Краткие сообщения по физике № 7 июль 1972

УЧЕТ ПРОЦЕССОВ "ПЕРЕБРОСА" В ТЕОРИИ ПОЛЯРИТОНОВ

А. Г. Молчанов

Теория нормальных электромагнитных волн в экситонной области спектра - поляритонов обычно строится без учета неоднородности кристаллической решетки /I,2/. В частности, это приводит к тому, что при расчете спектра поляритонов, которые можно рассматривать как систему взаимодействующих поперечных фотонов и кулоновских экситонов, в элементарном акте взаимодействия предполагается выполнение закона сохранения импульса

$$\vec{q} = \vec{k}, \tag{I}$$

где $\vec{q}$ и $\vec{k}$ - соответственно волновые вектора фотона и кулоновского экситона. В то же время, хорошо известно, что в кристаллах в процессах взаимодействия квазичастиц сохраняется не импульс, а квазиимпульс, т.е. вместо (I) следует писать равенство

$$\vec{q} = \vec{k} + \vec{g}, \tag{2}$$

где $\vec{g}$ - целочисленный вектор обратной решетки.

Процессы, в которых учитываются целочисленные вектора обратной решетки, называются процессами "переброса" и фактически соответствуют учету дискретного характера кристаллической решетки.

В данной работе рассматривается влияние процессов "переброса" на спектр поляритонов в молекулярных кристаллах. В отличие от обычного метода нахождения спектра поляритонов, основанного на каноническом преобразовании гамильтониана /I/, здесь будет применен метод квантовых уравнений для функций Грина. Получаемая цепочка уравнений оказывается замкнутой, что позволяет найти точную функцию Грина фотонов в кристаллической среде, полюса которой определяют спектр поляритонов.

Исходный гамильтониан, описывающий полное запаздывающее взаимодействие между молекулами в идеальном кристалле, может быть представлен в следующем виде /I/:

$$H = H_1 + H_2 + H_{12}, \tag{3}$$

где

$$H_1 = \sum_{\vec{k},\mu} E_{\vec{k},\mu} B^{+}_{\vec{k},\mu} B_{\vec{k},\mu} \tag{4}$$

– гамильтониан кулоновских экситонов, μ – номер экситонной зоны в порядке возрастания энергии,

$$H_2 = \sum_{\vec{q},j} E_o(\vec{q}) a^{+}_{\vec{q},j} a_{\vec{q},j} \tag{5}$$

– гамильтониан поперечных фотонов, $E_o(\vec{q}) = \hbar c|\vec{q}|$ – энергия фотона, а индекс $j = 1,2$ характеризует его поляризацию. При учете целочисленных векторов обратной решетки гамильтониан взаимодействия поперечных фотонов с кулоновскими экситонами имеет следующий вид:

$$H_{12} = H'_{12} + H''_{12}, \tag{6}$$

где

$$H'_{12} = \sum_{\vec{g},j,\mu} T_{j\mu}(\vec{k} + \vec{g})(a_{\vec{k}+\vec{g},j} + a^{+}_{-\vec{k}-\vec{g},j})(B^{+}_{\vec{k},\mu} - B_{-\vec{k},\mu}), \tag{7}$$

$$H''_{12} = \frac{\hbar\omega_o^2}{c} \sum_{\vec{g},j} \sum_{\vec{g}',j'} F_{\vec{g}j,\vec{g}'j'} \cdot (2a^{+}_{\vec{k}+\vec{g},j} a_{\vec{k}+\vec{g}',j'} +$$

$$+ a_{-\vec{k}-\vec{g},j} a_{\vec{k}+\vec{g}',j'} + a^{+}_{\vec{k}+\vec{g},j} a^{+}_{-\vec{k}-\vec{g}',j'}), \tag{8}$$

$$T_{j\mu}(\vec{k} + \vec{g}) = -i\left(\frac{2\pi N}{\hbar c V|\vec{k} + \vec{g}|}\right)^{1/2} (\vec{e}_{\vec{k}+\vec{g},j} \overset{*}{\vec{P}}_{\vec{k}+\vec{g},\mu}) E_{\vec{k},\mu};$$

$$F_{\vec{g}j,\vec{g}'j'} = \sum_s \frac{\sigma_s}{n_o} (\overset{*}{\vec{e}}_{\vec{k}+\vec{g},j} \vec{e}_{\vec{k}+\vec{g}',j'}) \exp\left[-i(\vec{g} - \vec{g}')\vec{r}_s\right] \times$$

$$\times (|\vec{k} + \vec{g}||\vec{k} + \vec{g}'|)^{-1/2},$$

$\omega_0^2 = 4\pi e^2 N n_0/V$; $n_0 = \sum_s \sigma_s$ – полное число оптических электронов в элементарной ячейке кристалла, σ_s – число оптических электронов в молекуле с координатой $\vec{r}_s$; $\vec{e}_{\vec{q},j}$ – единичный вектор поляризации фотона; $\vec{P}_{\vec{k}+\vec{g},\mu} = \sum_s \vec{P}^s_{\vec{k},\mu} \exp(-i\vec{g}\vec{r}_s)$ – полная амплитуда дипольного момента элементарной ячейки, связанная с экситоном μ-ой зоны, $\vec{P}^s_{\vec{k},\mu}$ – парциальный вклад в амплитуду, даваемый молекулами s-го сорта; N – полное число элементарных ячеек, а V – объем кристалла.

Исходя из гамильтониана (3) найдем уравнения для следующих запаздывающих функций Грина:

$$\left.\begin{aligned}
D^{\vec{g}\vec{g}'}_{jj'}(\vec{k}, t - t') &= \langle\langle \alpha_{\vec{k}+\vec{g},j}(t);\ \alpha^+_{\vec{k}+\vec{g}',j'}(t')\rangle\rangle,\\
\tilde{D}^{\vec{g}\vec{g}'}_{jj'}(\vec{k}, t - t') &= \langle\langle \tilde{\alpha}_{\vec{k}+\vec{g},j}(t);\ \alpha^+_{\vec{k}+\vec{g}',j'}(t')\rangle\rangle,\\
G_{\vec{k},\mu}(\vec{g}'j';\ t - t') &= \langle\langle \beta_{\vec{k},\mu}(t);\ \alpha^+_{\vec{k}+\vec{g},j'}(t')\rangle\rangle,\\
\tilde{G}_{\vec{k},\mu}(\vec{g}'j';\ t - t') &= \langle\langle \tilde{\beta}_{\vec{k},\mu}(t);\ \alpha^+_{\vec{k}+\vec{g}',j'}(t')\rangle\rangle,
\end{aligned}\right\} \tag{9}$$

где

$$\left.\begin{aligned}
\alpha_{\vec{q},j} &= a_{\vec{q},j} + a^+_{-\vec{q},j}, & \tilde{\alpha}_{\vec{q},j} &= a_{\vec{q},j} - a^+_{-\vec{q},j},\\
\beta_{\vec{k},\mu} &= B_{\vec{k},\mu} + B^+_{-\vec{k},\mu}, & \tilde{\beta}_{\vec{k},\mu} &= B_{k,\mu} - B^+_{-\vec{k},\mu},
\end{aligned}\right| \tag{10}$$

$$\begin{gathered}
\langle\langle a(t);\ b(t')\rangle\rangle \equiv -i\theta(t - t')\langle[a(t),\ b(t\ )]\rangle,\\
\theta(t - t') = \begin{cases}1, & t>t',\\ 0, & t<t',\end{cases}
\end{gathered} \tag{11}$$

и усреднение производится по ансамблю Гиббса.

Используя гайзенберговские уравнения движения для операторов и определения (9) – (10), для фурье-компонент рассматриваемых функций Грина получаем следующую замкнутую систему уравнений

$$E D^{\vec{g}\vec{g}'}_{jj'}(\vec{k}, E) = E_0(\vec{k} + \vec{g})\tilde{D}^{\vec{g}\vec{g}'}_{jj'}(\vec{k}, E), \tag{12}$$

$$E\tilde{D}^{\vec{g}\vec{g}'}_{jj'} = \frac{\hbar}{\pi}\,\delta_{\vec{g},\vec{g}'}\delta_{j,j'} + E_o(\vec{k}+\vec{g})D^{\vec{g}\vec{g}'}_{jj'}(\vec{k},E) +$$

$$+\,2\sum_{\mu}\overset{*}{T}_{j\mu}(\vec{k}+\vec{g})\tilde{G}_{\vec{k},\mu}(\vec{g}'j';E) +$$

$$+\,\frac{\hbar\omega_o^2}{c}\sum_{\vec{g}''j''}F_{\vec{g}j,\vec{g}''j''}D^{\vec{g}''\vec{g}'}_{j''j'}(\vec{k},E), \tag{13}$$

$$EG_{\vec{k},\mu}(\vec{g}'j',E) = E_{\vec{k},\mu}\tilde{G}_{\vec{k},\mu}(\vec{g}'j';E) + 2\sum_{\vec{g}''j''}T_{j''\mu}(\vec{k}+\vec{g})D^{\vec{g}''\vec{g}'}_{j''j'}(\vec{k},E), \tag{14}$$

$$E\tilde{G}_{\vec{k},\mu}(\vec{g}'j',E) = E_{\vec{k},\mu}G_{\vec{k},\mu}(\vec{g}'j';E), \tag{15}$$

которая является точным следствием гамильтониана (3).

Последовательно исключая функции $G_{\vec{k},\mu}(\vec{g}'j';E)$, $\tilde{D}^{\vec{g}\vec{g}'}_{jj'}(\vec{k},E)$ и $\tilde{G}_{\vec{k},\mu}(\vec{g}'j';E)$ из системы уравнений (12) – (15), получаем следующее уравнение для функции Грина фотонов:

$$\left[E^2 - E_o^2(\vec{k}+\vec{g})\right]D^{\vec{g}\vec{g}'}_{jj'}(\vec{k},E) -$$

$$-\sum_{\vec{g}''j''}\left[\sum_{\mu}\frac{4E_o(\vec{k}+\vec{g})E_{\vec{k},\mu}\overset{*}{T}_{j\mu}(\vec{k}+\vec{g})T_{j''\mu}(\vec{k}+\vec{g}'')}{E^2 - E^2_{\vec{k},\mu}} +\right.$$

$$\left.+\,\frac{\hbar\omega_o^2}{c}E_o(\vec{k}+\vec{g})F_{\vec{g}j,\vec{g}''j''}\right]D^{\vec{g}''\vec{g}'}_{j''j'}(\vec{k},E) =$$

$$= \frac{\hbar}{\pi}E_o(\vec{k}+\vec{g})\delta_{\vec{g},\vec{g}'}\delta_{j,j'}. \tag{16}$$

Используя правило сумм для кулоновских экситонов /1/, которое с учетом целочисленных векторов обратной решетки можно представить равенством

$$\sum_{\mu}\frac{4}{E_{\vec{k},\mu}}\overset{*}{T}_{j\mu}(\vec{k}+\vec{g})T_{j'\mu}(\vec{k}+\vec{g}') = \frac{\hbar\omega_o^2}{c}F_{\vec{g}j,\vec{g}'j'}, \tag{17}$$

уравнение (I6) преобразуется к следующему виду:

$$\left[E^2 - E_o^2(\vec{k} + \vec{g})\right] D_{jj'}^{\vec{g}\vec{g}'}(\vec{k},E) -$$

$$- \sum_{\vec{g}'',j''} \sum_{\mu} \frac{4E_o(\vec{k} + \vec{g})E^2}{E_{\vec{k},\mu}} \cdot \frac{\overset{*}{T}_{j\mu}(\vec{k} + \vec{g})T_{j''\mu}(\vec{k} + \vec{g}'')}{E^2 - E^2_{\vec{k}\mu}} \times$$

$$\times D_{j''j'}^{\vec{g}''\vec{g}'}(\vec{k},E) = \frac{\hbar}{\pi} E_o(\vec{k} + \vec{g})\delta_{\vec{g},\vec{g}'}\delta_{j,j'}. \qquad (I8)$$

Уравнение (I8) представляет собой дискретный аналог интегрального уравнения Фредгольма второго рода с вырожденным ядром и поэтому может быть решено в общем виде при конечном числе учитываемых экситонных зон. Более простое решение получается в частном случае кристаллов с одной молекулой в элементарной ячейке, которым мы здесь ограничимся. В этом случае вектор удельного дипольного момента $\vec{P}_{\vec{k}+\vec{g},\mu}$ не зависит от вектора обратной решетки и является вещественным, поэтому уравнение (I8) можно преобразовать к следующему виду:

$$\left[E^2 - E_o^2(\vec{k} + \vec{g})\right] D_{jj'}^{\vec{g}\vec{g}'}(\vec{k},E) - E^2|\vec{k} + \vec{g}|^{1/2} e^{\alpha}_{\vec{k}+\vec{g},j} \times$$

$$\times K_{\alpha\beta} \sum_{\vec{g}'' j''} |\vec{k} + \vec{g}''|^{-1/2} e^{\beta}_{\vec{k}+\vec{g}'',j''} D_{j''j'}^{\vec{g}''\vec{g}'}(\vec{k},E) =$$

$$= \frac{\hbar}{\pi} E_o(\vec{k} + \vec{g})\delta_{\vec{g},\vec{g}'}\delta_{j,j''}, \qquad (I9)$$

где

$$K_{\alpha\beta} = \sum_{\mu} \frac{(\hbar\omega_o)^2 f_{\vec{k},\mu}}{E^2 - E^2_{\vec{k},\mu}} l^{\alpha}_{\vec{k},\mu} l^{\beta}_{\vec{k},\mu} \qquad (20)$$

– тензор поляризуемости кулоновских экситонов, $\vec{l}_{\vec{k},\mu}$ – единичный вектор поляризации кулоновского экситона, а $f_{\vec{k},\mu} = \left[8\pi N E_{\vec{k},\mu}/V(\hbar\omega_o)^2\right] |\vec{P}_{\vec{k},\mu}|^2$ – сила осциллятора μ-ой экситонной зоны.

Разделив обе части уравнения (19) на $E^2 - E_o^2(\vec{k}+\vec{g})$, затем умножив на $|\vec{k}+\vec{g}|^{-1/2} e^{\alpha}_{\vec{k}+\vec{g},j}$ и просуммировав по $\vec{g}, j$, получаем уравнение для величины $\sum\limits_{\vec{g},j} |\vec{k}+\vec{g}|^{-1/2} e^{\alpha}_{\vec{k}+\vec{g},j} D^{\vec{g}\vec{g}'}_{jj'}(\vec{k},E)$. Решая полученное уравнение и подставляя решение в (19) получаем следующее выражение для функции Грина фотонов в кристалле:

$$\frac{\pi}{\hbar} D^{\vec{g}\vec{g}'}_{jj'}(\vec{k},E) = \frac{E_o(\vec{k}+\vec{g})}{E^2 - E_o^2(\vec{k}+\vec{g})} \delta_{\vec{g},\vec{g}'} \delta_{j,j'} +$$
$$+ \frac{\hbar c E^2 |\vec{k}+\vec{g}|^{1/2}}{E^2 - E_o^2(\vec{k}+\vec{g})} e^{\alpha}_{\vec{k}+\vec{g},j} K_{\alpha\beta} (\hat{1} - \hat{T}\hat{K})^{-1}_{\beta\gamma} \frac{|\vec{k}+\vec{g}'|^{1/2} e^{\gamma}_{\vec{k}+\vec{g}',j'}}{E^2 - E_o^2(\vec{k}+\vec{g}')}, \quad (21)$$

в котором тензор $\hat{T}$ имеет следующий вид:

$$T_{\alpha\beta} = \sum_{\vec{g}} \frac{E^2}{E^2 - E_o^2(\vec{k}+\vec{g})} \eta_{\alpha\beta}, \quad (22)$$

где $\eta_{\alpha\beta} = \sum\limits_{j} e^{\alpha}_{\vec{q},j} e^{\beta}_{\vec{q},j} = \delta_{\alpha\beta} - (q_\alpha q_\beta / q^2)$ – единичный поперечный тензор.

Полюса функции Грина (21), определяющие спектр поляритонов, находятся из условия

$$|\delta_{\alpha\beta} - T_{\alpha\gamma} K_{\gamma\beta}| = 0, \quad (23)$$

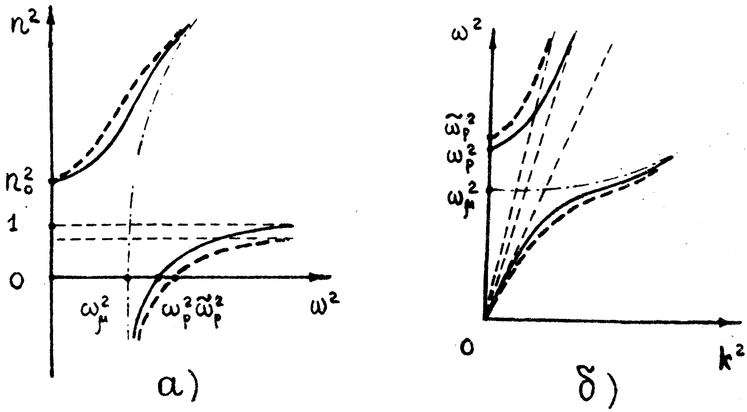
имеющего такой же вид, как в работе /3/, где рассматривалась система точечных диполей. Ограничиваясь первым приближением в разложении по малому параметру $(a/\lambda)^2$, где a – постоянная решетки, λ – длина волны света в вакууме, тензор $T_{\alpha\beta}$ может быть представлен с помощью метода Эвальда /3,4/ в следующем виде:

$$T_{\alpha\beta} = \frac{\omega^2}{\omega^2 - c^2 k^2} \left(1 + \frac{a^2 \omega^2}{c^2}\right) \eta_{\alpha\beta}, \quad (24)$$

где $\omega = E/\hbar$. В окрестности μ-ой изолированной экситонной зоны дисперсионное уравнение (23) с учетом (24) приводится к следующему уравнению:

$$\frac{c^2k^2}{\omega^2} = 1 + \left(1 + \frac{a^2\omega^2}{c^2}\right) \frac{\omega_o^2 f_{\bar{k},\mu}}{\omega^2_{\bar{k},\mu} - \omega^2}, \qquad (25)$$

которое отличается от обычного дисперсионного уравнения, не



Р и с. I. а) Зависимость показателя преломления от частоты и б) дисперсионные кривые поперечных электромагнитных волн в окрестности изолированной экситонной зоны: сплошные кривые без учета, а штрихованные с учетом процессов "переброса".

учитывающего процессов "переброса", слагаемым $a^2\omega^2/c^2$ в скобках.

На рис. I представлена зависимость квадрата показателя преломления $n^2 = c^2k^2/\omega^2$ от квадрата частоты и дисперсионные кривые с учетом и без учета процессов "переброса". Учет процессов "переброса" приводит к сдвигу в коротковолновую сторону частоты, на которой показатель преломления обращается в нуль:

$$\tilde{\omega}_p^2 = \omega_p^2 \Big/ \left(1 - \frac{a^2\omega_o^2}{c^2} f_\mu\right),$$

где

$$\omega_p^2 = \omega_\mu^2 + \omega_o^2 f_\mu,$$

и к длинноволновому сдвигу дисперсионной кривой, лежащей ниже резонансной частоты ω_μ (см. рис. Iб). Величина сдвига во всех случаях оказывается $\sim a^2\omega^2/c^2$, т.е. в экситонной области спектра является малой величиной. Изменение диэлектрической восприимчивости $\chi = (n^2 - 1)/4\pi$ оказывается такого же порядка: $(\chi - \chi_o)/\chi_o = a^2\omega^2/c^2$, где χ_o - диэлектрическая восприимчивость без учета процессов "переброса".

Поступила в редакцию
26 апреля 1972 г.

Литература

1. В. М. Агранович. Теория экситонов, изд. Наука, М, 1968 г.
2. А. С. Давыдов. Теория молекулярных экситонов, изд. Наука, М., 1968 г.
3. C. D. Mahan. J. Chem. Phys., 43, 1569 (1965).
4. P. P. Ewald, Ann. d. Physik, 64, 253 (1921).