., Румянцев В.В., Толпыго К.Б. Генерация метастабильных светоэкситонов полем движущегося в алмазоподобном кристалле электрона // Моделирование на ЭВМ дефектов и процессов в металлах / Сб. научн. тр. – Л.: ФТИ им. А.Ф.Иоффе, 1990. – С.21-22.

154. Румянцев В.В. Генерация поляритонов в алмазоподобном полупроводнике движущейся β -частицей // Вісник Донецького університету. – 2002. - № 2. – С.295-298.
155. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. – М.: Наука, 1970. – 856с.
156. Барьяхтар В.Г., Иванов Б.А., Сукстанский А.Л. Фононное торможение доменной границы в редкоземельном ортоферрите // ЖЭТФ. – 1978. – 75, вып.6(12). – С.2183-2195.
157. Владимиров В.С. Обобщенные функции в математической физике. – М.: Наука. – 1976. - 280с.
158. Вавилов В.С., Кив А.Е., Ниязова С.Р. Механика образования и миграции дефектов в полупроводниках. - М.: Наука, 1981. - 368с.
159. В.А.Тележкин Теория радиационных дефектов в полупроводниках. – К.: Наукова думка, 1988. – 132с.
160. Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. – М.: Наука, 1989. – 264с.
161. Румянцев В.В., Штаерман Э.Я. Подпороговое возбуждение электронной подсистемы и генерация радиационных дефектов в алмазоподобных полупроводниках. // Фізико-хімія конденсованих структурно неупорядкованих систем. Ч.2 / під ред. М.І.Шута, К.: НПУ, 1998. – С. 242-244.
162. Rumyantsev V.V. Electronic subsystem excitation and radiation defects generation in silicon // Bulletin of the APS. – 2001. - V.46, N 1 (part 1). – P. 277-278.
163. Penn M.J., Dougherty B.L., Cabrera B. Simultaneous Measurement of Phonons and Ionization using SiCADs // J. of Low Temperature Physics. – 1993. – V.93, № 3/4. – P.423–428.
164. Шкумбатьюк П.С., Цуцуря Д.И. Некоторые особенности взаимодействия CO₂ лазерного излучения с германием // ЖТФ. – 1997. – Т.67, № 11. – С.122–124.

165. Неймаш В.Б., Красько М.М., Крайчинський А.М. Генерація радіаційних і термічних дефектів у кремнії при “гарячому” електронному опроміненні. // УФЖ. – 2002. – Т.47, № 1. – С.50 - 53.
166. Вавилов В.С. Миграция атомов в полупроводниках и изменения числа и структуры, дефектов, инициируемых возбуждением электронной подсистемы. // УФН. – 1997. – Т.167, № 4. – С.407 – 412.
167. Эллиот Р., Крахмаль Дж., Лис П. Теория и свойства случайно-неупорядоченных кристаллов и связанных с ними физических систем // Теория и свойства неупорядоченных материалов. – М.: Мир, 1977. – С. 11-148.
168. Займан Дж. Модели беспорядка. - М.: Мир, 1982. - 592 с.
169. Лось В. Ф. Метод проекционного оператора в теории неупорядоченных систем // ТМФ. - 1987. - Т. 73, N1. - С.85-102.
170. Rumyantsev V.V., Fedorov S.A. Peculiarities of Exciton Polariton Dispersion for Ternary Molecular Crystal with Isotopic Replacement Defects // Bulletin of the APS, 2002. – V.47, N 1 (part 1). – P.473.
171. Федоров С. А. Проекционный формализм в теории неупорядоченных систем с недиагональным беспорядком // УФЖ. - 1993. - Т. 38, N2. - С. 316-321.
172. Пашкевич Ю.Г., Федоров С.А., Румянцев В.В., Белоусова Е.С. Метод оператора проектирования в теории многоподрешеточных неупорядоченных систем с недиагональным беспорядком // Вестник Донецкого университета. – 2004. – Т.1, N 2. – С. 313-323.
173. Жижин Г.Н., Усманов А. Температурная зависимость параметров полос ИК-поглощения в пластических кристаллах // ФТТ. - 1971. - Т. 13, N6. - С. 1538-1544.
174. Дубовский О. А. Форма линий экситонного поглощения света в ориентационно-разупорядоченных органических кристаллах // ФТТ. - 1971. - Т. 13, N10. - С. 3032-3034.

175. Федоров С. А. Теория естественной оптической активности ориентационно-разупорядоченных органических кристаллов // Оптика и спектроскопия. - 1995. - Т.79, N3. - С.495-498.
176. Броуде В.Л., Рашба Э.И., Шека Э.Ф. Спектроскопия молекулярных экситонов. – М.: Энергоиздат, 1981. – 248с.
177. Пашкевич Ю.Г., Федоров С.А. Гиротропия молекулярных кристаллов с вакансиями // Опт. и спектроск. – 2000. – Т.88, вып.3. – С.499-503.
178. Румянцев В.В., Федоров С.А. Распространение светозекситонов в смешанных молекулярных кристаллах // ФТВД. – 2001. – Т.11, №4 (спецвыпуск). – С.112-117.
179. Rumyantsev V.V., Fedorov S.A., Staerman E.Ya. Exciton polariton dispersion for molecular crystal with isotopic replacement defects // Bulletin of the APS. -2001. – V.46, N1 (part 1). - P.1085.
180. Rumyantsev V.V., Fedorov S.A. Peculiarities of exciton polariton dispersion for ternary molecular crystal with isotopic replacement defects // Bulletin of the APS. -2002. – V.47, N1 (part 1). - P.473.
181. Дубовский О.А. Теория формы экситонных полос поглощения света в смешанных кристаллах // ФТТ. – 1973. – Т.15, вып.1. – С.205-211.
182. Пашкевич Ю.Г., Федоров С.А. Микроскопическая теория естественной оптической активности смешанных молекулярных кристаллов // Опт. и спектроск. – 1991. – Т.71, вып.6. – С.979-984.
183. Figotin A., Vitebsky I. Nonreciprocal magnetic photonic crystals // Phys. Rev. – 2001. – V.E63. – 066609.
184. Schweitzer D., Bollmeier T., Stritzker B. et al. Twinning of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ thin films on different substrates. // Thin Solid films. – 1996. – V.280, N 1-2. - P. 147-151.
185. Nam J., Hughes R.A., Dabkowski A. et al. Detwinning of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ thin films // Applied Phys.Lett. - 2003. - V.82, N 21. - P. 3728-3730.
186. Ярив А., Юх П. Оптические волны в кристаллах. – М.: Мир, 1987. – 616с.

187. Сугаков В.И. Экситоны и электромагнитные волны в тонких пластинках // ФТТ. – 1964. – Т.6, № 5. – С.1361-1368.
188. Чернозатонский Л.А. Слоевые фононы в системах типа А-Вa-Сu-О // Письма в ЖЭТФ. – 1989. – Т.49, № . – С.280-283
189. Kanelis G., Morhage G.F., Balkanski M. Lattice Dynamic of Thin Ionic Slab // Phys. Rev. – 1983. – V.B28, N 6. – P.3398-3405.
190. Redlack A., Grindlay J. The electromagnetic field in crystalline slab // J. Phys.Chem. Solids. – 1980. – V.41. – P.875-886.
191. Kliever K.L., Fuchs R. Optical Modes of Vibration in an Ionic Crystal Slab Including Retardation // Phys. Rev. – 1965. – V. 144, N 2. – P.495-503.
192. Федоров Ф.И. Теория гиротропии. – Минск: Наука и техника, 1976. - 156с.
193. Myasnikov V.N., Marisova S.V., Lipovchenko A.N. Optical Properties of Polaritons in Thin Crystal Films // Phys. Status Solidi (b). – 1983. – V.117, N1. – P.109-116.
194. Журавлев А.Ф., Лозовский В.З., Назаренко И.В., Худик Б.И. Электродинамика тонких поверхностных переходных слоев // Поверхность. – 1990. – №.5. – С.5-12.
195. Румянцев В.В., Шуняков В.Т. Распространение электромагнитного возбуждения в сверхтонком кристаллическом слое // Кристаллография. – 1991. – Т.36 . вып.6. – С.1342-1345.
196. Дубовский О.А. Влияние запаздывающего взаимодействия на экситонные спектры ограниченных кристаллических систем // ФТТ. – 1970. – Т.12, № 8. – С.2347-2352.
197. Иванов Н.М., Мясников Э.М. Дисперсия поляритонов в тонких кристаллах // УФЖ. – 1987. – Т.32, № 3. – С.377-383.
198. Борздов Г.Н., Барковский Л.М., Лаврукович В.И. Тензорный импеданс и преобразование световых пучков системами анизотропных слоев. II. Косое падение. // Журн. прикладной спектроскопии. – 1976. – Т.25, № 3. – С. 526 –531.

199. Румянцев В.В., Шуняков В.Т. Генерация электромагнитных мод, локализованных в сверхтонком кристаллическом слое // Электронная техника. Сер. Материалы. – 1991. – вып 3 (257). – С.9-12.
200. Rumyantsev V.V., Shunyakov V.T. Exciton-polariton Dispersion in Ultrathin Atomic Cryocrystals // Physica B. - 1992. – V.176, N 1-2. – P.156-158.
201. Лаврик В.В., Румянцев В.В., Шуняков В.Т. Оптические свойства кристаллов типа 1:2:3. Модель слоистой среды / Препринт ДонФТИ АН УССР; № 89-54. – Донецк, 1989. – 21с
202. Румянцев В.В., Шуняков В.Т. Распространение электромагнитных возбуждений в слоистых кристаллических средах // Кристаллография. – 1991. – Т.36 . вып.3. – С.535-540.
203. Румянцев В.В., Шуняков В.Т. Генерация электромагнитных мод в сверхтонком кристаллическом слое // Тез. докл. V Всесоюзн. конф. по физическим процессам в полупроводниковых гетероструктурах. Т.1. – Калуга: АН СССР Научный совет по проблеме «Физика и химия полупроводников», Мир. – 1990. – С.111-112.
204. Высокотемпературные сверхпроводники / Под ред. Д.Нелсона, М.Уиттингема, Т.Джорджа. – М.: Мир, 1988. – 400с.
205. Александров И.В., Быков А.М. и др. Новые данные о зависимости критической температуры от содержания кислорода в сверхпроводящем соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ // Письма в ЖЭТФ. – 1988. – Т.48. – С. 449-451.
206. Молчанов В.Н., Мурадян Л.А., Симонов В.И. Атомное строение монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с промежуточным содержанием кислорода // Письма в ЖЭТФ. – 1989. – Т.49, вып.4. – С. 222-226.
207. Блумберг Г.Э., Фефер Е.М., Фимберг Т.А. и др. Спектры КРС сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ с упорядоченными кислородными вакансиями // Письма в ЖЭТФ. – 1989. – Т.49, вып.7. – С. 384-388.

208. Лаврик В.В., Румянцев В.В., Шуняков В.Т. Поверхностный поляритон вдоль границы раздела тетрагональной и орторомбической фаз в соединениях 1:2:3 // IV Всесоюзн. (Пекаровское) совещание по теории полупроводников. – Донецк: ДонФТИ АН УССР, 1989. – С.205.
209. Туржевский С.А., Анисимов В.И., Лихтенштейн А.И. Электронная структура и химическая связь в сверхпроводниках на основе YBaCuO , допированных фтором и азотом // ДАН СССР. – 1988. – Т.303, №2. – С. 420-424.
210. Шапиро И.В., Шабанов В.Ф., Втюрин А.Н. Симметрия структуры и колебательный спектр высокотемпературных сверхпроводников $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Препринт № 534-Ф. - Красноярск: ИФ им. Л.В.Кириенко СО РАН, 1988. - 19 с.
211. Кулаковский В.Д., Мисочко О.В., Тимофеев В.В. и др. Комбинационное рассеяние света на фонах в орторомбических монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // Письма в ЖЭТФ. - 1987.- Т.46, Вып. 11. - С.460-462.
212. Коноплева Р.Ф., Тележкин В.А., Румянцев В.В. и др. Интерпретация ИК и КР спектров облученных ВТСП на основе неэмпирических расчетов точечных радиационных дефектов (х/д 39-91 от 02.01.91). – Донецк: ЦНТУ Сигма, 1991. – 33с.
213. Cardona M., Genzel L., Liu R. et al. Infrared and Raman Spectra of the $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Type High- T_c Superconductors // Solid State Commun. – 1987. - V.64, N 5. - P.727-732.
214. Kirsanov V.V., Musin N.N. Dynamical phonons and point defects formation // Phys. Rev. Lett. – 1990. – V. A143, N 8. – P.420-424.
215. Wei- Kan Chu High temperature superconductor levitation devices // Textbook of the 3th International summer school on high temperature superconductivity (3th ISSHTS, July 19-27, 1997, Hungary) / Eds. I.Vajda, J.Bankuti, A. Szalay. – Budapest: National Scientific Fund. – 1997. – P.47-69.

216. Гинзберг Д.М. Введение, история открытия и обзор свойств высокотемпературных сверхпроводников // Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников. Под ред. Гинзберга Д.М. - М.: Мир, 1990. - С.8-38.
217. Ярвал Б. и др. Высокотемпературная сверхпроводимость в смеси оксидов металлов, содержащих иттрий // Письма в ЖТФ. – 1987. – Т.13, вып. 23. – С.1448-1454.
218. Мотт Н. Переходы металл-изолятор. – М.: Мир. – 1979. – 344с.
219. Девятко Ю.Н., Маклецов А.А., Рогожкин С.В., Тронин В.Н. Неравновесные точечные дефекты и фазовые переходы в облучаемых металлах // Препринт № 03586. – М.: МИФИ. – 1986. – 35с.
220. Пустовойт А.К., Коноплева Р.Ф. О возможностях модификации свойств высокотемпературных сверхпроводников воздействием ядерных облучений // Препринт № 1385. – Л.: ЛИЯФ. – 1988 – 10с.
221. Коноплева Р.Ф., Назаркин И.В., Чудаков М.В. и др. Исследование влияния условий высокотемпературного отжига на электрические свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ керамики, облученной быстрыми нейтронами реактора // Препринт № 1603. – Л.: ЛИЯФ. – 1990. - 18с.
222. Stoneham A.M., Smith L.W. Defect phenomena in superconducting oxides and analogous ceramic oxides // J. Phys.: Condense Matter. – 1991. – V.3. – P.225-278.
223. Belousov M.V., Chudnovskii F.A., Davydov V.Yu et al. Raman scattering and resistivity measurements for ion-irradiated $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ epitaxial films // Solid State Commun. – 1992. – V.81, N 6. – P.493-496.
224. Wisniewski A., Baran M., Przyłupski P. et al. Magnetization studies of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Irradiated by Fast Neutrons // Solid State Commun. – 1988. – V.65, N 7. – P.577-580.
225. Yoshida H., Atobe K. Superconductivity Induced by Irradiation in La_2CuO_4 // Physica C. – 1988. – V.156, N 2, – P.225-229.

226. Евсеев В.А., Коноплева Р.Ф. Оптические свойства ВТСП-материалов в ИК-области спектра. Препринт №1585. - Л.: ЛИЯФ, 1990. - 24с.
227. Голанд А. Современное изучение точечных дефектов в металлах// Точечные дефекты в твердых телах. – М.: Мир. – 1979. – С.243-375.
228. Маклецов А.А. Закономерности деградации высокотемпературных сверхпроводников под действием нейтронного облучения // СФХТ. – 1990. – Т. 3, № 5. – С.900-907.
229. Коноплева Р.Ф., Назаркин И.В., Чудаков М.В. и др. Исследование влияния условий высокотемпературного отжига на электрические свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ керамики, облученной быстрыми нейтронами реактора // Препринт № 1603. – Л.: ЛИЯФ. – 1990. - 18с.
230. Селинов И.П. Изотопы. Справочные таблицы. Т.1-2 – М.: Наука. – 1970.
231. Бычков Б.М. и др. Сечения пороговых реакций, вызываемых нейтронами. М.: Энергоиздат. – 1982. – 216с.
232. Vavilov V.S., Kiv A.E., Niyazova O.R. The subthreshold radiation effects in semiconduction // Phys. St. Sol. (a). – 1975. – V.32, N 1. – P.11-33.
233. Кортхонджия В.П., Манджавидзе А.Г., Соболевская С.В. и др. Влияние СВЧ излучения на магнитные свойства ВТСП керамики // Препринт ФНТ-1. – Тбилиси: ИФ АН ГССР. – 1990. - 10с.
234. Кудинов В.И., Кирилюк А.И., Крейнес Н.М. Релаксация замороженной фотопроводимости в пленках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($0 < x < 1$)// Письма в ЖЭТФ. – 1992. – Т.56, вып. 2. – С.101-106.
235. Kreines N.M., Kudinov V.I. Metastable photoinduced superconductivity in YBaCuO films close to metal-semiconductor transition // Modern Phys. Lett. - 1992 – VB6, N6. – P.289-307.
236. Jorgensen J.D., Veal B.W., Paulikas A.P., et al. Structural properties of oxygen-deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // Phys. Rev. B. – 1990. – V.41, N 4. – P.1863-1877.

237. Влияние кислорода на физические характеристики сверхпроводящих керамик / Ю.М.Иванченко, А.А.Лисянский, А.Э.Филиппов, Ю.А.Гененко, С.А.Бреус // Препринт № 89-2. – 1989. – Донецк: ДонФТИ НАНУ. – 1989. – 8с.
238. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. – М.: Наука, 1964. – С.467 – 474.
239. Барабан Л.А., Лозовский В.З. Отражение и поглощение света тонкой полупроводниковой пленкой // Оптика и спектроскопия. – 2004. – Т.97, №5. – С.863 – 870.
240. Kosevich A.M., Syrkin E.S. and Feodosyev S.B. Partial Frequency Distribution Functions for a Multilayer Crystal (Illustrated by a High-Temperature Superconductor of 1-2-3 Type) // Physics Letters. – 1992. - V.A167, N 1. - P. 94-102.
241. Su W.P. Two-dimensional superconductivity induced by electronic excitations // Phys. Rev. B. – 2003. – V.67. – 092502
242. Румянцев В.В., Пашкевич Ю.Г. Рассеяние света подрешеткой апикального кислорода в тонком слое YBaCuO-кристалла // ЖТФ. – 2004. – Т.74, вып.10. – С.80-83.
243. Cardona M., Genzel L., Liu R. et al. Infrared and Raman Spectra of the MBa₂Cu₃O₇-Type High-T_c Superconductors // Solid State Commun. – 1987. - V.64, N 5. - P.727-732.
244. Tomsen C., Liu R., Bauer M. et al. Systematic Raman and Infrared Studies of the Superconductor YBa₂Cu₃O_{7-x} as a Function of Oxygen Concentration // Solid State Commun. - 1988. - V.65, N 1. - P. 55-58.
245. Белоусов М.В., Давыдов В.Ю., Карманенко С.Ф. и др. Комбинационное рассеяние света, как метод анализа ориентированных пленок YBa₂Cu₃O_{7-x} // Письма в ЖЭТФ. - 1988. -Т.48, Вып.5. - С. 285-287.

246. Поносов Ю.С., Болотин Г.А., Гурин О.В. и др. Влияние содержания кислорода на спектры комбинационного рассеяния света $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // Письма в ЖЭТФ. - 1988. - Т.48, Вып.7. - С.380-383.
247. Gasparov L.V., Kulakovskii V.D., Timofeev V.B., Sherman E.Ya. Investigation of Two-Well Potential of the Apex Oxygen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Crystals by Raman Spectroscopy // J. of Superconductivity. - 1995. - V. 8, № 1. - P.27-30.
248. Giordmaine J.A., Kaiser W. Light Scattering by Coherently Driven Lattice Vibrations // Phys.Rev. - 1966. - V.144, № 2. - P.676-688.
249. Румянцев В.В. Рассеяние света в приповерхностном слое соединений 1:2:3 // УФЖ. – 1995. – Т. 40, № 7. – С.745 – 747.
250. Rumyantsev V.V. Study of YBaCuO quasi-two-dimensional crystalline structure by light scattering // Physica E – 2004. – V.23, N 3-4. – P.487-490.
251. Румянцев В.В., Шуняков В.Т. Рассеяние света в сверхтонкой кристаллической пленке типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с кислородными вакансиями. // СФХТ. – 1992. – Т. 5, № 5. – С.829-835.
252. V.V.Rumyantsev, S.V.Yampolskii Spectroscopy of the Apex Oxygen Sublattice in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Single Crystals. // Spectroscopy of Superconducting Materials, Ed.: E.Faulques. Washington: ACS, 1999. P.131-138.
253. Румянцев В.В. Генерация поляритонов в кристаллических $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ –пленках полем движущейся β –частицы // XXIX совещание по ФНТ. Тезисы докладов. Ч.1. – Казань: КФТИ РАН, изд-во Казанского ун-та. – 1992. – С.213.
254. Liu R., Thomsen C., Kress W. et all. Frequencies, eigenvectors, and single-crystal selection rules of $k=0$ phonons in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: Theory and experiment.// Phys. Rev B. – 1988. – V.37, N13. – P.7971-7974.
255. Шен И.Р. Принципы нелинейной оптики. – М.: Наука, 1989. –560с.

256. Рашба Э.И., Шерман Е.Я. Рассеяние света на фононах в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // СФХТ. - 1989. - Т.2, № 3. - С.60-67.
257. Mustre de Leon J., Conradson S.D., Batistic I., Bishop A.R. Evidence for an Axial Oxygen-Centered Lattice Fluctuation Associated with the Superconducting Transition in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // Phys. Rev. Lett. - 1990. - V.65, № 13. - P.1675-1678.
258. Гасумянц В.Э., Казьмин С.А., Кайданов В.И., Чугреев А.В. Исследование спектров оптического отражения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с различным содержанием кислорода // XXIX совещание по ФНТ. Тезисы докладов. Ч.1. – Казань: КФТИ РАН. – 1992. – С.7.
259. Кузнецова Е.И., Криницина Т.П., Сударева С.В. и др. Эволюция тонкой структуры соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ в зависимости от содержания кислорода и низкотемпературного отжига // ФММ. - 1996. - Т.81, вып. 4. - С.113-121.
260. Румянцев В.В. Определение содержания кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ - пленках // XXX совещание по ФНТ. Тезисы докладов. Ч.1. – Дубна: ОИЯИ РАН. – 1994. – С.231.
261. Rumyantsev V.V. Raman spectroscopy of neutron irradiated $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ crystalline films // XIII-th International conference on Raman spectroscopy (sept.- 1992, Germany)/ Additional Poster Abstracts. – Wurzburg. – 1992. – P.210-211.
262. Головашкин А.И., Горелик В.С., Агальцов А.М. и др. Вторая оптическая гармоника в керамике $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ // Письма в ЖЭТФ. – 1987. – Т. 46. – С. 155-157.
263. Ахманов С.А., Говорков С.В., Коротеев Н.И. и др. Диагностика неоднородных поверхностных слоев и пленок с помощью метода генерации оптических гармоник // Изв. АН СССР, сер. физ. - 1989. – Т.53. – С.762-768.
264. Най Д. Физические свойства кристаллов. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960. – 386с.

265. Поверхностные поляритоны: Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела сред / Под ред. В.М.Аграновича и Д.Л.Миллса. – М.: Наука, 1985. – 525с.
266. Ахмедиев Н.Н., Борисов С.Б., Звездин А.К. и др. Нелинейная оптическая восприимчивость магнитоупорядоченных кристаллов // ФТТ. – 1985. – Т.27, вып.4. - С. 1075-1078.
267. Борисов С.Б., Любчанский И.Л., Соболев В.Л. Механизмы генерации второй оптической гармоники в тетрагональной модификации $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // ФТТ. – 1989. – Т.31, вып.9. – С.158-169.
268. Румянцев В.В., Шуняков В.Т. Взаимодействие и- и g-фононов в приповерхностном слое в соединениях $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // Тез. докл. XXVI Всесоюз. совещ. по физике низких температур. – Донецк: ДонФТИ АН УССР, 1990. – Т.2. – С. 254-255.
269. Румянцев В.В., Шуняков В.Т. Генерация второй оптической гармоники в приповерхностном слое соединений типа $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // Известия РАН. Сер. физическая. – 1992. – Т. 56, № 8. – С. 178-181.
270. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука. – 1978. – 791с.
271. Лейман К. Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов. – М.: Атомиздат. – 1979. – 296с.
272. Парселл Э. Электричество и магнетизм. – М.: Наука. – 1983. – 448с.
273. Болотовский Б.М., Серов А.В. Об изображении поля излучения с помощью силовых линий // УФН. – 1997. – Т.167, №10. – С.1107-1111.
274. Hafkenschied L.M., Vlieger J. On the dielectric properties of molecular crystals. First- order spatial dispersion and optical activity // Physica. – 1975. – V.A79, N 5. - P.517-542.
275. Kranendonk J., Sipe J.E. About multiple expansion in the theory of optical activity// Can. J. Phys. – 1976. – V.54, № 5. - P.471-474.
276. Кизель В.А., Бурков В.И. Гиротропия кристаллов. – М.: Наука, 1980.- 304с.

277. Овандер Л.Н., Тю Н.С., Федоров С.А. К теории оптической активности молекулярных кристаллов. 2. Дисперсия оптической активности // УФЖ. – 1983. – Т.28, № 11. – С.1674 -1677.
278. Федоров С.А. Электрооптическая активность смешанных молекулярных кристаллов// Кристаллография. – 1997. - Т.42, № 2. – С.706-709.
279. Румянцев В.В., Федоров С.А., Пашкевич Ю.Г. Естественная оптическая активность молекулярных кристаллов с вакансиями. // Вісник Донецького університету . Сер. А: Природничі науки. – 2002. – Вип. 1. – С.232 – 236.
280. Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах. Т.2. – М.: Мир, 1978.- 357с.
281. Тябликов С.В. Методы квантовой теории магнетизма. – М.: Наука, 1975.- 528с.
282. Реймс С. Теория многоэлектронных систем. – М.: Мир, 1976.- 334с.
283. Ранганат Г,С., Рамасхан С. Пьезовращательные коэффициенты и оптическая активность, индуцированная механическим напряжением // Труды АН Индии. – 1969. - Т.А70, N6. – С.275-291.
284. Thapliyal H.V., Stefanacos E.K. Effect of elastic stress on optical properties of crystals // J. Phys. – 1976. - V.C9, N5.- P. 857-865.
285. Овандер Л.Н., Тю Н.С., Федоров С.А. К теории естественной оптической активности молекулярных кристаллов. I. Тензор гиротропии // УФЖ. – 1983. – Т.28, №10. – С.1476-1480.
286. Кочергин Е.В., Тю Н.С., Федоров С.А. Об оптической активности кристаллов, образованных их негиротропных молекул // Опт. и спектр. –1988. – Т. 64, №2. – С.450-452.
287. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. – М.: Наука, 1972. – 584с.
288. Бир Г.Л., Пикус Г.Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. – М.: Наука, 1972. – 584с.

289. Боголюбов Н.Н. Избранные труды в 3-х томах. – К.: Наукова думка, 1970. – 654с.
290. Федоров С.А., Румянцев В.В. Гиротропия молекулярных кристаллов в условиях одноосной деформации. // Вісник Донецького університету . Сер. А: Природничі науки. – 2003. – Вип. 1. – С.241 – 246.
291. Румянцев В.В., Федоров С.А. Индуцированная внешним механическим напряжением гиротропия молекулярных кристаллов.// ФТВД. – 2005. – Т.15, № 2. – С. 12-20.
292. Соловьев Л.Е., Чайка М.О. Оптическая активность кристаллов *InSe*, *GaAs*, *CdTe*, индуцированная одноосной деформацией // ФТТ. – 1980. - Т.22, №4. – С.970.
293. Дубровский И.М. Теория электронных явлений в деформированных кристаллах. – Киев: РИО ИМФ, 1999. – 260с.
294. Хванг С.Т., Камермайер К. Мембранные процессы разделения. – М.: Химия, 1981. – 464с.
295. Гольцов В.А. Водород в металлах. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология. – 1978. – Вып. 1. – С. 193-216.
296. Гольцов В.А., Латышев В.В., Волков А.Ф. Диффузионный фильтр изотопов водорода. // Атом. энергия. – 1982. – Т. 52, вып. 2. – С.135-136.
297. Гольцов В.А., Кошель В.И. Водородная мембранная технология разделение реакционноспособных газовых смесей. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология. – 1979. – вып. 1(5). – С.52-70.
298. Кошель В.И., Латышев В.В., Гольцов В.А. Термоконцентрационная дилатация мембранного сплава В-2 в атмосфере водорода. // Физико-хим. механика материалов. - 1984. - № 6. – С.52-54.

299. Латышев В.В., Тимофеев Н.И. оптимизация состава сплава для диффузионных фильтров водорода. // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. – 1983. - № 1. – С.133-134.
300. Фром Е., Гебхардт Е. Водород в металлах и сплавах. – М.: Металлургия, 1980. – 712с.
301. Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в металлах и сплавах. – М.: Металлургия, 1974. – 272с.
302. Водород в металлах / Под ред. Г.Алефельда, И.Фелькля. – М.: Мир, 1981. – 432с.
303. Гольцов В.А., Латышев В.В., Смирнов Л.И. Диффузия и растворимость водорода в металлах и упорядочивающихся сплавах. // Взаимодействие водорода с металлами. – М.: Наука, 1987. – С.105-143.
304. Латышев В.В., Федоров С.А., Румянцев В.В. и др. Металлические диффузионные мембраны и процессы фильтрации изотопов водорода. // ФТВД. – 1990. – вып. 33. – С.23-33.
305. Латышев В.В., Шаталов В.М., Румянцев В.В. Разделение изотопов газовой Н-Д-Т смеси фильтрацией через металлическую мембрану при различных температурах и давлениях. // ФТВД. - 1992. – Т.2, № 1. – С.51-58.
306. Латышев В.В., Шаталов В.М., Румянцев В.В. Разработка математической модели и машинный расчет параметров процесса фильтрации трехкомпонентной изотопной водородной смеси через водорододиффузионную мембрану //Высокоочищенный водород – процессы получения и использования. – Свердловск: УрО АН СССР. – 1989. – С.79-80.
307. Ершова З.В., Васильев В.Г., Введенский В.Н. и др. Тритиевый цикл в энергетическом термоядерном реакторе. // Докл. Всесоюз. совещ. по инженерн. пробл. термоядерн. синтеза. – Л.. – 1974. – Т.4. – С.14-40.
308. Быстрицкий В.М., Джелепов В.П., Ершова З.В. и др. Экспериментальное обнаружение и использование мюонного катализа

- ядерной реакции синтеза ($\alpha+t$) // Письма в ЖЭТФ. –1980. – Т.31. – С.249-253.
- 309.Латышев В.В., Гурьянов В.Г., Аслиддинова М.Ю. и др. Проникновение примесей через водорододиффузионные мембраны из палладиевых сплавов // ФММ. – 1991. -№ 1. –С.206-208.
- 310.Латышев В.В., Гурьянов В.Г., Аслиддинова М.Ю. Получение водорода высокой чистоты при использовании мембран на палладиевой основе. // Высокочистые вещества. – 1991. - № 3. – С.122-131.
- 311.Федоров С.А., Латышев В.В., Капышев В.К. и др. Разделение изотопной Н-Д-Т смеси при диффузии через металлические мембраны // Высокочистый водород – процессы получения и использования. – Свердловск: УрО АН СССР. – 1989. – С.95-96.
- 312.Гурьянов В.Г. Проникновение водорода сквозь мембраны из сплава на основе палладия при пониженных температурах: Автореф. дис....канд. физ.- мат. наук. – Донецк, 1990. – 20с.
- 313.Rumyantsev V.V., Shatalov V.M., Yampolskii S.V. Isotope separation of gaseous H-D-T mixture by its filtration through palladium membrane // Euromembrane'99 (sept., 1999, Belgium). Book of abstracts / ed. I.Genne, Leuven: K.U.Leuven, 1999. – P. 156.
- 314.Румянцев В.В., Шаталов В.М., Штаерман Э.Я. Каскадное разделение изотопов водорода с использованием металлических мембран. // ФТВД. - 2001. - Т.11, спец. вып. № 4. – С.118-121.
- 315.Rumyantsev V.V., Shatalov V.M., Misuna G.Ya . Gas separation of hydrogen isotopes by means of multicell metal membrane. // Desalination. – 2002. – V. 148. – P.293-296.
- 316.Заика Ю.В. Параметрическая идентификация модели переноса водорода сквозь двухслойные мембраны. // ЖТФ. – 2000. – Т.70, вып. 5 – С. 32 – 39.
- 317.Нуссенцвейг Х.М. Причинность и дисперсионные соотношения. – М.: Мир, 1976. – 462с.

318. An Array of Cherenkov Telescopes Yields the First Resolved Image of a Celestial Gamma-Ray Source. // *Phys. Today*. – 2005. – V. 58, N1. – P. 19 - 21.
319. C.Nebel, J.Ristein (Eds.) *Thin-Film Diamond I*. – New York: Academic Press, 2003. – 400p.
320. C.Nebel (Ed.) *Thin-Film Diamond II*. – New York: Academic Press, 2004. – 400p.
321. De Volf P. Nanotechnology in itself is a science // *Nanovations*. VEECO European Newsletter. – 2003. – N7. - P.1.
322. *Thin-Film Measurement*. – San Diego: Filmmetrics, 2003. – 12p.
323. Jinfeng Jin, Qi-Kun Xue. Spontaneous Assembly of Perfectly Ordered Identical-Size Nanocluster Arrays. // *Pico. The Omicron Nanotechnology Newsletter*. – 2002. – V.7, N2. – P.6-7.
324. Dianoux R., H. Smilde H. J., Marchi F. et al. Kinetic roughening of charge spreading in a two-dimensional silicon nanocrystal network detected by electrostatic force microscopy. // *Phys. Rev. B*. – 2005. – V.71. – P.125303.
325. Wang Y. L., Gao H.-J., Guo H. M. Bonding Configurations and Collective Patterns of Ge Atoms Adsorbed on Si(111)-(7×7). // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – V.94. – P.106101.
326. Valentini L., Cantalini C., Armentano I. et al. Highly sensitive and selective sensors based on carbon nanotubes thin films for molecular detection. // *Diamond and Related Materials*. – 2005. – V.13, N 4-8. – P.1301-1305.
327. Merle d'Aubigne Y., Wasiela A., Mariette H., Diete T. Polariton effects in multiple-quantum-well structures of $CdTe/Cd_{1-x}Zn_xTe$. // *Phys. Rev. B*. – 1996. – V.54, N19. – P.14003-14011.
328. Liu H., Zhu S. N., Dong Z. G., et al. Coupling of electromagnetic waves and superlattice vibrations in a piezomagnetic superlattice: Creation of a polariton through the piezomagnetic effect. // *Phys. Rev. B*. – 2005. – V.71. – P. 125106.

329. Lyubchanskii I.L., Dadoenkova N.N., Lyubchanskii M.L., Shapovalov E.A., Lakhtakia A., Rasing Th. One-dimensional bigyrotropic magnetic photonic crystals // *Applied Phys. Lett.* – 2004. – V85, N 24. – P.5932-5934.
330. Belotelov V.I., Kotov V.A., Zvezdin A.K., Alameh K., Vasiliev M. Optical properties of the magnetic crystals at the oblique light incidence // *Int. Conf. "Functional Materials". Abstracts (Ukraine, Cremea, Partenit, October, 3-8, 2005).* – P.132.
331. Lyubchanskii I.L., Dadoenkova N.N., Lyubchanskii M.L., Shapovalov E.A., Lee Y.P., Rasing Th. Light propagation in magnetic photonic crystals: oblique incidence // *Int. Conf. "Functional Materials". Abstracts (Ukraine, Cremea, Partenit, October, 3-8, 2005).* – P.133.
332. Arnoldbik W. M., Tomozeiu N., van Hattum E. D. et al. High-energy ion-beam-induced phase separation in SiO_x films. // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 71. – P.125329.
333. Newton R.L., Davidson J.L. Lance M. J. Raman microscopic characterization of proton-irradiated polycrystalline diamond films. // *Diamond and Related Materials.* – 2005. – V.14, N2. – P.173-178.
334. Bascones E., Rice T. M., Shorikov A. O. et al. Optical conductivity of ortho-II $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$. // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 71. – P.012505.
335. Lee Y.-S., Kouji Segawa, Yoichi Ando, Basov D.N. Coherence and Superconductivity in Coupled One-Dimensional Chains: A Case Study of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – V. 94. – P.137004.
336. Bansil A., Lindroos M., Sahrakorpi S., Markiewicz R. S. Influence of the third dimension of quasi-two-dimensional cuprate superconductors on angle-resolved photoemission spectra. // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V.71. – P.012503.
337. Errandonea D., Segura1 A., Manjón F. J. et al. Crystal symmetry and pressure effects on the valence band structure of -InSe and -GaSe. // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V.71. - P.125206.

338. Jian Sun, Hui-Tian Wang, Julong He et al. Ab initio investigations of optical properties of the high-pressure phases of ZnO. // Phys. Rev. B. – 2005. – V.71. - P.125132.
339. US Department of Energy Launches a “Grand Challenge” for Basic & Applied Research in Hydrogen Storage. // Phys. Today. – 2003. - N8. – P.1; APS Hydrogen Report Attracts the Media. // APS News. – 2004. – N5. – P.1,7; Lovins A. Comment on APS Hydrogen Report. // Physics Society. – 2004. – V. 33, N3. – P.12-13.
340. Conte M., Prosini P. P., Passerini S. Overview of energy/hydrogen storage: state-of-the-art of the technologies and prospects for nanomaterials. // Materials Science and Engineering B. – 2004. – V.108, N1-2. – P.2-8.

ПРИЛОЖЕНИЯ

П-1. Элементы электродинамики.

1. Усреднение микроскопических уравнений Максвелла.

Система уравнений, описывающих движение n заряженных частиц ($e_1, e_2, \dots, e_n$) в вакууме по закону $\vec{r} = \vec{r}_i(t), i=1 \dots n$, имеет вид:

$$\dot{\vec{p}} = e_i \vec{E}_m[\vec{r}_i(t), t] + \frac{e_i}{c} \dot{\vec{r}}_i(t) \times \vec{H}_m[\vec{r}_i(t), t] \quad (\text{П-1.1})$$

Изменение электромагнитного поля в результате движения этих частиц с плотностями заряда и тока соответственно

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_i e_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i), \quad \vec{j}(\vec{r}, t) = \sum_i e_i \dot{\vec{r}}_i(t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (\text{П-1.2})$$

определяют микроскопические уравнения Максвелла:

$$\begin{aligned} \nabla \times \vec{E}_\mu(\vec{r}, t) &= -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{H}_\mu(\vec{r}, t), \\ \nabla \cdot \vec{E}_\mu(\vec{r}, t) &= 4\pi \rho(\vec{r}, t), \\ \nabla \times \vec{H}_\mu(\vec{r}, t) &= \frac{4\pi}{c} \vec{j}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{E}_\mu(\vec{r}, t), \\ \nabla \cdot \vec{H}_\mu(\vec{r}, t) &= 0. \end{aligned} \quad (\text{П-1.3})$$

Исследование взаимодействия электромагнитного поля с веществом вместо совместного решения уравнений (П-1.1) – (П-1.3), ввиду невозможности задания начальных условий о движении каждой частицы

вещества (совокупности огромного количества зарядов), предполагает разработку *процедуры усреднения*.

Представим плотности зарядов и токов в виде сумм:

$$\rho(\vec{r},t)=\rho_0+\rho^{(1)}(\vec{r},t), \vec{j}(\vec{r},t)=\vec{j}+\vec{j}^{(1)}(\vec{r},t), \quad (\text{П-1.4})$$

где индекс «0» соответствует внешним зарядам, а – «1» - связанным зарядам. Свойства вещества входят в микроскопические уравнения Максвелла через связанные заряды и микротоки:

$$\begin{bmatrix} \rho^{(1)}(\vec{r},t) \\ \vec{j}^{(1)}(\vec{r},t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle \rho^{(1)}(\vec{r},t) \rangle \\ \langle \vec{j}^{(1)}(\vec{r},t) \rangle \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \delta\rho^{(1)}(\vec{r},t) \\ \delta\vec{j}^{(1)}(\vec{r},t) \end{bmatrix}, \quad (\text{П-1.5})$$

символ $\langle \dots \rangle$ обозначает процедуру усреднения. Влияние флуктуаций плотностей $\delta\rho^{(1)}, \delta\vec{j}^{(1)}$ мало, поскольку внутри физически малого объема они многократно меняют знак. В отсутствие внешних зарядов $\rho_0=0, \vec{j}_0=0$ в физически однородном и изотропном веществе $\langle \rho^{(1)} \rangle=0$ - условие электронейтральности, $\langle \vec{j}^{(1)} \rangle=0$, то есть хаотические микротоки взаимнопогашаются (этого не происходит при наличии внешних зарядов и токов).

Рассматриваем лишь *слабые* поля $|\vec{E}| \ll |\vec{E}_{at}|$ (поле, действующее на частицы вещества, много меньше внутримолекулярных полей, то есть под действием такого внешнего по отношению к частицам среды поля состояние вещества не должно значительно меняться). В этом случае зависимость $\rho^{(1)}, \vec{j}^{(1)} = f(\vec{E}, \vec{H})$ - линейная. Линейный характер уравнений

Максвелла позволяет сформулировать *принцип суперпозиции*: если плотности $\rho_1, \vec{j}_1$ создают поля $\vec{E}_1, \vec{H}_1$, а $\rho_2, \vec{j}_2$ - поля $\vec{E}_2, \vec{H}_2$, то плотности $\rho_1 + \rho_2, \vec{j}_1 + \vec{j}_2$ создают поля $\vec{E}_1 + \vec{E}_2, \vec{H}_1 + \vec{H}_2$. Существование принципа суперпозиции делает удобным использование интегральных преобразований таких, например, как преобразование Фурье:

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega F(\omega) \exp(-i\omega t). \quad \text{Фурье-образ } F(\omega) \text{ функции } f(t) \text{ имеет}$$

$$\text{вид: } F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt f(t) \exp(i\omega t). \quad \text{Полезно заметить, что}$$

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \exp[i\omega(t-t')] = \delta(t-t'), \text{ а также что фурье-образ производной } \partial f / \partial t$$

равен $-i\omega F(\omega)$. Последнее позволяет систему дифференциальных уравнений свести к системе алгебраических уравнений (для фурье-образов). Таким образом, например, для функции $\rho(\vec{r}, t)$ получим:

$$\rho(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int d\omega \int d\vec{k} \rho(\omega, \vec{k}) \exp(-i\omega t + i\vec{k} \cdot \vec{r}),$$

где

$$\rho(\omega, \vec{k}) = \int dt \int d\vec{r} \rho(\vec{r}, t) \exp(i\omega t - i\vec{k} \cdot \vec{r}).$$

Макроскопическое описание электромагнитных явлений в веществе требует помимо условия *слабости* электромагнитного поля (пренебрежение нелинейными по полю слагаемыми) выполнения также условия *длинноволновости*: $a \ll d \ll \lambda$ (отбрасывание флуктуаций). Усреднение по объему в этом случае существенно не искажает электромагнитное поле в веществе, то есть характерный размер объема усреднения d (физически бесконечно малого объема) должен быть значительно меньше длины волны λ поля, но гораздо больше размера a частиц, а флуктуации усредняемой величины должны быть малыми по сравнению с ее средним значением (учет флуктуаций приводит к

поправкам порядка a/λ). Макроскопическое, то есть усредненное по времени и координатам, электрическое поле есть:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) \equiv \langle \vec{E}_\mu(\vec{r}, t) \rangle = \int_{-\Delta x/2}^{\Delta x/2} \frac{dx'}{\Delta x} \int_{-\Delta y/2}^{\Delta y/2} \frac{dy'}{\Delta y} \int_{-\Delta z/2}^{\Delta z/2} \frac{dz'}{\Delta z} \int_{-\Delta t/2}^{\Delta t/2} \frac{dt'}{\Delta t} \vec{E}_\mu(\vec{r} + \vec{r}', t + t'),$$

(П-1.6)

Аналогично среднее значение магнитного микрополя равно $\vec{B}(\vec{r}, t) \equiv \langle \vec{H}_\mu(\vec{r}, t) \rangle$. В случае веществ с локальной связью токов и полей (то есть в отсутствие пространственной дисперсии) в результате проведения процедуры усреднения и преобразования Фурье уравнения Максвелла принимают вид:

$$\begin{aligned} \nabla \times \vec{B}(\vec{r}, \omega) &= \frac{4\pi}{c} \vec{j}_0(\vec{r}, \omega) - i \frac{\omega}{c} \vec{D}(\vec{r}, \omega) \\ \nabla \cdot \vec{D}(\vec{r}, \omega) &= 4\pi \rho_0(\vec{r}, \omega) \\ \nabla \times \vec{E}(\vec{r}, \omega) &= \frac{i\omega}{c} \vec{B}(\vec{r}, \omega), \\ \nabla \cdot \vec{B}(\vec{r}, \omega) &= 0 \end{aligned}$$

(П-1.7)

Вектор электрической индукции $\vec{D}(\vec{r}, \omega) \equiv \vec{E}(\vec{r}, \omega) + \frac{4\pi i}{\omega} \langle \vec{j}^{(1)}(\vec{r}, \omega) \rangle$ в (П-1.7)

получен при использовании закона сохранения заряда

$\frac{d\rho(\vec{r}, t)}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial \vec{r}} \cdot \dot{\vec{r}} = 0$ и уравнения непрерывности $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} = 0$ (то есть $-i\omega \rho(\vec{r}, \omega) + \nabla \cdot \vec{j}(\vec{r}, \omega) = 0$). Система уравнений (П-1.7) – неполна, поскольку не известна связь между векторами $\vec{E}(\vec{r}, \omega), \vec{B}(\vec{r}, \omega)$ и $\langle \vec{j}^{(1)}(\vec{r}, \omega) \rangle$, а значит,

и $\vec{D}(\vec{r}, \omega)$: $\vec{D} = \vec{D}(\vec{E}, \vec{B})$. Будем искать эту связь в виде линейной комбинации истинных векторов:

$$\vec{D}(\vec{r}, \omega) = \varepsilon(\omega) \vec{E}(\vec{r}, \omega) + \eta(\omega) \nabla \times \vec{B}(\vec{r}, \omega) \quad (\text{П-1.8})$$

$\varepsilon(\omega), \eta(\omega)$ - функции, характеризующие электромагнитные свойства вещества. После подстановки (П-1.8) в (П-1.7), введения понятий *макроскопического магнитного поля*

$$\vec{H}(\vec{r}, \omega) = \left(1 + \frac{i\omega}{c} \eta(\omega) \right) \vec{B}(\vec{r}, \omega) = \frac{1}{\mu(\omega)} \vec{B}(\vec{r}, \omega) \quad (\text{П-1.9})$$

и *электрического смещения*

$$\vec{\tilde{D}} = \varepsilon(\omega) \vec{E}(\vec{r}, \omega) \quad (\text{П-1.10})$$

полная система уравнений – уравнения Максвелла, дополненные уравнениями связи (материальными соотношениями), принимает вид:

$$\begin{aligned} \nabla \times \vec{H}(\vec{r}, \omega) &= \frac{4\pi}{c} \vec{j}_0(\vec{r}, \omega) - i \frac{\omega}{c} \vec{\tilde{D}}(\vec{r}, \omega), \\ \nabla \cdot \vec{\tilde{D}}(\vec{r}, \omega) &= 4\pi \rho_0(\vec{r}, \omega), \\ \nabla \times \vec{E}(\vec{r}, \omega) &= -\frac{i\omega}{c} \vec{B}(\vec{r}, \omega), \\ \nabla \cdot \vec{B}(\vec{r}, \omega) &= 0, \\ \vec{\tilde{D}}(\vec{r}, \omega) &= \varepsilon(\omega) \vec{E}(\vec{r}, \omega), \\ \vec{B}(\vec{r}, \omega) &= \mu(\omega) \vec{H}(\vec{r}, \omega). \end{aligned} \quad (\text{П-1.11})$$

$\varepsilon(\omega)$ - диэлектрическая проницаемость вещества, $\mu(\omega) \equiv \left[1 + \frac{i\omega}{c} \eta(\omega)\right]^{-1}$ - его магнитная проницаемость.

В общем случае вещество может быть нестационарным, макроскопически неоднородным, анизотропным, поэтому связь индукции с полем $\vec{D} = \vec{D}(\vec{E}, \vec{B})$ - нелокальна, а, следовательно, и материальные соотношения, имеют более сложный вид (см., например, [4, 13]).

2. Затухающий гармонический осциллятор.

2.1. Уравнение движения квазиупруго связанного электрона в атоме под действием слабого внешнего электрического поля $\vec{E}(\vec{r}, t)$ с учетом затухания

$$\ddot{\vec{r}} + \Gamma \dot{\vec{r}} + \omega_0^2 \vec{r} = \frac{e}{m} \vec{E}(\vec{r}, t) \equiv \vec{f}(\vec{r}, t) \quad (\text{П-1.12})$$

рассмотрим для простоты в одномерном варианте:

$$\ddot{x} + 2\gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = f(t), \quad 2\gamma = \Gamma \quad (\text{П-1.13})$$

Общее решение (П-1.13) при $f(t)=0$ имеет вид:

$x_0(t) = a \exp(-i\omega_1 t) + b \exp(-i\omega_2 t)$, a, b - произвольные константы,

$\omega_{1,2} = \pm \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2} - i\gamma$ - корни уравнения $\omega^2 + 2i\gamma\omega - \omega_0^2 = 0$.

В результате действия гармонической силы $f(t) = F_\omega \exp(-i\omega t)$ получим стационарное решение (П-1.13) $x(t) = X_\omega \exp(-i\omega t)$, где

$$X_{\omega} = -\frac{F_{\omega}}{\omega^2 + 2i\gamma\omega - \omega_0^2} = -\frac{F_{\omega}}{(\omega - \omega_1)(\omega - \omega_2)} = G(\omega)F_{\omega}. \quad (\text{П-1.14})$$

В случае произвольной вынуждающей силы, представляемой интегралом Фурье,

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega F(\omega) \exp(-i\omega t), \text{ где } F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt f(t) \exp(i\omega t), \quad (\text{П-1.15})$$

соответствующее решение (П-1.13) с учетом линейности задачи и (П-1.14) принимает вид:

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega X(\omega) \exp(-i\omega t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega G(\omega) F(\omega) \exp(-i\omega t),$$

где $X(\omega) = G(\omega)F(\omega)$. (П-1.16)

Подставив в (П-1.16) $F(\omega)$ из (П-1.15), получим:

$$x(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt' f(t') \int_{-\infty}^{\infty} d\omega G(\omega) \exp[-i\omega(t-t')] = \int_{-\infty}^{\infty} dt' g(t-t') f(t') \equiv g(t) * f(t). \quad (\text{П-1.17})$$

$g(t)$ - функция Грина, поскольку она является решением уравнения (П-1.13) при $f(t) = \delta(t)$. В связи с (П-1.17) полезно вспомнить теорему Бореля о свертке:

$$\Phi[g(t)]\Phi[f(t)] = \Phi[g(t) * f(t)],$$

а также $\Phi[g(t)f(t)] = \Phi[g(t)] * \Phi[f(t)]$. (П-1.18)

(здесь символы “Ф” и “*” обозначают соответственно преобразование Фурье и операцию свертки), а также *теорему Парсеваля*:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(t)g^*(t)dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega)G^*(\omega)d\omega. \quad (\text{П-1.19})$$

Подставив в (П-1.17) $G(\omega)$ из (П-1.14), получим после вычисления интеграла с использованием *теоремы о вычетах* [317] следующее решение уравнения (П-1.13):

$$x(t) = \int_{-\infty}^t e^{-\gamma(t-t')} \frac{\sin\left[(t-t')\sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}\right]}{\sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}} f(t') dt'. \quad (\text{П-1.20})$$

Замена верхнего предела интегрирования на t означает, что смещение в момент времени t зависит только от величины силы, действовавшей в предыдущие моменты времени (*принцип причинности*).

Частное решение более общего уравнения (П-1.12) движения связанного электрона имеет вид:

$$\vec{r}(t) = \text{Re} \frac{e}{m} \int \frac{d\omega \vec{E}(\vec{r}_0, t)}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \exp(-i\omega t), \quad (\text{П-1.21})$$

где $\vec{r}_0$ - радиус-вектор равновесного положения электрона (замена $\vec{r}$ в $\vec{E}(\vec{r}, t)$ на $\vec{r}_0$ оказалась возможной, поскольку длина волны поля $\lambda \gg a, |\vec{r}|$).

Таким образом фурье-образ дипольного момента i -го электрона в отсутствии пространственной дисперсии равен:

$$d_i(r_0, \omega) = \frac{e^2}{m} \frac{\vec{E}(\vec{r}_0, \omega)}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}. \quad (\text{П-1.22})$$

Если f_i - вероятность найти в молекуле электрон с собственной энергией ω_i , то дипольный момент i -го электрона можно представить в виде:

$$d_i(r_0, \omega) = \frac{e^2}{m} \vec{E}(\vec{r}_0, \omega) \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \quad (\text{П-1.22a})$$

В общем случае поле в точке $\vec{r}$ не совпадает с макроскопическим полем. Однако в частном случае (газа, например) действующее на молекулу поле может совпадать с макроскопическим и, следовательно, фурье-образ поляризации $\vec{P}(\vec{r}, \omega)$ будет иметь вид:

$$\vec{P}(\vec{r}, \omega) = n \frac{e^2}{m} \sum_i \frac{\vec{E}(\vec{r}, \omega) f_i}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}, \quad (\text{П-1.23})$$

n – плотность молекул в единице объема вещества. Таким образом, диэлектрическая проницаемость в этом случае выражается соотношением:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi n \frac{e^2}{m} \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}. \quad (\text{П-1.24})$$

3. Напряженность поля электрона, движущегося с субсветовой скоростью.

Если электрон движется равномерно по закону $\vec{r} = \vec{R} + \vec{v}t$, то в сопутствующей системе отсчета (отмеченной штрихом “ ’ ”) напряженность генерируемого им поля, согласно [139, 144] есть

$$\vec{E}'_e = \frac{e\vec{r}'}{(r')^3} = -\frac{4\pi e}{V'} i \sum_{\vec{k}'} \frac{\vec{k}' \exp(i\vec{k}' \cdot \vec{r}')}{(k')^2} = -\frac{ie}{2\pi^2} \int d\vec{k}' \frac{\vec{k}' \exp(i\vec{k}' \cdot \vec{r}')}{(k')^2}. \quad (\text{П-1.25})$$

Пусть скорость $\mathbf{v}$ ($v=\beta c$, c - скорость света) электрона направлена вдоль оси z неподвижной системы координат (нестрихованной). Используя преобразование Лоренца к (П-1.25), получим в неподвижной системе координат

$$\vec{E}_e = -\frac{ei}{2\pi^2} \int d\vec{k} \frac{\vec{e}_x k_x + \vec{e}_y k_y + \vec{e}_z k_z \sqrt{1-\beta^2}}{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 (1-\beta^2)} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\vec{v} k_z t). \quad (\text{П-1.26})$$

После отделения продольной составляющей напряженности поля

$$\vec{E}_{e\parallel} = \frac{(\vec{E} \cdot \vec{k}) \vec{k}}{k^2} \text{ получим поперечную компоненту:}$$

$$\vec{E}_{e\perp} = -\frac{ie}{2\pi^2} \int d\vec{k} \frac{\beta^2 k_z \left[\vec{e}_x k_x k_z + \vec{e}_y k_y k_z - \vec{e}_z (k^2 - k_z^2) \right]}{k^2 (k^2 - \beta^2 k_z^2)} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\vec{v} k_z t). \quad (\text{П-1.27})$$

П-2. Разложение матриц $\hat{\eta}, \hat{\xi}, \hat{C}^{-1}, \hat{G}^{(1)}$ по степеням k до членов не выше k^2

Исследуемые кристаллы имеют ГЦК решетку с одной молекулой в ячейке ($s=1$).

$$i\eta_{\alpha\beta,\gamma} = \frac{\pi}{3} \frac{K_\alpha K_\beta - K_0^2}{K^2 - K_0^2} \delta_{\alpha\beta} K_\gamma + 0,53292 \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\gamma} K_\alpha - \quad (\Pi-2.1)$$

$$-0,31592(\delta_{\alpha\beta} K_\gamma + \delta_{\alpha\gamma} K_\beta + \delta_{\beta\gamma} K_\alpha),$$

$$\zeta_{\alpha\alpha\alpha\alpha} = -0,15679 + \frac{\pi}{18} \frac{K_\alpha^2 - K_0^2}{K^2 - K_0^2} K_\alpha^2 + \frac{\pi}{54} K_0^2 + 0,00831 K^2 - 0,00522 K_\alpha^2,$$

$$\zeta_{\alpha\alpha\beta\beta} = 0,07839 + \frac{\pi}{18} \frac{K_\alpha^2 K_\beta^2}{K^2 - K_0^2} + 0,08050 K^2 - 0,16932(K_\alpha^2 + K_\beta^2),$$

$$\zeta_{\alpha\beta\beta\alpha} = 0,07839 + \frac{\pi}{18} \frac{K_\beta^2 - K_0^2}{K^2 - K_0^2} K_\alpha^2 + \frac{\pi}{54} K_0^2 + 0,08050 K^2 - 0,16932(K_\alpha^2 + K_\beta^2),$$

$$\zeta_{\alpha\alpha\alpha\beta} = \frac{\pi}{18} \frac{K_\alpha^2 - K_0^2}{K^2 - K_0^2} K_\alpha K_\beta - 0,14143 K_\alpha K_\beta, \quad (\Pi-2.2)$$

$$\zeta_{\alpha\alpha\beta\alpha} = \frac{\pi}{18} \frac{K_\alpha^3 K_\beta}{K^2 - K_0^2} - 0,14143 K_\alpha K_\beta,$$

$$\zeta_{\beta\alpha\alpha\gamma} = \frac{\pi}{18} \frac{K_\alpha^2 - K_0^2}{K^2 - K_0^2} K_\beta K_\gamma + 0,10832 K_\beta K_\gamma, \quad (\Pi-2.3)$$

$$\zeta_{\alpha\alpha\beta\gamma} = \frac{\pi}{18} \frac{K_\alpha^2 K_\beta K_\gamma}{K^2 - K_0^2} + 0,10832 K_\beta K_\gamma,$$

$$(\hat{C}^{-1})_{\alpha\beta} = \left\{ \left[A^{-1}(\omega) - \frac{2\pi}{3} \right] (K^2 - K_0^2) - 2\pi K_0^2 \right\}^{-1} \left[\delta_{\alpha\beta} (K^2 - K_0^3) - \frac{2\pi K_\alpha K_\beta}{A^{-1}(\omega) + 4\pi/3} \right]$$

$$(\hat{G}^{(1)})_{\alpha,\beta\gamma,\delta} = \frac{1}{K^2 - \varepsilon_\infty K_0^2} \left\{ \frac{\varepsilon_\infty - 1}{2\pi\varepsilon_\infty} [K_\alpha K_\beta K_\gamma K_\delta (-0,17252 + 0,39922\varepsilon_\infty) - \right.$$

$$\left. - (K_\alpha K_\beta K_\gamma^2 \delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\beta} K_\beta^2 K_\gamma K_\delta) (0,22135 + 0,33672\varepsilon_\infty) \right]$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{(\varepsilon_\infty - 1)^2}{2\pi\varepsilon_\infty} [0,13123(K_\alpha K_\beta \delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\beta} K_\gamma K_\delta) K^2 + 0,16836 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} K^2 (K_\alpha^2 + K_\beta^2) - \\
& -0,28400 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} K_\beta^2 K_\gamma^2 - 0,09981 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} K^2] + \\
& + \frac{\varepsilon_\infty - 1}{2\pi} K_0^2 \left[\left(\frac{\pi}{3} \right)^2 \frac{K_\beta K_\gamma - \delta_{\beta\gamma} K_0^2}{K^2 - K_0^2} K_\alpha K_\delta + \right. \\
& + 0,55807 (K_\alpha K_\gamma \delta_{\gamma\delta} \delta_{\beta\gamma} + \delta_{\alpha\beta} \delta_{\beta\gamma} K_\beta K_\delta) - \\
& - 0,33084 (2K_\alpha K_\delta \delta_{\beta\gamma} + K_\beta K_\delta \delta_{\alpha\gamma} + K_\alpha K_\gamma \delta_{\beta\delta})] + \\
& + \frac{\varepsilon_\infty - 1}{2\pi} (K^2 - K_0^2) [0,33084 (K_\alpha K_\beta \delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\beta} K_\gamma K_\delta) + \\
& + 0,16836 \left(\delta_{\alpha\beta} K_\beta (\delta_{\beta\gamma} K_\delta + \delta_{\beta\delta} K_\gamma + \delta_{\gamma\delta} K_\beta) + \right. \\
& \left. + \delta_{\gamma\delta} K_\gamma (K_\alpha \delta_{\beta\gamma} + K_\beta \delta_{\alpha\gamma} + K_\gamma \delta_{\alpha\beta}) \right) - \\
& - 0,09981 (K_\alpha K_\delta \delta_{\beta\gamma} + K_\alpha K_\gamma \delta_{\beta\delta} + 2K_\alpha K_\beta \delta_{\gamma\delta} + K_\beta K_\delta \delta_{\alpha\gamma} + \\
& + K_\beta K_\gamma \delta_{\alpha\delta} + 2K_\gamma K_\delta \delta_{\alpha\beta} + \\
& + K^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta}) - 0,28400 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} \delta_{\beta\gamma} K_\alpha^2] \}. \tag{П-2.4}
\end{aligned}$$

Здесь ε_∞ - высокочастотная диэлектрическая проницаемость, обусловленная дипольной поляризацией, равна:

$$\varepsilon_\infty = \left[A^{-1}(\omega) + \frac{4\pi}{3} \right] \left[A^{-1}(\omega) - \frac{2\pi}{3} \right]^{-1}. \text{ Слагаемое}$$

$$\frac{\varepsilon_\infty - 1}{2\pi} \left(\frac{\pi}{3} \right)^2 K_0^2 \frac{K_\alpha K_\delta (K_\beta K_\gamma - \delta_{\beta\gamma} K_0^2)}{(K^2 - K_0^2)(K^2 - \varepsilon_\infty K_0^2)} \text{ в } (\hat{G}^{(1)})_{\alpha, \beta\gamma, \delta} \text{ представляет}$$

$$\text{собой сумму: } \frac{\pi}{18} K_\alpha K_\delta (K_\beta K_\gamma - \delta_{\beta\gamma} K_0^2) \left[(K^2 - \varepsilon_\infty K_0^2)^{-1} - (K^2 - K_0^2)^{-1} \right],$$

второй член которой вместе с подобным сингулярным членом в $\zeta_{\alpha\beta\gamma\delta}$ зануляется. Таким образом, $G_{\alpha\beta\gamma\delta}$ в формуле (1.3.36) имеет полюс только в точке $K^2 - \varepsilon_\infty K_0^2$.

П-3. К дисперсии света в алмазоподобном кристалле

1. Тензор $\hat{A}^{\sigma\sigma'}$ динамической поляризуемости алмазоподобного кристалла выбран [141] в виде:

$$\left(\hat{A}^{\sigma\sigma'}\right)_{\alpha\beta} \equiv A_{\alpha\beta}^{\sigma'}(\omega, \vec{k})\delta_{\sigma\sigma'} + (1 - \delta_{\sigma\sigma'})B_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'}(\omega, \vec{k}). \quad (\text{П-3.1})$$

В (П-3.1) $A_{\alpha\beta}^{\sigma}(\omega, \vec{k})$ и $B_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'}(\omega, \vec{k})$ соответственно равны:

$$A_{\alpha\beta}^{\sigma}(\omega, \vec{k}) = a_{\perp}\delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{3}l_{\sigma\alpha}l_{\sigma\beta} \left[a_{\parallel} - a_{\perp} - \Delta_{\parallel} + \frac{\Delta_{\parallel}(1 - \Delta_{\sigma})}{1 - \Omega^2 - 4I_{ff}/\omega_{f0}} \right] + \Delta_{\alpha\beta}^{\sigma}(\omega, \vec{k}), \quad (\text{П-3.2})$$

$$B_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'}(\omega, \vec{k}) = c_1^{\sigma\sigma'}(\omega, \vec{k})l_{\sigma\alpha}l_{\sigma'\beta} + c_2^{\sigma\sigma'}(\omega, \vec{k})l_{\sigma'\alpha}l_{\sigma\beta} + c_3^{\sigma\sigma'}(\omega, \vec{k})(l_{\sigma\alpha}l_{\sigma\beta} + l_{\sigma'\alpha}l_{\sigma'\beta}) + c_4^{\sigma\sigma'}(\vec{k})\delta_{\alpha\beta} + \Delta_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'}(\omega, \vec{k}), \quad (\text{П-3.3})$$

где

$$\Delta^\sigma = \frac{4I\bar{f}\bar{f}}{\omega_{f0}} \left[1 + \frac{2a_1}{p} - \frac{2b_1}{p} (1+2f_c) \right] \left[1 + \frac{4I\bar{f}\bar{f}}{\omega_{f0}} (1+2f_c) - \Omega^2 \right]^{-1} \cos^2 \frac{\vec{K} \cdot \vec{l}_\sigma}{4} +$$

$$+ \frac{4I\bar{f}\bar{f}}{\omega_{f0}} \left(1 + 2 \frac{a_1+b_1}{p} \right) \left(1 - \frac{4I\bar{f}\bar{f}}{\omega_{f0}} - \Omega^2 \right)^{-1} \sin^2 \frac{\vec{K} \cdot \vec{l}_\sigma}{4}, \quad (\Pi-3.4)$$

$$\Delta_{\alpha\beta}^\sigma(\omega, \vec{k}) = \frac{\Delta_{\parallel}}{3} \frac{4I\bar{f}\bar{f}}{\omega_{f0}} \frac{2a_1}{p} \left(1 - \frac{4I\bar{f}\bar{f}}{\omega_{f0}} - \Omega^2 \right)^{-1} \times$$

$$\times \left\{ (l_{\sigma\alpha} f_{1\beta} + f_{1\alpha} l_{\sigma\beta}) \sin \frac{\vec{K} \cdot \vec{l}_\sigma}{4} - l_{\sigma\alpha} f_{2\beta} - l_{\sigma\beta} f_{2\alpha} \right\} \times$$

$$\times \left[1 + \frac{4I\bar{f}\bar{f}}{\omega_{f0}} (1+2f_c) - \Omega^2 \right]^{-1} + (l_{\sigma\alpha} f_{1\beta} + f_{1\alpha} l_{\sigma\beta}) \left(1 - \frac{4I\bar{f}\bar{f}}{\omega_{f0}} - \Omega^2 \right)^{-1} \sin \frac{\vec{K} \cdot \vec{l}_\sigma}{4} \}, \quad (\Pi-3.5)$$

$$c_1^{\sigma\sigma'}(\omega, \vec{k}) = \{-c_1^0 + \frac{\Delta_{\parallel}}{3} \frac{4I\bar{f}\bar{f}}{\omega_{f0}} - \frac{\Delta_{\parallel}}{3} \frac{2b_1}{p} \left[1 + \left(1 - \frac{4I\bar{f}\bar{f}}{\omega_{f0}} - \Omega^2 \right)^{-1} \right] \} \cos \frac{\vec{K} \cdot \vec{l}_{\sigma\sigma'}}{4} -$$

$$- \frac{\Delta_{\parallel}}{3} \frac{4I\bar{f}\bar{f}}{\omega_{f0}} \left(1 - \frac{4I\bar{f}\bar{f}}{\omega_{f0}} - \Omega^2 \right)^{-1} \left\{ \left[1 + 2 \frac{a_1-b_1}{p} (1+2f_c) \right] \cos \frac{\vec{K} \cdot \vec{l}_\sigma}{4} \cos \frac{\vec{K} \cdot \vec{l}_{\sigma'}}{4} \times \right.$$

$$\times \left[1 + \frac{4I\bar{f}\bar{f}}{\omega_{f0}} (1+2f_c) - \Omega^2 \right]^{-1} + \left(1 + 2 \frac{a_1+b_1}{p} \right) \left(1 - \frac{4I\bar{f}\bar{f}}{\omega_{f0}} - \Omega^2 \right)^{-1} \sin \frac{\vec{K} \cdot \vec{l}_\sigma}{4} \sin \frac{\vec{K} \cdot \vec{l}_{\sigma'}}{4} \}, \quad (\Pi-3.6)$$

$$c_2^{\sigma\sigma'}(\vec{k}) = -c_2^0 \cos \frac{\vec{K} \cdot \vec{l}_{\sigma\sigma'}}{4}, \quad (\Pi-3.7)$$

$$c_3^{\sigma\sigma'}(\omega, \vec{k}) = - \left\{ c_3^0 + \frac{\Delta_{\parallel}}{3} \frac{a_1}{p} \left[1 + \left(1 - \frac{4I\bar{f}\bar{f}}{\omega f_0} - \Omega^2 \right)^{-1} \right] \right\} \cos \frac{\vec{K} \cdot \vec{l}_{\sigma\sigma'}}{4}, \quad (\text{П-3.8})$$

$$c_4^{\sigma\sigma'}(\vec{k}) = -c_4^0 \cos \frac{\vec{K} \cdot \vec{l}_{\sigma\sigma'}}{4}, \quad (\text{П-3.9})$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'}(\omega, \vec{k}) = & \frac{\Delta_{\parallel}}{3} \frac{4I\bar{f}\bar{f}}{\omega f_0} \frac{2a_1}{p} \left(1 - \frac{4I\bar{f}\bar{f}}{\omega f_0} - \Omega^2 \right)^{-1} \times \\ & \times \left\{ \left[1 + \frac{4I\bar{f}\bar{f}}{\omega f_0} (1 + 2f_c) - \Omega^2 \right]^{-1} \left[\begin{aligned} & l_{\sigma\alpha} \left(f_{1\beta} \sin \frac{\vec{K} \cdot \vec{l}_{\sigma'}}{4} - f_{2\beta} \right) + \\ & + l_{\sigma'\beta} \left(f_{1\alpha} \sin \frac{\vec{K} \cdot \vec{l}_{\sigma}}{4} - f_{2\alpha} \right) \end{aligned} \right] + \right. \\ & \left. + \left(1 - \frac{4I\bar{f}\bar{f}}{\omega f_0} - \Omega^2 \right)^{-1} \left(f_{1\alpha} l_{\sigma'\beta} \sin \frac{\vec{K} \cdot \vec{l}_{\sigma'}}{4} + f_{1\beta} l_{\sigma\alpha} \sin \frac{\vec{K} \cdot \vec{l}_{\sigma}}{4} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (\text{П-3.10})$$

здесь векторы $\vec{f}_1, \vec{f}_2$ имеют вид соответственно:

$$\begin{aligned} \vec{f}_1 & \equiv \left(\sin \frac{K_x}{2} \cos \frac{K_y}{2} \cos \frac{K_z}{2}, \cos \frac{K_x}{2} \sin \frac{K_y}{2} \cos \frac{K_z}{2}, \cos \frac{K_x}{2} \cos \frac{K_y}{2} \sin \frac{K_z}{2} \right), \\ \vec{f}_2 & \equiv \left(\cos \frac{K_x}{2} \sin \frac{K_y}{2} \sin \frac{K_z}{2}, \sin \frac{K_x}{2} \cos \frac{K_y}{2} \sin \frac{K_z}{2}, \sin \frac{K_x}{2} \sin \frac{K_y}{2} \cos \frac{K_z}{2} \right). \end{aligned} \quad (\text{П-3.11})$$

Константы a_1, b_1, p в формулах (П-3.4)-(П-3.10) определяются выражениями:

$$4 \sum_{j \neq f} \frac{I_{\bar{f}\bar{f}}^{\sigma\sigma'}}{\omega_{j0}} P_{0j,\alpha}^{\sigma'} = a_1 l_{\sigma\alpha} + b_1 l_{\sigma'\alpha}, \quad P_{0f,\alpha}^{\sigma} = p l_{\sigma\alpha}, \quad (\text{П-3.12})$$

следующими из соображений симметрии. $\Delta_{||}=6p^2/\omega_{f0}a^3$, a - постоянная решетки.

$a_{||}, a_{\perp}, c_1^0, c_2^0, c_3^0, c_4^0$ - независимые компоненты тензоров $A_{\alpha\beta}^{\sigma}(0), B_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'}(0)$.

2. В пределе $\vec{k} \rightarrow 0$ после применения к обеим частям равенств (1.4.13), (1.4.14) унитарного преобразования U , полученного с помощью теории групп (см. работу [141] и цитируемые в ней ссылки):

$$U \equiv \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} & \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} & \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} & \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} & -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} & -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} & -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} & \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} & -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} & -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} & -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} & \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{2}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{2}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{2}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{2}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & -1 \\ 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 1 & 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 1 & -1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

эта система уравнений принимает вид:

$$P_{\Gamma'_2} = a^3 \left(Z_{11} + \frac{Z_{12}}{\Omega_2^2 - \Omega^2} \right) E_{\Gamma'_2}, \quad E_{\Gamma'_2} = Z_{21} a^{-3} P_{\Gamma'_2},$$

$$\begin{pmatrix} P_{\Gamma'_{12}}^{(1)} \\ P_{\Gamma'_{12}}^{(2)} \end{pmatrix} = Z_{31} a^3 \begin{pmatrix} E_{\Gamma'_{12}}^{(1)} \\ E_{\Gamma'_{12}}^{(2)} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} E_{\Gamma'_{12}}^{(1)} \\ E_{\Gamma'_{12}}^{(2)} \end{pmatrix} = Z_{41} a^{-3} \begin{pmatrix} P_{\Gamma'_{12}}^{(1)} \\ P_{\Gamma'_{12}}^{(2)} \end{pmatrix},$$

$$\begin{aligned}\vec{P}_{\Gamma 15}^{(1)} &= a^3 \left(Z_{51} + \frac{Z_{52}}{\Omega_1^2 - \Omega^2} \right) \vec{E}_{\Gamma 15}^{(1)} + a^3 \left(Z_{53} + \frac{Z_{54}}{\Omega_1^2 - \Omega^2} \right) \vec{E}_{\Gamma 15}^{(2)}, \\ a^3 \vec{E}_{\Gamma 15}^{(1)} &= \frac{8\pi}{3} \vec{P}_{\Gamma 15}^{(1)} - 8\pi \frac{\left(\vec{P}_{\Gamma 15}^{(1)} \cdot \vec{K} \right) \vec{K} - K_0^2 \vec{P}_{\Gamma 15}^{(1)}}{K^2 - K_0^2} + Z_{61} \vec{P}_{\Gamma 15}^{(2)},\end{aligned}\tag{П-3.13}$$

$$\begin{aligned}\vec{P}_{\Gamma 15}^{(2)} &= a^3 \left(Z_{53} + \frac{Z_{54}}{\Omega_1^2 - \Omega^2} \right) \vec{E}_{\Gamma 15}^{(1)} + a^3 \left(Z_{71} + \frac{Z_{72}}{\Omega_1^2 - \Omega^2} \right) \vec{E}_{\Gamma 15}^{(2)}, \\ a^3 \vec{E}_{\Gamma 15}^{(2)} &= Z_{61} \vec{P}_{\Gamma 15}^{(1)} + Z_{81} \vec{P}_{\Gamma 15}^{(2)},\end{aligned}$$

$$\vec{P}_{\Gamma 25} = a^3 Z_{91} \vec{E}_{\Gamma 25}, \quad \vec{E}_{\Gamma 25} = a^{-3} Z_{92} \vec{P}_{\Gamma 25}.$$

Коэффициенты Z_{ij} выражаются через независимые компоненты тензоров

$A_{\alpha\beta}^{\sigma}(0), B_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'}(0)$ следующим образом:

$$\begin{aligned}Z_{11} &= a_{\parallel} - 9c_1^0 - c_2^0 + 6c_3^0 + c_4^0, \quad Z_{12} = \Delta_{\parallel} \left(1 + 2 \frac{a_1 - 3b_1}{p} \right), \\ Z_{21} &= 5,155990, \quad Z_{31} = a_{\perp} - 4c_2^0 + c_4^0, \quad Z_{41} = 1,391017, \\ Z_{51} &= \frac{1}{3} \left(2a_{\perp} + a_{\parallel} - \Delta_{\parallel} \right) + c_1^0 + c_2^0 - 6c_3^0 - 3c_4^0 - \frac{\Delta_{\parallel}}{3} \left(\frac{4I_{ff}}{\omega_{f0}} - 2 \frac{b_1 - 3a_1}{p} \right), \\ Z_{52} &= \frac{\Delta_{\parallel}}{3} \left(1 + 2 \frac{b_1 - 3a_1}{p} \right), \\ Z_{53} &= \sqrt{2} \left[\frac{1}{3} \left(a_{\parallel} - a_{\perp} - \Delta_{\parallel} \right) + c_1^0 + c_2^0 - 2c_3^0 - \frac{\Delta_{\parallel}}{3} \left(\frac{4I_{ff}}{\omega_{f0}} - 2 \frac{b_1 - a_1}{p} \right) \right],\end{aligned}$$

$$Z_{54} = \frac{\Delta_{||}}{3} \left(1 + 2 \frac{b_1 - a_1}{p} \right), \quad Z_{61} = -1,254991\sqrt{2},$$

$$Z_{71} = \frac{1}{3} \left(a_{\perp} + 2a_{||} - 2\Delta_{||} \right) + 2c_1^0 - 2c_2^0 + 4c_3^0 + c_4^0 - \frac{2}{3} \Delta_{||} \left(\frac{4I_{ff}}{\omega f_0} - 2 \frac{a_1 + b_1}{p} \right),$$

$$Z_{72} = \frac{2}{3} \Delta_{||} \left(1 + 2 \frac{a_1 + b_1}{p} \right), \quad Z_{81} = 0,068013,$$

$$Z_{91} = a_{\perp} + 4c_2^0 + c_4^0, \quad Z_{92} = -2,577995.$$

П-4. Выражения для коэффициентов $Al(C_1^{(2)}, C_2^{(2)}), Bl(C_1^{(2)}, C_2^{(2)}),$

$$Dl(C_1^{(2)}, C_2^{(2)}), Kl(C_1^{(2)}, C_2^{(2)})$$

$$Al(C_1^{(2)}, C_2^{(2)}) = -\varepsilon_1^{(1)} - (1 - C_1^{(2)})W_{11}^{11} - \varepsilon_1^{(2)} - \\ - C_1^{(2)}W_{11}^{22} - \varepsilon_2^{(1)} - (1 - C_2^{(2)})W_{22}^{11} - \varepsilon_2^{(2)} - C_2^{(2)}W_{22}^{22};$$

$$Bl(C_1^{(2)}, C_2^{(2)}) = (\varepsilon_1^{(1)} + (1 - C_1^{(2)})W_{11}^{11})(\varepsilon_1^{(2)} + C_1^{(2)}W_{11}^{22} + \varepsilon_2^{(1)} + \\ 0 + (1 - C_2^{(2)})W_{22}^{11} + \varepsilon_2^{(2)} + C_2^{(2)}W_{22}^{22}) + (\varepsilon_1^{(2)} + C_1^{(2)}W_{11}^{22})(\varepsilon_2^{(1)} + \\ + (1 - C_2^{(2)})W_{22}^{11} + \varepsilon_2^{(2)} + C_2^{(2)}W_{22}^{22}) + (\varepsilon_2^{(1)} + (1 - C_2^{(2)})W_{22}^{11})(\varepsilon_2^{(2)} + \\ + C_2^{(2)}W_{22}^{22}) - W_{12}^{22}C_2^{(2)}W_{21}^{22}C_1^{(2)} - W_{22}^{21}(1 - C_2^{(2)})W_{22}^{12}C_2^{(2)} - \\ - W_{21}^{12}C_1^{(2)}W_{12}^{21}(1 - C_2^{(2)}) - W_{11}^{12}C_1^{(2)}W_{11}^{21}(1 - C_1^{(2)}) - \\ - W_{12}^{11}(1 - C_2^{(2)})W_{21}^{11}(1 - C_1^{(2)}) - W_{12}^{12}C_2^{(2)}W_{21}^{21}(1 - C_1^{(2)});$$

$$Dl(C_1^{(2)}, C_2^{(2)}) = -(\varepsilon_1^{(1)} + (1 - C_1^{(2)})W_{11}^{11})(\varepsilon_1^{(2)} + C_1^{(2)}W_{11}^{22})(\varepsilon_2^{(1)} + \\ + (1 - C_2^{(2)})W_{22}^{11}) + (\varepsilon_1^{(2)} + C_1^{(2)}W_{11}^{22})(\varepsilon_2^{(2)} + C_2^{(2)}W_{22}^{22}) + (\varepsilon_2^{(1)} + \\ + (1 - C_2^{(2)})W_{22}^{11})(\varepsilon_2^{(2)} + C_2^{(2)}W_{22}^{22}) - (\varepsilon_1^{(2)} + C_1^{(2)}W_{11}^{22})(\varepsilon_2^{(1)} + \\ + (1 - C_2^{(2)})W_{22}^{11})(\varepsilon_2^{(2)} + C_2^{(2)}W_{22}^{22}) - W_{22}^{21}(1 - C_2^{(2)})W_{21}^{12}C_1^{(2)}W_{12}^{22}C_2^{(2)} - \\ - W_{12}^{21}(1 - C_2^{(2)})W_{22}^{12}C_2^{(2)}W_{21}^{22}C_1^{(2)} + W_{12}^{22}C_2^{(2)}W_{21}^{22}C_1^{(2)}(\varepsilon_2^{(1)} + (1 - C_2^{(2)}) \times \\ \times W_{22}^{11} + \varepsilon_1^{(1)} + (1 - C_1^{(2)})W_{11}^{11}) + W_{22}^{21}(1 - C_2^{(2)})W_{22}^{12}C_2^{(2)}(\varepsilon_1^{(1)} + (1 - C_1^{(2)}) \times$$

$$\begin{aligned}
& \times W_{11}^{11} + \varepsilon_1^{(2)} + C_1^{(2)}W_{11}^{22}) + W_{21}^{12}C_1^{(2)}W_{12}^{21}(1 - C_2^{(2)})(\varepsilon_1^{(1)} + (1 - C_1^{(2)})W_{11}^{11} + \\
& + \varepsilon_2^{(2)} + C_2^{(2)}W_{22}^{22}) + W_{11}^{12}C_1^{(2)}W_{11}^{21}(1 - C_1^{(2)})(\varepsilon_2^{(1)} + (1 - C_2^{(2)})W_{22}^{11} + \\
& + \varepsilon_2^{(2)} + C_2^{(2)}W_{22}^{22}) - W_{11}^{12}C_1^{(2)}W_{21}^{21}(1 - C_1^{(2)})W_{12}^{22}C_2^{(2)} - W_{11}^{12}C_1^{(2)}W_{21}^{11}(1 - \\
& - C_1^{(2)})W_{12}^{21}(1 - C_2^{(2)}) - W_{12}^{11}(1 - C_2^{(2)})W_{11}^{21}(1 - C_1^{(2)})W_{21}^{12}C_1^{(2)} - \\
& - W_{22}^{12}C_2^{(2)}W_{21}^{21}(1 - C_1^{(2)})W_{12}^{11}(1 - C_2^{(2)}) + W_{12}^{11}(1 - C_2^{(2)})W_{21}^{11}(1 - C_1^{(2)}) \times \\
& \times (\varepsilon_1^{(2)} + C_1^{(2)}W_{11}^{22} + \varepsilon_2^{(2)} + C_2^{(2)}W_{22}^{22}) + W_{12}^{12}C_2^{(2)}W_{21}^{21}(1 - C_1^{(2)})(\varepsilon_1^{(2)} + \\
& + C_1^{(2)}W_{11}^{22} + \varepsilon_2^{(1)} + C_2^{(1)}W_{22}^{11}) - W_{12}^{12}C_2^{(2)}W_{21}^{22}C_1^{(2)}W_{11}^{21}(1 - C_1^{(2)}) - \\
& - W_{12}^{12}C_2^{(2)}W_{21}^{11}(1 - C_1^{(2)})W_{22}^{21}(1 - C_2^{(2)});
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K1(C_1^{(2)}, C_2^{(2)}) = & (\varepsilon_1^{(1)} + (1 - C_1^{(2)})W_{11}^{11})(\varepsilon_1^{(2)} + C_1^{(2)}W_{11}^{22})(\varepsilon_2^{(1)} + (1 - \\
& - C_2^{(2)})W_{22}^{11})(\varepsilon_2^{(2)} + C_2^{(2)}W_{22}^{22}) + (\varepsilon_1^{(1)} + (1 - C_1^{(2)})W_{11}^{11})(W_{21}^{12}C_1^{(2)} \times \\
& \times W_{22}^{21}(1 - C_2^{(2)})C_2^{(2)}W_{12}^{22} + W_{12}^{21}(1 - C_2^{(2)})W_{22}^{12}C_2^{(2)}W_{21}^{22}C_1^{(2)} - (\varepsilon_2^{(1)} + \\
& + C_2^{(1)}W_{22}^{11})W_{12}^{22}C_2^{(2)}W_{21}^{22}C_1^{(2)} - (\varepsilon_1^{(2)} + C_1^{(2)}W_{11}^{22})W_{22}^{21}(1 - C_2^{(2)})W_{22}^{12}C_2^{(2)} - \\
& - (\varepsilon_2^{(2)} + C_2^{(2)}W_{22}^{22})W_{21}^{12}C_1^{(2)}W_{12}^{21}C_2^{(1)}) - W_{11}^{12}C_1^{(2)}(W_{11}^{21}(1 - C_1^{(2)})(\varepsilon_2^{(1)} + \\
& + (1 - C_2^{(2)})W_{22}^{11})(\varepsilon_2^{(2)} + C_2^{(2)}W_{22}^{22}) + W_{21}^{11}(1 - C_1^{(2)})W_{22}^{21}(1 - C_2^{(2)})W_{21}^{22}C_2^{(2)} + \\
& + W_{12}^{21}(1 - C_1^{(2)})W_{22}^{12}C_2^{(2)}W_{21}^{21}(1 - C_1^{(2)}) - W_{21}^{21}(1 - C_1^{(2)})W_{12}^{22}C_2^{(2)}(\varepsilon_2^{(1)} + \\
& + (1 - C_2^{(2)})W_{22}^{11}) - W_{22}^{21}(1 - C_2^{(2)})W_{22}^{12}C_2^{(2)}W_{11}^{21}(1 - C_1^{(2)}) - W_{21}^{11}(1 - \\
& - C_1^{(2)})W_{12}^{21}(1 - C_2^{(2)})(\varepsilon_2^{(2)} + C_2^{(2)}W_{22}^{22})) - W_{12}^{11}(1 - C_2^{(2)})(-W_{11}^{21}(1 - C_1^{(2)}) \times \\
& \times W_{21}^{12}C_1^{(2)}(\varepsilon_2^{(2)} + C_2^{(2)}W_{22}^{22}) - W_{21}^{11}(1 - C_1^{(2)})W_{21}^{22}C_1^{(2)}W_{12}^{22}C_2^{(2)} - (\varepsilon_1^{(2)} + \\
& + C_1^{(2)}W_{11}^{22})W_{22}^{12}C_2^{(2)}W_{21}^{21}(1 - C_1^{(2)}) + W_{21}^{21}(1 - C_1^{(2)})W_{21}^{12}C_1^{(2)}W_{12}^{22}C_2^{(2)} + \\
& + W_{21}^{22}C_1^{(2)}W_{22}^{12}C_2^{(2)}W_{11}^{21}(1 - C_1^{(2)}) + W_{21}^{11}(1 - C_1^{(2)})(\varepsilon_1^{(2)} + C_1^{(2)}W_{11}^{22})(\varepsilon_2^{(2)} + \\
& + C_2^{(2)}W_{22}^{22})) + W_{12}^{12}C_2^{(2)}(-W_{11}^{21}(1 - C_1^{(2)})W_{21}^{12}C_1^{(2)}W_{22}^{21}(1 - C_2^{(2)}) - W_{21}^{11}(1 - \\
& - C_1^{(2)})W_{21}^{22}C_1^{(2)}W_{12}^{21}(1 - C_2^{(2)}) - W_{21}^{21}(1 - C_1^{(2)})(\varepsilon_1^{(2)} + C_1^{(2)}W_{11}^{22})(\varepsilon_2^{(1)} + \\
& + (1 - C_2^{(2)})W_{22}^{11}) + W_{21}^{21}(1 - C_1^{(2)})W_{21}^{12}C_1^{(2)}W_{12}^{21}(1 - C_2^{(2)}) + W_{21}^{22}C_1^{(2)}W_{11}^{21} \times \\
& \times (1 - C_1^{(2)})(\varepsilon_2^{(1)} + (1 - C_2^{(2)})W_{22}^{11}) + W_{21}^{11}(1 - C_1^{(2)})W_{22}^{21}(1 - C_2^{(2)}) \times \\
& \times (\varepsilon_1^{(2)} + C_1^{(2)}W_{11}^{22}));
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K1(C_1^{(2)}, C_2^{(2)}) = & (\varepsilon_1^{(1)} + (1 - C_1^{(2)})W_{11}^{11})(\varepsilon_1^{(2)} + C_1^{(2)}W_{11}^{22})(\varepsilon_2^{(1)} + (1 - C_2^{(2)})W_{22}^{11}) \times \\
& \times (\varepsilon_2^{(2)} + C_2^{(2)}W_{22}^{22}) + (\varepsilon_1^{(1)} + (1 - C_1^{(2)})W_{11}^{11})(W_{21}^{12}C_1^{(2)}W_{22}^{21}(1 - C_2^{(2)})C_2^{(2)}W_{12}^{22} + \\
& + W_{12}^{21}(1 - C_2^{(2)})W_{22}^{12}C_2^{(2)}W_{21}^{22}C_1^{(2)} - (\varepsilon_2^{(1)} + C_2^{(1)}W_{22}^{11})W_{12}^{22}C_2^{(2)}W_{21}^{22}C_1^{(2)} - (\varepsilon_1^{(2)} + \\
& C_1^{(2)}W_{11}^{22})W_{22}^{21}(1 - C_2^{(2)})W_{22}^{12}C_2^{(2)} - (\varepsilon_2^{(2)} + C_2^{(2)}W_{22}^{22})W_{21}^{12}C_1^{(2)}W_{12}^{21}C_2^{(1)}) - \\
& - W_{11}^{12}C_1^{(2)}(W_{11}^{21}(1 - C_1^{(2)})(\varepsilon_2^{(1)} + (1 - C_2^{(2)})W_{22}^{11})(\varepsilon_2^{(2)} + C_2^{(2)}W_{22}^{22}) + \\
& + W_{21}^{11}(1 - C_1^{(2)})W_{22}^{21}(1 - C_2^{(2)})W_{21}^{22}C_2^{(2)} + W_{12}^{21}(1 - C_1^{(2)})W_{22}^{12}C_2^{(2)}W_{21}^{21}(1 - C_1^{(2)}) - \\
& - W_{21}^{21}(1 - C_1^{(2)})W_{12}^{22}C_2^{(2)}(\varepsilon_2^{(1)} + (1 - C_2^{(2)})W_{22}^{11}) - W_{22}^{21}(1 - C_2^{(2)})W_{22}^{12}C_2^{(2)} \\
& W_{11}^{21}(1 - C_1^{(2)}) - W_{21}^{11}(1 - C_1^{(2)})W_{12}^{21}(1 - C_2^{(2)})(\varepsilon_2^{(2)} + C_2^{(2)}W_{22}^{22})) - W_{12}^{11}(1 - C_2^{(2)}) \\
& (-W_{11}^{21}(1 - C_1^{(2)})W_{21}^{12}C_1^{(2)}(\varepsilon_2^{(2)} + C_2^{(2)}W_{22}^{22}) - W_{21}^{11}(1 - C_1^{(2)})W_{21}^{22}C_1^{(2)}W_{12}^{22}C_2^{(2)} - \\
& - (\varepsilon_1^{(2)} + C_1^{(2)}W_{11}^{22})W_{22}^{12}C_2^{(2)}W_{21}^{21}(1 - C_1^{(2)}) + W_{21}^{21}(1 - C_1^{(2)})W_{21}^{12}C_1^{(2)}W_{12}^{22}C_2^{(2)} + \\
& + W_{21}^{22}C_1^{(2)}W_{22}^{12}C_2^{(2)}W_{11}^{21}(1 - C_1^{(2)}) + W_{21}^{11}(1 - C_1^{(2)})(\varepsilon_1^{(2)} + C_1^{(2)}W_{11}^{22})(\varepsilon_2^{(2)} + C_2^{(2)}W_{22}^{22})) + \\
& + W_{12}^{12}C_2^{(2)}(-W_{11}^{21}(1 - C_1^{(2)})W_{21}^{12}C_1^{(2)}W_{22}^{21}(1 - C_2^{(2)}) - W_{21}^{11}(1 - C_1^{(2)})W_{21}^{22}C_1^{(2)}W_{12}^{21} \\
& (1 - C_2^{(2)}) - W_{21}^{21}(1 - C_1^{(2)})(\varepsilon_1^{(2)} + C_1^{(2)}W_{11}^{22})(\varepsilon_2^{(1)} + (1 - C_2^{(2)})W_{22}^{11}) + W_{21}^{21}(1 - C_1^{(2)}) \\
& W_{21}^{12}C_1^{(2)}W_{12}^{21}(1 - C_2^{(2)}) + W_{21}^{22}C_1^{(2)}W_{11}^{21}(1 - C_1^{(2)})(\varepsilon_2^{(1)} + (1 - C_2^{(2)})W_{22}^{11}) + W_{21}^{11}(1 - C_1^{(2)}) \\
& W_{22}^{21}(1 - C_2^{(2)})(\varepsilon_1^{(2)} + C_1^{(2)}W_{11}^{22}));
\end{aligned}$$

II-5. Волновые функции и энергия молекул в деформированном кристалле

Из [280, 289] следует, что оператор кулоновского взаимодействия молекулы $\vec{n}\alpha$ с молекулой $\vec{m}\beta$ в однородно деформированном кристалле имеет следующий вид:

$$V_{n\alpha m\beta}(\vec{\varepsilon}) = \frac{(\vec{P}_{\vec{n}\alpha} \vec{P}_{\vec{m}\beta}) |\vec{r}_{\vec{n}\alpha \vec{m}\beta}(\vec{\varepsilon})|^2 - 3(\vec{P}_{\vec{n}\alpha} \vec{r}_{\vec{n}\alpha \vec{m}\beta}(\vec{\varepsilon}))(\vec{P}_{\vec{m}\beta} \vec{r}_{\vec{n}\alpha \vec{m}\beta}(\vec{\varepsilon}))}{|\vec{r}_{\vec{n}\alpha \vec{m}\beta}(\vec{\varepsilon})|^5}, \quad (\text{II-5.1})$$

Здесь $\vec{r}_{\vec{n}\alpha \vec{m}\beta}(\vec{\varepsilon}) = \vec{r}_{\vec{n}\alpha \vec{m}\beta}^{(0)} + \vec{\varepsilon} \vec{r}_{\vec{n}\alpha \vec{m}\beta}^{(1)}$.

В (П-5.1) $\vec{P}_{\vec{n}\alpha}$ - оператор дипольного момента молекулы $\vec{n}\alpha$, $\vec{r}_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{(0)}$ - радиус-вектор, соединяющий узлы решетки $\vec{n}\alpha$ и $\vec{m}\beta$ свободного кристалла. В линейном по $\hat{\varepsilon}$ приближении

$$V_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}(\hat{\varepsilon}) = V_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}(0) + P_{\vec{n}\alpha}^i P_{\vec{m}\beta}^l \left[-3 \frac{\delta_{il} r_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{(0)t} + \delta_{it} r_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{(0)l} + \delta_{lt} r_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{(0)i}}{|\vec{r}_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{(0)}|^5} + \right. \\ \left. + 15 \frac{r_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{(0)i} r_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{(0)l} r_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{(0)t}}{|\vec{r}_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{(0)}|^7} \right] r_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{(0)p} \varepsilon_{tp} \equiv V_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{(0)} + V_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{(1)}(\hat{\varepsilon}). \quad (\text{П-5.2})$$

Равенство (П-5.2) может быть использовано для расчета молекулярных волновых функций и соответствующих энергий в линейном по $\hat{\varepsilon}$ приближении с помощью теории возмущений. Для этого волновые функции $\varphi_{n\alpha}^f(\hat{\varepsilon})$ представим в виде разложения по молекулярным волновым функциям $\varphi_{n\alpha}^f$, соответствующих свободному кристаллу:

$$\varphi_{n\alpha}^f(\hat{\varepsilon}) = \sum_g C_{fg}(\hat{\varepsilon}) \varphi_{n\alpha}^g. \quad (\text{П-5.3})$$

После подстановки формул (П-5.2) и (П-5.3) в равенство (5.2.2) и выделения линейных по $\hat{\varepsilon}$ слагаемых получим для коэффициентов $C_{fg}^{(1)}(\hat{\varepsilon})$, представляющих первый порядок теории возмущений, следующее выражение:

$$C_{f(\alpha)g(\alpha)}^{(1)}(\hat{\varepsilon}) = \frac{1}{E_{f(\alpha)}^{(0)} - E_{g(\alpha)}^{(0)}} \sum_{m\beta} \left[\left\langle \varphi_{n\alpha}^{g(\alpha)} \varphi_{m\beta}^{(0)} \left| V_{n\alpha m\beta}^{(1)} \right| \varphi_{n\alpha}^{f(\alpha)} \varphi_{m\beta}^{(0)} \right\rangle + \right. \\ \left. + 2 \sum_{h(\beta)} C_{0h(\beta)}^{(1)} \left\langle \varphi_{n\alpha}^{g(\alpha)} \varphi_{m\beta}^{(0)} \left| V_{n\alpha m\beta}^{(0)} \right| \varphi_{n\alpha}^{f(\alpha)} \varphi_{m\beta}^{h(\beta)} \right\rangle \right], \quad (\text{П-5.4})$$

$$C_{0h(\alpha)}^{(1)} = \sum_{g(\alpha)} [\hat{A}^{-1}]_{h(\alpha)g(\alpha)} B_{g(\alpha)}(\hat{\varepsilon}), \quad (\text{П-5.5})$$

$$[\hat{A}]_{h(\alpha)g(\alpha)} = (E_0^{(0)} - E_{h(\alpha)}^{(0)})\delta_{h(\alpha)g(\alpha)} - 2 \sum_{m\beta} \langle \varphi_{n(\alpha)}^{g(\alpha)} \varphi_{m\beta}^{(0)} | V_{n\alpha m\beta}^{(0)} | \varphi_{n\alpha}^{(0)} \varphi_{m\beta}^{h(\beta)} \rangle,$$

$$B_{g(\alpha)}(\hat{\varepsilon}) = \sum_{m\beta} \langle \varphi_{n\alpha}^{g(\alpha)} \varphi_{m\beta}^{(0)} | V_{n\alpha m\beta}^{(10)}(\hat{\varepsilon}) | \varphi_{n\alpha}^{(0)} \varphi_{m\beta}^{(0)} \rangle.$$

С помощью (П-5.4) легко находится молекулярная энергия первого порядка по $\hat{\varepsilon}$:

$$E_{f(\alpha)}^{(1)} = \sum_{m\beta} \left[\langle \varphi_{n\alpha}^{f(\alpha)} \varphi_{m\beta}^{(0)} | V_{n\alpha m\beta}^{(1)} | \varphi_{n\alpha}^{f(\alpha)} \varphi_{m\beta}^{(0)} \rangle + \right. \\ \left. + 2 \sum_{h(\beta)g(\beta)} [\hat{A}^{-1}]_{g(\beta)h(\beta)} B_{h(\beta)}(\hat{\varepsilon}) \langle \varphi_{n\alpha}^{f(\alpha)} \varphi_{m\beta}^{(0)} | V_{n\alpha m\beta}^{(0)} | \varphi_{n\alpha}^{f(\alpha)} \varphi_{m\beta}^{g(\beta)} \rangle \right]. \quad (\text{П-5.6})$$

П-6. Спектральная плотность интенсивности излучения, генерируемого в квазидвумерном слое алмазоподобного кристалла потокм быстрых электронов

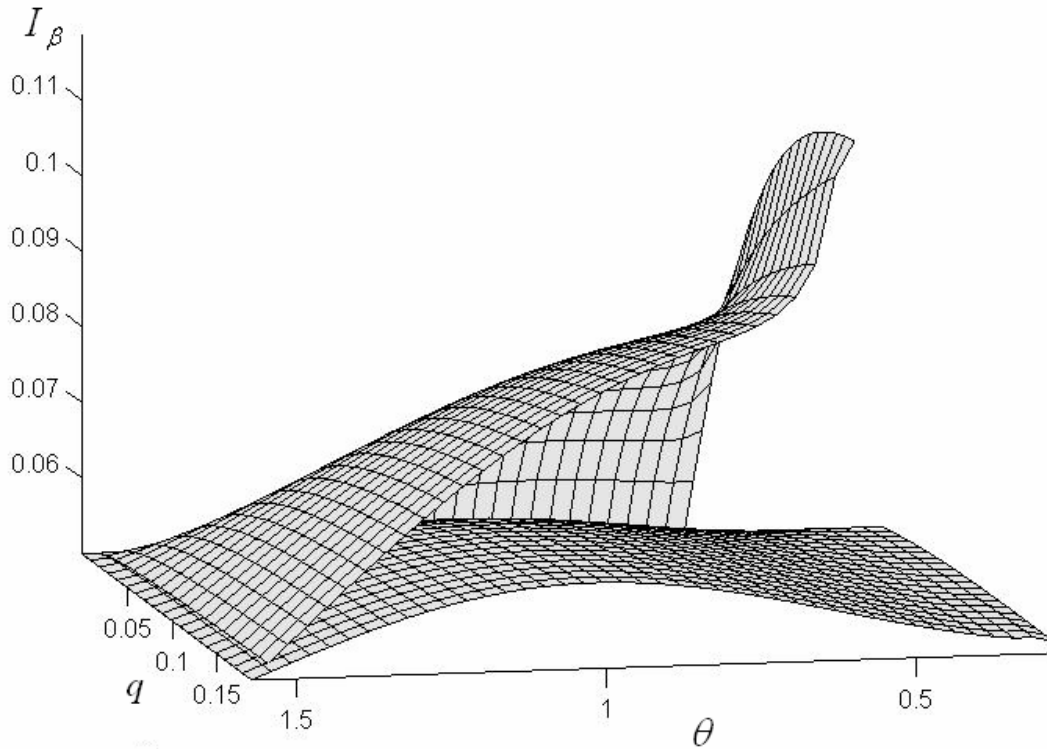


Рис. П-6.1. Спектральная плотность $I_{\beta}(q, \{\theta, \beta, d\})$ излучения в ед. измерения

$(4\pi)^2 e^2 c / a^3$ (q - в ед. $10a^{-1}$, θ - в радианах), генерируемого в квазидвумерном слое Si: первый лист (снизу) – $\beta = 0,3$, второй – $\beta = 0,7$, $d = 5$ (в ед. постоянной решетки a)

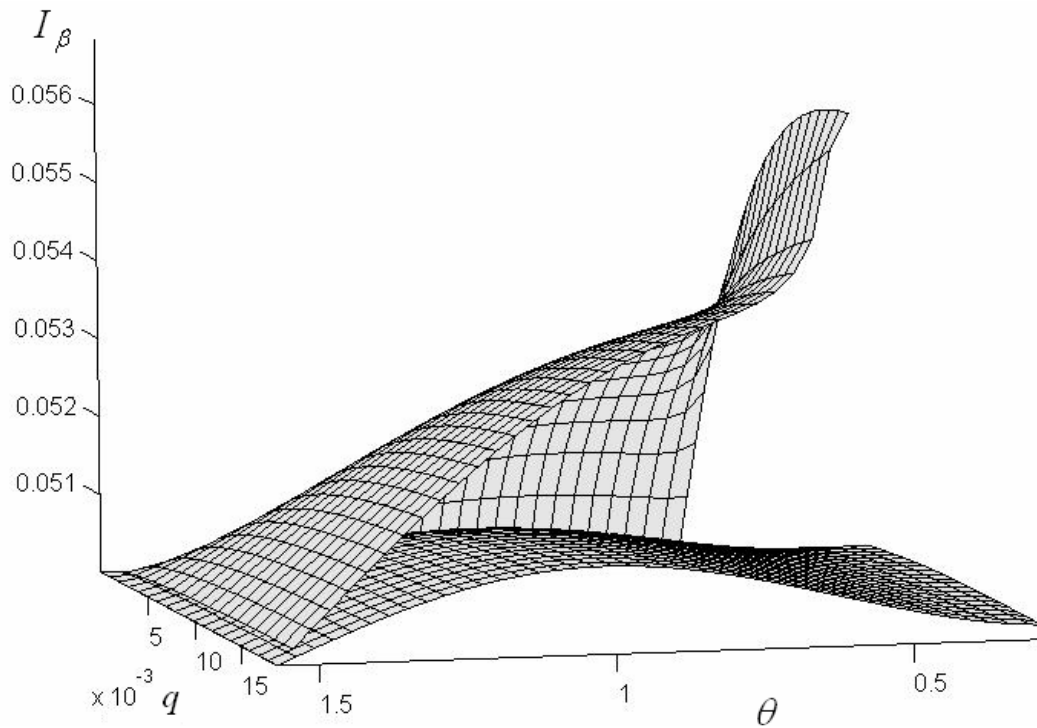


Рис. П-6.2. Спектральная плотность $I_{\beta}(q, \{\theta, \beta, d\})$ излучения в ед. измерения

$(4\pi)^2 e^2 c / a^3$ (q - в ед. a^{-1} , θ - в радианах), генерируемого в квазидвумерном слое Si: первый лист (снизу) – $\beta = 0,3$, второй – $\beta = 0,7$, $d = 50$ (в ед. постоянной решетки a)

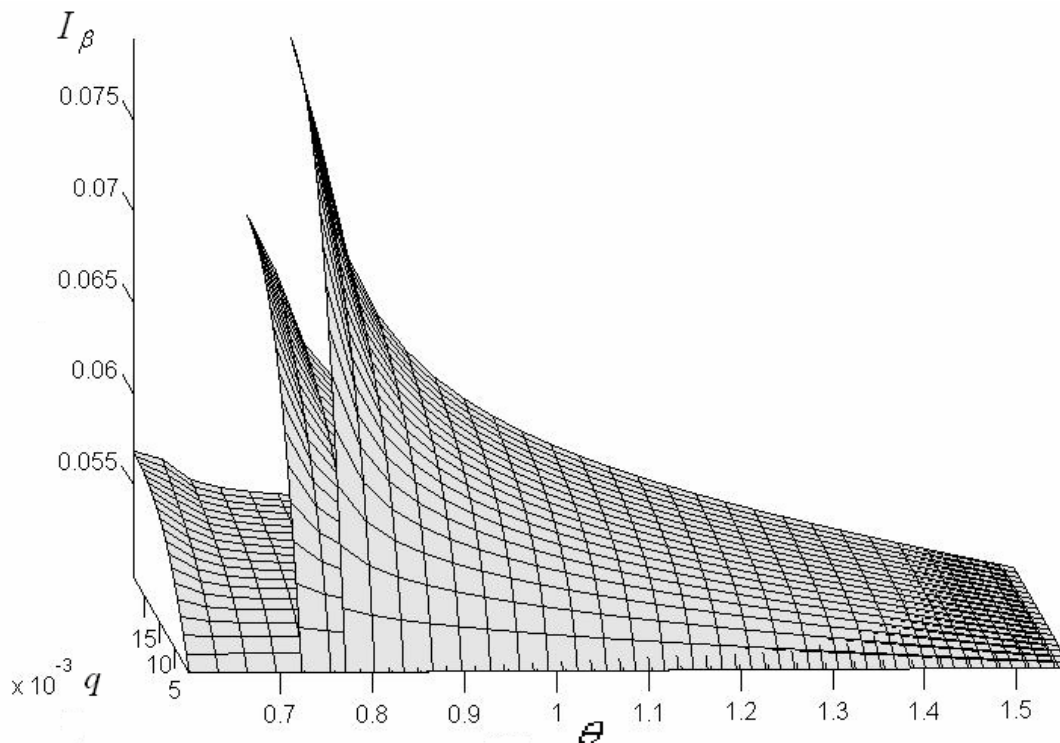


Рис. П-6.3.. Спектральная плотность $I_{\beta}(q, \{\theta, \beta, d\})$ излучения в ед. измерения $(4\pi)^2 e^2 c / a^3$

(q - в ед. a^{-1} , θ - в радианах), генерируемого в квазидвумерном слое Si: первый лист (снизу) – $\beta = 0,7$, второй – $\beta = 0,9$ третий - $\beta = 0,99$ $d = 50$ (в ед. постоянной решетки a)

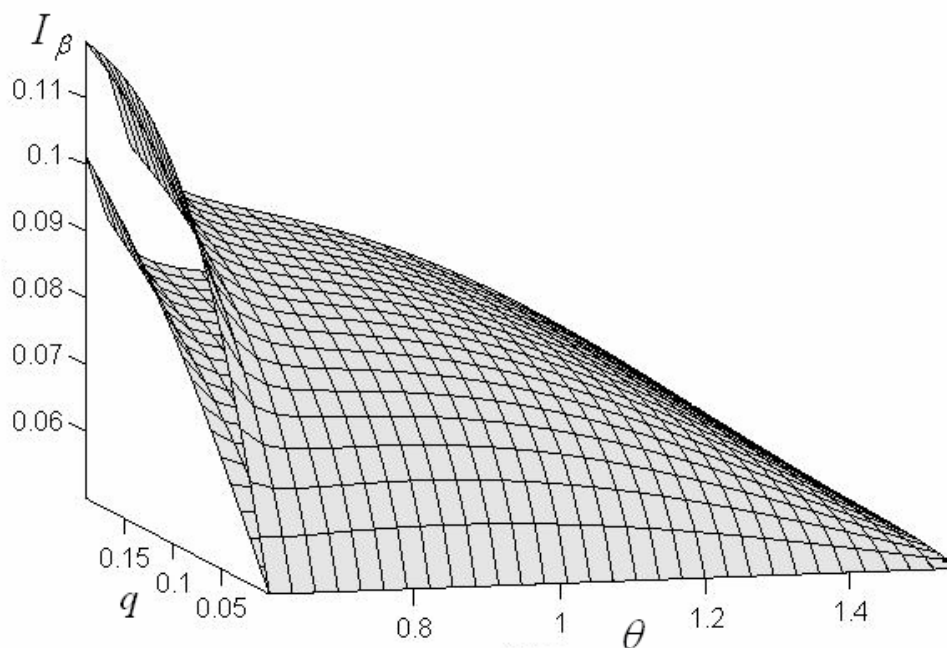


Рис. П-6.4.. Спектральная плотность $I_\beta(q, \{\theta, \beta, d\})$ излучения в ед. измерения $(4\pi)^2 e^2 c / a^3$ (q - в ед. $10a^{-1}$, θ - в радианах), генерируемого в квазидвумерном слое: первый лист (снизу) – алмаз, второй – Si, $\beta = 0,7$, $d = 50$ (в ед. постоянной решетки a)

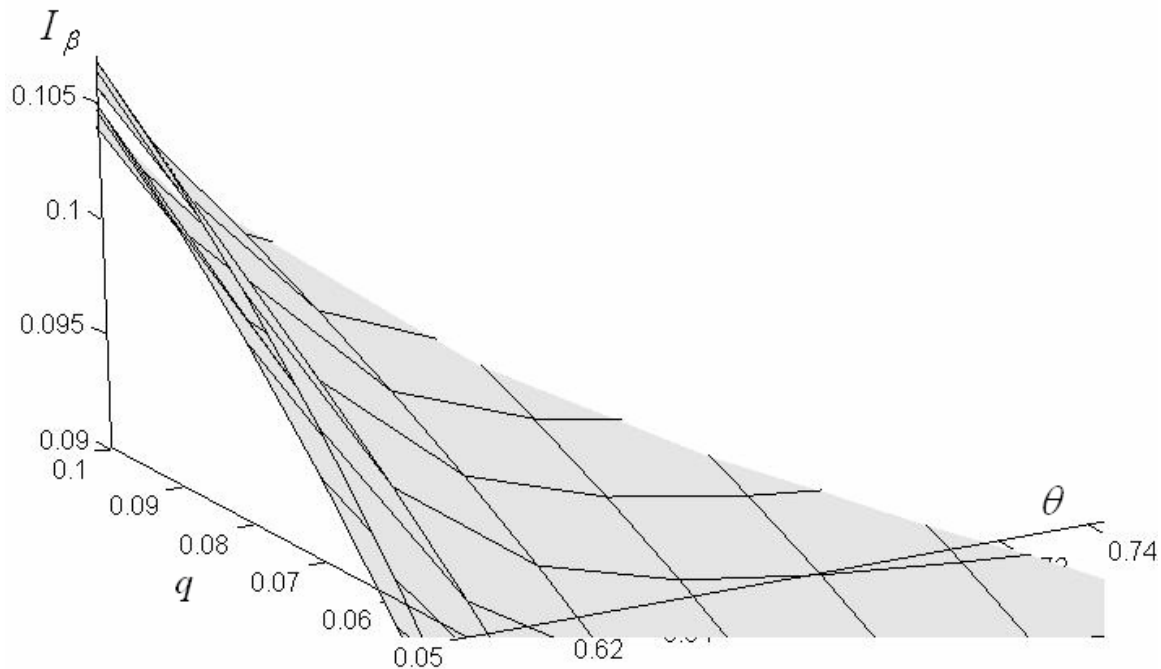


Рис. П-6.5. Спектральная плотность $I_\beta(q, \{\theta, \beta, d\})$ излучения в ед. измерения $(4\pi)^2 e^2 c / a^3$ (q - в ед. $10a^{-1}$, θ - в радианах), генерируемого в квазидвумерном слое: первый лист (снизу) – GaAs, второй – Si, $\beta = 0,7$, $d = 50$ (в ед. постоянной решетки a)

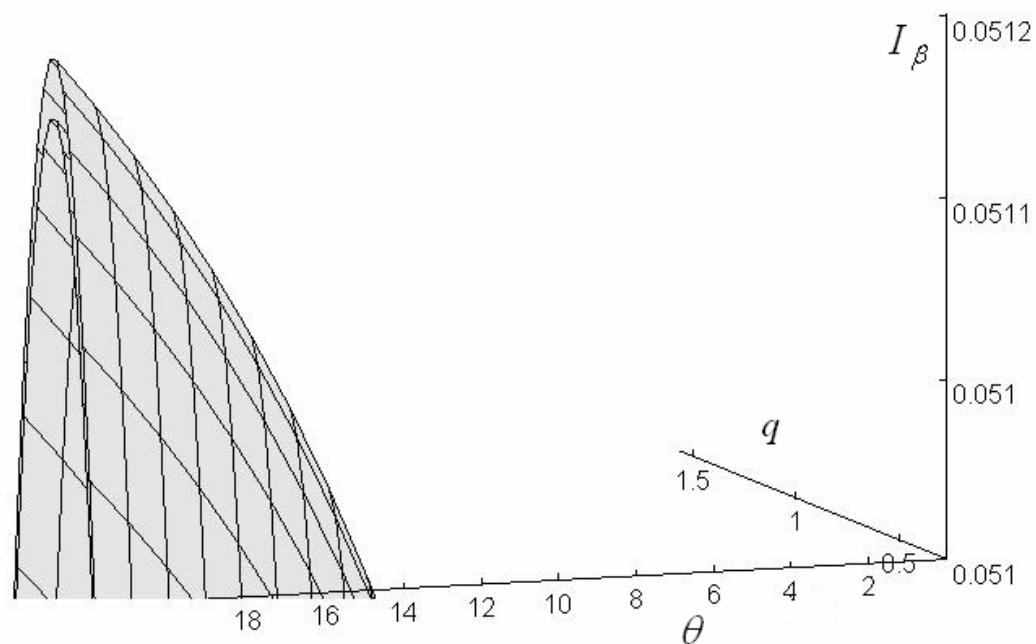


Рис. П-6.6. Спектральная плотность $I_{\beta}(q, \{\theta, \beta, d\})$ излучения в ед. измерения

$(4\pi)^2 e^2 c / a^3$ (q - в ед. $10^2 a^{-1}$, θ - в радианах), генерируемого в квазидвумерном слое: первый лист (снизу) – GaAs, второй – Si, $\beta = 0,3$, $d = 50$ (в ед. постоянной решетки a).

Расчет спектральной плотности «высвеченных» поляритонов, генерируемых в тонком слое (толщины d) алмазоподобного кристалла (алмаз, кремний, GaAs) потоком быстрых электронов (скорость которых равна $v = \beta c$, где c – скорость света), выполнен по методике, развитой в пп. 4.2.6 настоящей монографии.

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Румянцев Владимир Васильевич

Взаимодействие электромагнитного излучения и легких частиц с
несовершенными кристаллическими средами
(монография)

Редактор – В.Л.Белявский
Технический редактор – к.ф.-м. н. Э.Я.Штаерман

Издательство «Норд – Пресс»
Св. о госрегистрации ДК №839
Украина, 83112, Донецк, пр. Жуковского, 2
Телефон (062) 305 34 92

Рукопись поступила Формат 60x84 1/16
Усл. печ. л. Печать лазерная. Заказ № Тираж 300 экз.

Отпечатано в типографии ООО «Норд Компьютер» на цифровом лазерном издательском
комплексе Rank Xerox DocuTech 135.
Адрес: Донецк, б. Пушкина, 23. Телефон (062) 337 43 06

Румянцев В.В.

P86 Взаимодействие электромагнитного излучения и легких частиц с
несовершенными кристаллическими средами /
Донецкий национальный университет, Донецкий физико-технический
институт им. А.А.Галкина НАН Украины. – Донецк: Норд-Пресс, 2006. – 347с.

ISBN

В монографии изложены оригинальные результаты микроскопической теории пространственной дисперсии света в молекулярных кристаллах и алмазоподобных структурах в области частот экситонных переходов. Использование квазимолекулярной модели позволило применить для описания электронных возбуждений в алмазоподобном полупроводнике методику, разработанную для молекулярных кристаллов. Выполнено численное моделирование экситонных спектров и получены законы дисперсии экситонных поляритонов в несовершенных молекулярных кристаллах. Исследована генерация экситонных поляритонов полем движущейся в кристаллических системах бета-частицей. Представлены результаты изучения рассеяния электромагнитного излучения тонким кристаллическим слоем, в частности, приповерхностным слоем соединений типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Проведено численное моделирование параметров обогащения изотопной водородной смеси по одному из изотопов, которое позволяет определить оптимальный режим сепарации H-D-T смеси через каскад тонких металлических мембран.

Для специалистов в области физики твердого тела.
Ил.28. Табл.10. Библиогр.: С.290-321 (340 назв.)

УДК 539.2+535+533.15+621.039
PACS 71.10.+x; 78.66.-w; 82.65.Fr
ББК В374+К202