

АНОМАЛЬНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

В. И. Товстенко

*Институт физики Национальной академии наук Украины
252650, Киев, Украина*

Поступила в редакцию 13 ноября 1995 г.,
после переработки 17 марта 1997 г.

Методом последовательных приближений получено решение неограниченной цепочки нелинейных зацепляющихся уравнений для фурье-образа двухвременной запаздывающей функции Грина в системе, в которой электронно-колебательное взаимодействие как для решеточных, так и для внутримолекулярных фононов учитывалось в диагональных по электронным операторам членах гамильтониана. Из неограниченного ряда выделена и просуммирована единственная подпоследовательность, дающая конечный вклад в интегральную интенсивность спектра поглощения. Полученные формулы используются для классификации возбужденных состояний кристалла и интерпретации случаев аномального поглощения света, когда интенсивность поглощения становится обратно пропорциональной франк-кондоновскому интегралу наложения.

1. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то что в настоящее время имеется огромное количество теоретического и экспериментального материала, посвященного проблеме экситон-фононного взаимодействия в молекулярных кристаллах [1–4] (более подробная библиография по этому вопросу приводится в указанных монографиях), и выяснен ряд важных закономерностей в спектрах поглощения и люминесценции, некоторые экспериментальные факты все еще не получили удовлетворительного объяснения в рамках существующих теоретических представлений. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Известно [5, 6], что интенсивность оптического перехода в кристалле из основного электронного состояния в возбужденное во франк-кондоновском приближении определяется величиной так называемого интеграла наложения (перекрытия) $\langle \Psi^f | \Psi^0 \rangle$, где Ψ^0 и Ψ^f — колебательные волновые функции основного и возбужденного электронных состояний соответственно. В частности, в случае бесфононного перехода интеграл перекрытия имеет структуру типа $\exp(-u)$, где величина u пропорциональна произведению константы экситон-фононного взаимодействия на среднее число фононов $\langle n \rangle$ (некоторые авторы [7] по аналогии с вероятностью упругого рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей кристаллами множитель $\exp(-u)$ называют фактором Дебая–Валлера).

Поскольку линейная константа экситон-фононного взаимодействия пропорциональна корню квадратному из эффективной массы молекулы (ядра) [2, 6], то в изотопически замещенных кристаллах при низких температурах в максимуме бесфононного резонанса интенсивность поглощения света с ростом массы изотопа должна уменьшаться. Если температурный сдвиг уровня несуществен, то аналогичным образом должна

вести себя интенсивность и с ростом температуры. При высоких температурах влияние массового фактора усиливается, так как корневая зависимость переходит в линейную.

Имеются, однако, экспериментальные результаты, где указанная выше закономерность имеет обратный характер. Так, в кристалле дейтеронафталина D_8 при гелиевых температурах коэффициент поглощения в максимуме α -поляризованной бесфононной полосы примерно на 20 % превышает коэффициент поглощения в кристалле нафталина H_8 [8]. В работе [9] в некотором интервале температур (до 10 К) при увеличении температуры также в максимуме α -полосы надёжно зафиксировано возрастание поглощения без заметного смещения резонанса в шкале частот.

Поскольку экситонная зона вследствие экситон-фононного взаимодействия перенормируется фактором $\exp(-u)$ [4], в изотопически замещенных кристаллах должна наблюдаться и зависимость давидовского расщепления от типа изотопа: с ростом массы изотопа расщепление должно уменьшаться. На опыте, однако, по крайней мере в кристаллах ароматического ряда, такая зависимость не наблюдалась [8, 10, 11].

Имеется также группа экспериментальных фактов, где наблюдаемые аномалии не связаны явным образом с фактором $\exp(-u)$. Так, из-за слабости межмолекулярного взаимодействия различие в величинах поляризационного отношения для компонент давидовского дублета в кристалле и в модели ориентированного газа (без учета взаимодействия) должно иметь характер небольшой поправки. В кристалле нафталина поляризационное отношение более чем на два порядка превышает отношение в газе.

Кроме того, поскольку параметры экситонных зон в молекулярных кристаллах, как правило, определяются внутримолекулярными мультипольными моментами переходов из основного состояния в возбужденное [1], то сама величина давидовского расщепления в нафталине никак не согласуется с силой осциллятора внутримолекулярного перехода — является аномально большой ($\approx 160 \text{ см}^{-1}$), сравнимой с аналогичной величиной в кристалле антрацена ($\approx 220 \text{ см}^{-1}$) [2] (силы осцилляторов внутримолекулярных переходов в этих кристаллах различаются на несколько порядков [2]).

Приведенные примеры и другие данные [12–19] говорят о том, что вопрос о природе собственных полос поглощения в молекулярных кристаллах не является тривиальным и требует более глубокого изучения.

Расхождение между теорией и экспериментом, на наш взгляд, обусловлено недостаточно точным расчетом. Так, ряд свойств системы, в частности, ее нелинейность в задаче с экситон-фононным взаимодействием, теряется при обрыве на раннем этапе цепочки зацепляющихся уравнений для запаздывающих функций Грина [2], при игнорировании в модельных гамильтонианах членов, не сохраняющих числа частиц [4, 20, 21] и т. д.

Следует отметить, что за последние годы в теории электрон-фононного взаимодействия появился ряд новых методов, позволивших не только учесть поляронный сдвиг электронного терма, но и более корректно рассчитать влияние колебаний решетки на структуру поляронной зоны [22–24]. Однако в указанных и других работах по этой тематике [25–27] автору не удалось выявить материалы, которые могли бы оказаться полезными для установления соответствия между существующей теорией и приведенными в начальной части Введения экспериментальными фактами.

Для решения этого вопроса в настоящей работе предлагается метод, который основан на использовании полной цепочки зацепляющихся уравнений для двухвременной запаздывающей функции Грина. С его помощью для функций Грина было получено выражение в виде ряда по все возрастающему порядку не зависящих от времени кор-

реляционных функций. Частичное расщепление корреляционных функций для всех членов ряда и суммирование полученных подпоследовательностей позволили вывести формулы, которые хорошо согласуются с экспериментом. Удалось также выявить новые особенности, не отмечавшиеся ранее другими авторами.

2. ГАМИЛЬТониАН КРИСТАЛЛА. ФУНКЦИЯ ГРИНА

При рассмотрении задачи нам будет удобно пользоваться смешанным (\mathbf{k} - \mathbf{n})-представлением [28] (\mathbf{k} — волновой вектор решеточного фонона, \mathbf{n} — радиус-вектор молекулы в кристалле). Обобщая результаты работ [1–4, 20, 21], гамильтониан молекулярного кристалла, в котором электронные экситоны взаимодействуют как с внутримолекулярными, так и с кристаллическими фононами, без учета смешивания электронных конфигураций и эффекта Душинского [29] в гармоническом приближении можно записать в таком виде ($\hbar = 1$):

$$H = H_R + \sum_{\mathbf{n}s} \omega_{\mathbf{n}s}^0 a_{\mathbf{n}s}^+ a_{\mathbf{n}s} + \sum_{\mathbf{n}} B_{\mathbf{n}}^+ B_{\mathbf{n}} (\varepsilon_{\mathbf{n}}^0 + \sum_s \Delta\omega_{\mathbf{n}s} a_{\mathbf{n}s}^+ a_{\mathbf{n}s}) + \sum_{\mathbf{nm}}' M_{\mathbf{nm}}^0 V_{\mathbf{m}}^+ V_{\mathbf{n}}. \quad (1)$$

Здесь

$$H_R = \sum_{\mathbf{kr}} \omega_{\mathbf{kr}} b_{\mathbf{kr}}^+ b_{\mathbf{kr}} \quad (2)$$

— часть фононного гамильтониана, описывающая движение молекул как целого; $\omega_{\mathbf{kr}}$ — дисперсия r -ой ветви, $b_{\mathbf{kr}}^+$, $b_{\mathbf{kr}}$ — операторы рождения и уничтожения решеточных фононов; $\Delta\omega_{\mathbf{n}s} = \omega_{\mathbf{n}s}^f - \omega_{\mathbf{n}s}^0$ — разность частот (дефект частоты) s -го нормального внутримолекулярного колебания в возбужденном $\omega_{\mathbf{n}s}^f$ и основном $\omega_{\mathbf{n}s}^0$ электронных состояниях с учетом кристаллических поправок; $a_{\mathbf{n}s}^+$, $a_{\mathbf{n}s}$ — операторы рождения и уничтожения внутримолекулярных фононов (операторы $b_{\mathbf{kr}}^+$, $b_{\mathbf{kr}}$ и $a_{\mathbf{n}s}^+$, $a_{\mathbf{n}s}$ коммутируют, поскольку действуют на разные переменные); $\varepsilon_{\mathbf{n}}^0$ — перенормированный электронный терм молекулы в кристалле; $M_{\mathbf{nm}}^0$ — интегралы обмена возбуждениями между молекулами \mathbf{n} и \mathbf{m} во франк-кондоновском приближении, штрих у знака суммы означает, что суммирование ведется только по узлам $\mathbf{n} \neq \mathbf{m}$; $B_{\mathbf{n}}^+ V_{\mathbf{n}}^+ = B_{\mathbf{n}}^+ P_{\mathbf{n}}^+ F_{\mathbf{n}}^+$, $B_{\mathbf{n}} V_{\mathbf{n}} = B_{\mathbf{n}} P_{\mathbf{n}} F_{\mathbf{n}}$ — операторы рождения и уничтожения электронного возбуждения на узле \mathbf{n} вместе с равновесной деформацией внутримолекулярной конфигурации ядер и решетки. Электронные операторы $B_{\mathbf{n}}^+$ и $B_{\mathbf{n}}$ при малых концентрациях возбужденных молекул можно считать бозевскими [1, 2];

$$P_{\mathbf{n}} = \prod_s P_{\mathbf{n}s},$$

$$\begin{aligned} P_{\mathbf{n}s} &= \exp[-\alpha_{\mathbf{n}s}(a_{\mathbf{n}s}^+ - a_{\mathbf{n}s})] \exp[-\kappa_{\mathbf{n}s}(a_{\mathbf{n}s}^+ a_{\mathbf{n}s}^+ - a_{\mathbf{n}s} a_{\mathbf{n}s})] = \\ &= \exp[-\alpha_{\mathbf{n}s}^2(1 + 2\beta_{\mathbf{n}s})/2] \exp[-\alpha_{\mathbf{n}s}(1 + 2\beta_{\mathbf{n}s})a_{\mathbf{n}s}^+] \times \\ &\times \exp(-\beta_{\mathbf{n}s} a_{\mathbf{n}s}^+ a_{\mathbf{n}s}^+) \exp(-\gamma_{\mathbf{n}s} a_{\mathbf{n}s}^+ a_{\mathbf{n}s}) \exp[\alpha_{\mathbf{n}s} \exp(-\gamma_{\mathbf{n}s}) a_{\mathbf{n}s}] \exp(\beta_{\mathbf{n}s} a_{\mathbf{n}s} a_{\mathbf{n}s}), \end{aligned} \quad (3)$$

где $\alpha_{\mathbf{n}s}$ — безразмерная константа линейного вибронного взаимодействия в кристалле, $\kappa_{\mathbf{n}s}$ — квадратичная константа вибронного взаимодействия,

$$\kappa_{ns} = \frac{1}{4} \ln \frac{\omega_{ns}^f}{\omega_{ns}^0}, \quad \beta_{ns} = \frac{1}{2} \operatorname{th}(2\kappa_{ns}) = \frac{1}{2} \frac{\omega_{ns}^f - \omega_{ns}^0}{\omega_{ns}^f + \omega_{ns}^0}, \quad \exp(-\gamma_{ns}) = \sqrt{1 - 4\beta_{ns}^2}. \quad (4)$$

В идеальном (трансляционно-симметричном) кристалле величины α_{ns} , κ_{ns} и ε_n^0 от номера молекулы не зависят.

Оператор F_n описывает деформацию кристаллической решетки и имеет вид [3, 28]

$$F_n = \exp \left[\sum_{kr} (D_n^{kr} b_{kr} - (D_n^{kr})^* b_{kr}^+) \right] = \prod_{kr} \exp \left(-\frac{|D_{kr}|^2}{2} \right) \exp [-(D_n^{kr})^* b_{kr}^+] \exp(D_n^{kr} b_{kr}), \quad (5)$$

где

$$D_n^{kr} = D_{kr} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}),$$

D_{kr} — фурье-компонента линейной константы экситон-фононного взаимодействия, определенная на матричных элементах потенциальной энергии взаимодействия молекулы со своим окружением [2, 3]. Зависимостью от координат в резонансных слагаемых мы пренебрегли как величинами высшего порядка малости по сравнению с D_{kr} [30].

Можно показать [4, 21], что в рассматриваемой задаче спектральные свойства кристалла описываются фурье-образами таких гриновских функций:

$$G_{nm}(t) = -i\theta(t) \langle [e^{iHt} B_n V_n e^{-iHt}, B_m^+ V_m^+] \rangle \quad (6)$$

— учитывает франк-кондоновские переходы,

$$G_{ns, n, m, ms}^{GT}(t) = -i\theta(t) \langle [e^{iHt} (a_{ns} + a_{ns}^+) B_n V_n e^{-iHt}, B_m^+ V_m^+ (a_{ms'} + a_{ms'}^+)] \rangle \quad (7)$$

— учитывает герцберг-теллеровское взаимодействие.

Функция (7) является следствием учета членов, линейных по степеням отклонений от положений равновесия ядер в разложении матричных элементов внутримолекулярного тока перехода из основного в возбужденное электронное состояние.

Герцберг-теллеровская функция Грина дает возможность рассматривать переходы на нечетные подуровни энергетического спектра с участием неполносимметричных колебаний, запрещенных во франк-кондоновском приближении. В этом случае, согласно эффекту Яна-Теллера [31], для невырожденного электронного терма симметрия молекулы сохраняется (точки электронных минимумов основного и возбужденного состояний совпадают) и главным механизмом взаимодействия между электронным и колебательным движением (в отличие от полносимметричных колебаний, где ведущую роль играют изменения положений равновесия) является смещение частоты фонона. Эффект не мал и составляет десятки см^{-1} [4]. Кроме того, в некоторых молекулах ароматического ряда интенсивность перехода с участием неполносимметричного колебания на несколько порядков превышает интенсивность бесфононного перехода [4, 8] и поэтому может играть существенную роль в общей картине спектра поглощения кристалла.

Поскольку энергии внутримолекулярных возбуждений намного превышают температуры, при которых, как правило, проводятся экспериментальные исследования, усреднение в (6), (7) для электронной подсистемы и подсистемы внутримолекулярных

фононов можно провести по основному состоянию. Для подсистемы решеточных фононов усреднение проводится по каноническому ансамблю Гиббса. Таким образом, задача сводится к вычислению упрощенных функций Грина вида

$$G_{nm}(t) = -i\theta(t) \langle \exp(iH_R t) B_n V_n \exp(-iH t) B_m^+ V_m^+ \rangle, \tag{8}$$

$$G_{ns, n, m, ms}^{GT}(t) = -i\theta(t) \langle \exp(iH_R t) a_{ns} B_n V_n \exp(-iH t) B_m^+ V_m^+ a_{ms}^+ \rangle. \tag{9}$$

Решение уравнений для функций Грина (8), (9) проведено методом последовательных приближений в Приложении 1. Собирая полученные там выражения типа (П.8), (П.9) с последующими итерационными циклами, имеем

$$\begin{aligned} G_{nm}(E + i\gamma)_{\gamma \rightarrow +0} &= \frac{1}{E - \varepsilon^0 + i\gamma} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\langle \tilde{K}_n^\nu \rangle}{(E - \varepsilon^0 + i\gamma)^\nu} \delta_{nm} + \\ &+ \frac{M_{nm}^0}{(E - \varepsilon^0 + i\gamma)^2} \sum_{\nu_1=0}^{\infty} \sum_{\nu_2=0}^{\infty} \frac{\langle \tilde{K}_{nm}^{\nu_1 \nu_2} \rangle}{(E - \varepsilon^0 + i\gamma)^{\nu_1 + \nu_2}} + \\ &+ \sum_{n_2} \frac{M_{nn_2}^0 M_{n_2 m}^0}{(E - \varepsilon^0 + i\gamma)^3} \sum_{\nu_1=0}^{\infty} \sum_{\nu_2=0}^{\infty} \sum_{\nu_3=0}^{\infty} \frac{\langle \tilde{K}_{nn_2 m}^{\nu_1 \nu_2 \nu_3} \rangle}{(E - \varepsilon^0 + i\gamma)^{\nu_1 + \nu_2 + \nu_3}} + \dots \\ &+ \sum_{n_2} \dots \sum_{n_{j-1}} \frac{M_{nn_2}^0 \dots M_{n_{j-1} m}^0}{(E - \varepsilon^0 + i\gamma)^j} \sum_{\nu_1=0}^{\infty} \dots \sum_{\nu_j=0}^{\infty} \frac{\langle \tilde{K}_{nn_2 \dots n_{j-1} m}^{\nu_1 \nu_2 \dots \nu_{j-1} \nu_j} \rangle}{(E - \varepsilon^0 + i\gamma)^{\nu_1 + \dots + \nu_j}} + \dots \end{aligned} \tag{10}$$

Выражения для корреляционных функций $\langle \tilde{K} \rangle$ приведены в Приложении 1, формулы (П.13)–(П.15), (П.19), (П.22).

Если в корреляторе (П.14) при $q=1$ ($n_1 = n$) оператор P_{n_1} заменить на $a_{ns} P_n$, а при $q = j$ ($n_j = m$) $P_{n_j}^+$ — на $P_m^+ a_{ms}^+$, то ряд (10) будет решением и для герцберг-теллеровской функции Грина (9).

Как видно из (10), фурье-образ гриновской функции весьма сложным образом зависит от частоты, температуры и пространственных координат, поэтому на данном этапе выполнить полное суммирование ряда нам не представляется возможным. Для проведения анализа воспользуемся следующим упрощением. Согласно формуле (П.27) каждая из корреляционных функций $\langle \tilde{K} \rangle$ содержит слагаемое, которое не зависит от пространственных координат и, в соответствии с порядком этой функции, может быть представлено как степенной множитель первого члена ряда (10). Выделенные таким образом члены образуют подпоследовательность типа геометрической прогрессии и легко могут быть просуммированы.

Замечая далее, что для кристалла с двумя молекулами в элементарной ячейке

$$M_{nm}^0 \rightarrow M_{n\sigma, m\lambda}^0 = \frac{1}{N\kappa} \sum_{\mathbf{Q}} \exp\{i\mathbf{Q}(\mathbf{n} - \mathbf{m})\} \sum_{\mu} u_{\sigma}^{\mu}(\mathbf{Q}) [u_{\lambda}^{\mu}(\mathbf{Q})]^* \varepsilon_{\mathbf{Q}\mu}, \tag{11}$$

где u_{σ}^{μ} — собственная функция оператора

$$M_{\sigma\lambda}^0 = \sum_{\mathbf{n}} \exp\{i\mathbf{Q}(\mathbf{n} - \mathbf{m})\} M_{n\sigma, m\lambda}^0, \tag{12}$$

κ — число молекул в элементарной ячейке, индексом μ пронумерованы экситонные зоны, после суммирования по пространственным координатам получим для франк-кондоновской функции Грина выражение

$$G_{\text{нс},\text{мл}}(E) = \frac{1}{N\kappa} \sum_{\mathbf{Q}\mu} u_{\sigma}^{\mu}(\mathbf{Q}) [u_{\lambda}^{\mu}(\mathbf{Q})]^* \exp \{i\mathbf{Q}(\mathbf{n} - \mathbf{m})\} G_{\mathbf{Q}\mu}(E). \quad (13)$$

Здесь

$$G_{\mathbf{Q}\mu}(E) = \frac{S_E}{1 - \varepsilon_{\mathbf{Q}\mu} S_E}, \quad (14)$$

$$S_E = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\langle \tilde{K}_n^{\nu} \rangle}{(E - \varepsilon^0 + i\gamma)^{\nu+1}} = \prod_s \sum_{l_s} f_{l_s} F_{l_s}^2 \prod_{\mathbf{k}r} \exp [-|D_{\mathbf{k}r}|^2 (2\langle n_{\mathbf{k}r} \rangle + 1)] \times \\ \times \sum_{\mu_{\mathbf{k}r}=0}^{\pm\infty} L_{\mu_{\mathbf{k}r}} \frac{1}{E - \varepsilon^0 - \dots - \omega_s^f l_s - \dots - \omega_{\mathbf{k}r} \mu_{\mathbf{k}r} - \dots + i\gamma}, \quad (15)$$

$$L_{\mu_{\mathbf{k}r}} = \left(\frac{\langle n_{\mathbf{k}r} \rangle + 1}{\langle n_{\mathbf{k}r} \rangle} \right)^{\mu_{\mathbf{k}r}/2} I_{\mu_{\mathbf{k}r}} \left(2|D_{\mathbf{k}r}|^2 \sqrt{\langle n_{\mathbf{k}r} \rangle (\langle n_{\mathbf{k}r} \rangle + 1)} \right), \quad (16)$$

$I_{\mu_{\mathbf{k}r}}$ — модифицированная функция Бесселя порядка $\mu_{\mathbf{k}r}$,

$$f_{l_s} = \exp [-\alpha_s^2 (1 + 2\beta_s) - \gamma_s] \frac{(\alpha_s^2 \exp(-\gamma_s))^{l_s}}{l_s!}, \quad (17)$$

$$F_{l_s} = \sum_{\mu=0}^{E(l_s)} \left(\frac{\beta_s \exp(2\gamma_s)}{\alpha_s^2} \right)^{\mu} \frac{l_s!}{\mu!(l_s - 2\mu)!}, \quad (18)$$

$E(l_s)$ — целая часть числа l_s .

Если s -е внутримолекулярное колебание окажется неполносимметричным и кристаллическая поправка к α_s равна нулю, т. е. в целом $\alpha_s = 0$, то

$$f_{l_s} F_{l_s}^2 = \exp(-\gamma_s) \frac{\beta_s^{2l_s}}{l_s! l_s!} (2l_s)!, \quad (19)$$

а в знаменателе (15) $\omega_s^f l_s$ следует заменить на $\omega_s^f 2l_s$.

Рассмотрим теперь функцию Грина (9), описывающую герцберг-теллеровские состояния. В этом случае в формулах (15), (18) выражение для F_{l_s} переходит в

$$\tilde{F}_{l_s} = \sum_{p=0}^{E(l_s)} \left(\frac{\beta_s \exp(2\gamma_s)}{\alpha_s^2} \right)^p \frac{l_s!}{p!(l_s - 2p)!} \left[\frac{l_s - 2p}{\alpha_s} - \alpha_s (1 + 2\beta_s) \right], \quad (20)$$

а сумма S_E принимает вид

$$S_E^{ss'} = \delta_{ss'} \sum_{l_s} f_{l_s} \tilde{F}_{l_s}^2 S_{l_s}, \quad (21)$$

где

$$S_{l_s} = \prod_{\chi \neq s} \sum_{l_\chi} f_{l_\chi} F_{l_\chi}^2 \prod_{\mathbf{kr}} \exp[-|D_{\mathbf{kr}}|^2(2(n_{\mathbf{kr}}) + 1)] \times \\ \times \sum_{\mu_{\mathbf{kr}}=0}^{\pm\infty} L_{\mu_{\mathbf{kr}}} \frac{1}{E - \varepsilon^0 - \omega_s^f l_s - \dots - \omega_\chi^f l_\chi - \dots - \omega_{\mathbf{kr}} \mu_{\mathbf{kr}} - \dots + i\gamma}. \quad (22)$$

Для выделения членов, дающих конечный вклад в интегральную интенсивность, в (21) введена функция $\delta_{ss'}$, поскольку при $s \neq s'$

$$\int \text{Im } S_E^{ss'} dE = 0.$$

Суммируемой с первым членом ряда (10) в этом случае также будет подпоследовательность типа геометрической прогрессии, но построенная на диагональных слагаемых по индексу l_s . Таким образом,

$$G_{n\lambda, n\lambda s; m\sigma, m\sigma s'}^{GT}(E) = \delta_{ss'} \frac{1}{N_K} \sum_{\mathbf{Q}\mu} u_\lambda^\mu (u_\sigma^\mu)^* \exp\{i\mathbf{Q}(\mathbf{n} - \mathbf{m})\} g_{\mathbf{Q}\mu}^s, \quad (23)$$

$$g_{\mathbf{Q}\mu}^s = \sum_{l_s} \frac{f_{l_s} \tilde{F}_{l_s}^2 S_{l_s}}{1 - \varepsilon_{\mathbf{Q}\mu} f_{l_s} F_{l_s}^2 S_{l_s}}. \quad (24)$$

Если для s -го внутримолекулярного колебания $\alpha_s = 0$, то коэффициенты $f_{l_s} \tilde{F}_{l_s}^2$ обращаются в нуль для всех значений $l_s \neq 2p_s + 1$, а $f_{l_s} F_{l_s}^2$ не равны нулю только для $l_s = 2p_s$ ($f_{l_s} F_{l_s} \tilde{F}_{l_s} = 0$ для любых целочисленных значений l_s). Тогда

$$f_{l_s} \tilde{F}_{l_s}^2 = \tilde{f}_{l_s} = \exp(-3\gamma_s) \frac{\beta_s^{2l_s}}{l_s! l_s!} (2l_s + 1)!, \quad (25)$$

$$G_{n\lambda, n\lambda s; m\sigma, m\sigma s'}^{GT}(E) = \delta_{ss'} \delta_{nm} \delta_{\lambda\sigma} g_s, \quad (26)$$

$$g_s = \sum_{l_s} \tilde{f}_{l_s} S_{2l_s+1} \quad (27)$$

и вклад в интегральную интенсивность поглощения дает только первый член ряда (10).

Таким образом, если в электронно-колебательном переходе принимает участие неполносимметричный фон, то герцберг-теллеровские возбужденные состояния кристалла оказываются локализованными. Как следует из S_{2l_s+1} , форма полосы в этом случае имеет такую структуру: резонансная часть поглощения определяется частотой внутримолекулярного перехода, а широкополосная — спектральной плотностью кристаллических колебаний. Так называемые одночастичные и диссоциированные (двухчастичные) состояния [4, 20] в нашем рассмотрении не образуются.

Как видно из вышеприведенных формул (14), (24), (26), функции Грина, полученные на основе подпоследовательностей, суммируемых с первым членом ряда (10),

имеют резонансные знаменатели только первого порядка. Поэтому каждый из интегралов по всей области частот от их мнимых частей (диссипативная часть диэлектрической проницаемости) имеет конечное, не равное нулю значение. Другие члены из (10) имеют резонансные знаменатели более высоких порядков, таким же свойством будут обладать, очевидно, и подпоследовательности, полученные на их основе. Вклада в интегральную интенсивность эти добавки не дадут, однако как поглощающая ($-\text{Im } G' > 0$), так и излучающая ($-\text{Im } G' < 0$) части добавок несколько исказят отдельные фрагменты спектра. Для оценки этих искажений в Приложении 2 выделена и просуммирована одна из таких подпоследовательностей на базе третьего члена ряда (10) (учитывалась одна из ветвей вибронной составляющей коррелятора (П.13)). Как следует из сравнения функции (15) с (П.32), (П.35), относительная величина поправки имеет порядок $\alpha^2 \exp(-2\alpha^2)$. При непрерывном изменении α^2 от нуля до бесконечности произведение $\alpha^2 \exp(-2\alpha^2)$ достигает максимума при $\alpha^2 = 0.5$ и равно приблизительно 0.2.

3. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР КРИСТАЛЛА И СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Нетрудно показать, что форма полосы поглощения в линейном по внешнему электромагнитному полю приближении (q_0 — волновой вектор света) с учетом формул (14), (24), (27) определяется такими выражениями:

для франк-кондоновских переходов

$$-\text{Im } G_{q_0\mu}(E) = -\frac{\text{Im } S_E}{(1 - \varepsilon_{q_0\mu} \text{Re } S_E)^2 + (\varepsilon_{q_0\mu} \text{Im } S_E)^2}, \quad (28)$$

для герцберг-теллеровских состояний с участием s -го полносимметричного колебания

$$-\text{Im } g_{q_0\mu}^s = -\sum_{l_s} \frac{f_{l_s} \tilde{F}_{l_s}^2 \text{Im } S_{l_s}}{(1 - \varepsilon_{q_0\mu} f_{l_s} F_{l_s}^2 \text{Re } S_{l_s})^2 + (\varepsilon_{q_0\mu} f_{l_s} F_{l_s}^2 \text{Im } S_{l_s})^2} \quad (29)$$

и для герцберг-теллеровских состояний с участием s -го неполносимметричного колебания

$$-\text{Im } g_s = -\sum_{l_s} \tilde{f}_{l_s} \text{Im } S_{2l_s+1}. \quad (30)$$

Уровни энергии нормированного спектра поглощения согласно (28), (29) определяются из уравнений

$$1 - \varepsilon_{q_0\mu} \text{Re } S_E = 0, \quad (31)$$

$$1 - \varepsilon_{q_0\mu} f_{l_s} F_{l_s}^2 \text{Re } S_{l_s} = 0. \quad (32)$$

Спектр герцберг-теллеровских состояний с участием неполносимметричного фона определяется действительной частью знаменателя функции S_{2l_s+1} в (30).

По математической структуре уравнения (31), (32) аналогичны уравнению Лифшица [32], которое впервые было получено в задаче о вырожденных регулярных возмущениях дискретного и квазинепрерывного спектров. Главные особенности этого уравнения хорошо изучены и подробно рассмотрены для различных систем в многочисленных

работам (см., например, монографии [4, 33, 34]). Если в формулах (28), (29) зонную компоненту электронного возбуждения $\varepsilon_{q_0\mu}$ формально отождествить с потенциалом, который возмущает спектр функции S , то при исследовании уравнений (31), (32) можно воспользоваться методикой, развитой в работах [4, 32, 33, 34].

Для этого вначале несколько упростим формулу (15): в части, касающейся решеточных фононов, вследствие малой дисперсии оптических ветвей пренебрежем их зависимостью от волнового вектора, для акустических ветвей сохраним слагаемые, линейные по константе экситон-фононного взаимодействия, а для внутримолекулярных колебаний положим $\Delta\omega = 0$. Тогда выражение (15) примет такой вид:

$$S_E \approx e^{-u} \prod_s \sum_{\nu_s} \frac{\alpha_s^{2\nu_s}}{\nu_s!} \prod_p \sum_{\mu_p=0}^{\pm\infty} L_{\mu_p} \left[\frac{1}{\Omega + i\gamma} + \sum_{\mathbf{kr}} |D_{\mathbf{kr}}|^2 \left(\frac{1 + \langle n_{\mathbf{kr}} \rangle}{\Omega - \omega_{\mathbf{kr}} + i\gamma} + \frac{\langle n_{\mathbf{kr}} \rangle}{\Omega + \omega_{\mathbf{kr}} + i\gamma} \right) \right], \quad (33)$$

$$\Omega = E - \varepsilon^0 - \dots - \omega_s^0 \nu_s - \dots - \omega_p \mu_p - \dots, \quad (34)$$

$$u = \sum_s \alpha_s^2 + \sum_p |D_p|^2 (1 + 2\langle n_p \rangle) + \sum_{\mathbf{kr}} |D_{\mathbf{kr}}|^2 (1 + 2\langle n_{\mathbf{kr}} \rangle). \quad (35)$$

Индексом p здесь пронумерованы оптические ветви кристаллической решетки.

Рассмотрим второй и третий члены в квадратных скобках (33). Согласно [2], величина $D_{\mathbf{kr}}$ определяется следующим образом:

$$D_{\mathbf{kr}} = \frac{1}{\hbar\omega_{\mathbf{kr}}} \sum_j e_{\mathbf{kr}}^j \left(\frac{\hbar}{2M_j\omega_{\mathbf{kr}}} \right)^{1/2} \sum_{\mathbf{m}} \left(\frac{\partial}{\partial u_0^j} + \exp(i\mathbf{km}) \frac{\partial}{\partial u_{\mathbf{m}}^j} D_{0\mathbf{m}} \right), \quad (36)$$

где $e_{\mathbf{kr}}^j$ — компоненты единичных векторов поляризации r -ой ветви колебаний с волновым вектором \mathbf{k} , M_j — массовые коэффициенты, соответствующие поступательным степеням свободы молекулы, $u_{\mathbf{m}}^j$ — смещение центра тяжести молекулы из положения равновесия, матричные элементы $D_{0\mathbf{m}}$ описывают изменение потенциальной энергии взаимодействия молекулы со своим окружением при переходе кристалла в возбужденное состояние.

Для простой кубической решетки в случае взаимодействия ближайших соседей у низкочастотной границы непрерывного спектра (согласно (34), в электронно-колебательном переходе этой границей будет величина $\varepsilon = \varepsilon^0 + \dots + \omega_s^0 \nu_s + \dots + \omega_p \mu_p + \dots$) вклад второго слагаемого в плотность состояний вблизи нижнего края акустической ветви имеет вид ($\Omega > 0$)

$$g(E) \approx \text{const} \cdot \Omega^3 \frac{\exp(\Omega/kT)}{\exp(\Omega/kT) - 1}. \quad (37)$$

У высокочастотной границы спектра, где $\omega_m - \Omega \ll \omega_m$, ω_m — предельная частота акустической ветви,

$$g(E) \approx \text{const} \cdot \Omega^2 \sqrt{\omega_m^2 - \Omega^2} \frac{\exp(\Omega/kT)}{\exp(\Omega/kT) - 1}. \quad (38)$$

Таким образом, при электронно-колебательном переходе плотность фоновых состояний на концах полосы непрерывного спектра исчезает по разным законам и отличается от плотности «чистых» акустических колебаний кристалла, где последняя имеет «корневую особенность» [33].

Такое отличие обусловлено влиянием на спектральную плотность зависящих от волнового вектора подынтегральных модулирующих множителей (см. (33)) — константы $|D_{kr}|^2$ и среднего числа фононов $\langle n_{kr} \rangle$, а также наличием в знаменателе функции Грина не квадратичного, а линейного по дисперсии фононов слагаемого.

В области частот, где $\Omega < 0$, вклад в плотность колебаний дает третье слагаемое правой части (33), формулы при этом отличаются от (37) и (38) только отсутствием в числителе температурной экспоненты.

Так как плотность фоновых состояний на концах акустической полосы обращается в нуль, действительная часть рассматриваемых слагаемых для $|\Omega| \gg \omega_m$ убывает как $1/|\Omega|$. При приближении к границам полосы она возрастает по абсолютной величине, достигает максимума, затем убывает и в центре тяжести распределения, проходя через нуль, меняет знак [34]. Величина максимума вблизи краев полосы для второго слагаемого порядка

$$\operatorname{Re} S = C_2 \approx \left| \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{|D_{kr}|^2 (1 + \langle n_{kr} \rangle)}{\hbar \omega_{kr}} d\mathbf{k} \right|,$$

для третьего — порядка

$$\operatorname{Re} S = C_3 \approx \left| \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{|D_{kr}|^2 \langle n_{kr} \rangle}{\hbar \omega_{kr}} d\mathbf{k} \right|.$$

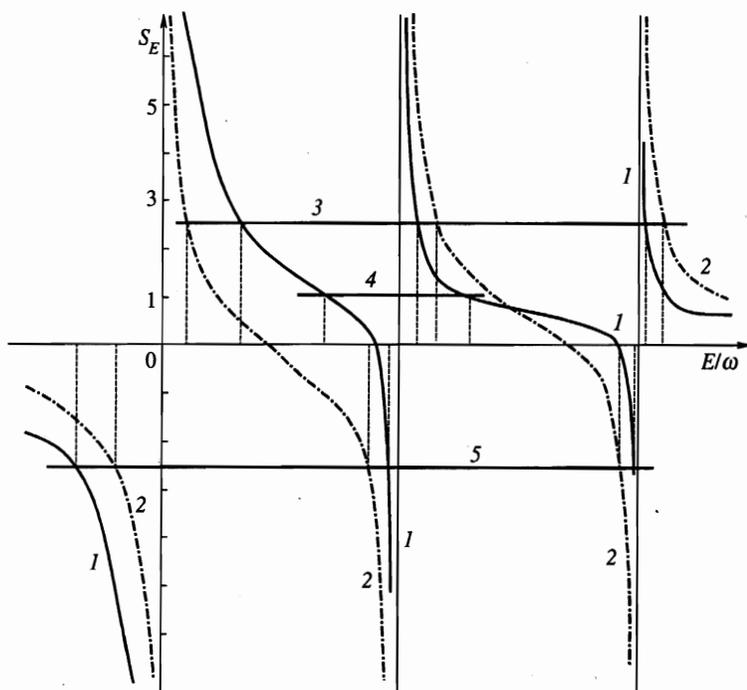
Далее, поскольку при подходе к любой из дискретных частот, где Ω обращается в нуль, действительная часть первого слагаемого меняет знак и расходится, а второе и третье слагаемые конечны, то при $|1/\varepsilon_{q_0}| > C_2, C_3$ число корней уравнения (31) совпадает с полным набором дискретных колебаний системы. Второе и третье слагаемые в этом случае играют роль некоторых поправок к положению уровня.

Рассмотрим теперь несколько подробнее структуру распределения дискретных корней в нулевом приближении. В (33) для этого выделим часть, соответствующую, например, одной из внутримолекулярных ветвей колебаний. Качественная картина, описывающая ситуацию, приведена на рисунке. В расчете использовалось 20 первых членов суммы

$$\operatorname{Re} S \approx \exp(-\alpha^2) \sum_{\nu} \frac{\alpha^{2\nu}}{\nu!} \frac{1}{E - \varepsilon^0 - \omega\nu}. \quad (39)$$

За начало отсчета по оси абсцисс выбрана точка $E = \varepsilon^0$.

Как видно из рисунка, в отличие от изолированной молекулы в кристалле колебательные серии не эквидистантны, наибольший сдвиг имеет место на начальном участке спектра. Для $\varepsilon_{q_0\mu} < 0$ энергии колебательных подуровней превышают частоту исходного фонона, если $\varepsilon_{q_0\mu} > 0$, то они меньше. Так, при $\alpha^2 = 0.1$ (кривая 1) и $\omega/\varepsilon_{q_0\mu} = 1$ (прямая 4) вклад в фоновую частоту первого электронно-колебательного перехода равен 0.6ω . При удалении в фиолетовую сторону с ростом чисел заполнения искажения фоновых частот уменьшаются, а вместе с этим для поляризованных переходов уменьшается и давидовское расщепление. Рассмотренный эффект «растягивания» или «сжатия»



Графическое решение уравнения (31) — $S_E \varepsilon_{q_0} / \omega = 1$ в безразмерных единицах, где $S_E = \exp(-\alpha^2) \sum \alpha^{2\nu} / \{ \nu! [(E - \varepsilon^0) / \omega - \nu] \}$: 1 — $\alpha^2 = 0.1$, 2 — $\alpha^2 = 1.0$, 3 — $\omega / \varepsilon_{q_0} = 2.5$, 4 — $\omega / \varepsilon_{q_0} = 1.0$, 5 — $\omega / \varepsilon_{q_0} = -2.5$

частоты колебаний и связанная с этим неэквиливантность в серии в гармоническом приближении являются следствием нелинейности уравнений для функций Грина.

В области частот, где действительная часть первого слагаемого в (33) мала (см. рисунок), может возникнуть ситуация, когда главный вклад в $\text{Re } S$ дают акустические ветви (как правило, ω_m не превышает наименьшую из частот внутримолекулярных или оптических колебаний). Если в этом случае $1/\varepsilon_{q_0\mu}$ по абсолютной величине меньше константы C_2 или C_3 и совпадает с ними по знаку, уравнения (31), (32) могут иметь дополнительные к дискретным частотам корни (решения (31) и (32), вообще говоря, не совпадают). Соответствующие резонансы в спектре поглощения будут тем выраженнее, чем меньше в этой области величина $-\text{Im } S$ (например, на краях акустической полосы).

Таким образом, на основании качественного анализа можно сказать, что каждый из дискретных подуровней, обусловленный переходом с участием внутримолекулярного или оптического фононов (при неучете их дисперсии), в том числе и чисто экситонный переход, сопровождается широкополосным поглощением, протяженность которого определяется границами акустической полосы. Кроме того, в пределах акустической полосы возможны дополнительные резонансы, связанные с так называемыми квазистационарными состояниями [33] (формально все состояния, связанные с решениями уравнений (31), (32), являются квазистационарными, поскольку при учете многофоновых переходов для акустических ветвей спектра при $T \neq 0$ спектральная плотность будет отличной от нуля на всем энергетическом интервале).

Используя вышесказанное, можно теперь непротиворечивым образом интерпретировать ситуацию на начальном участке спектра поглощения кристалла нафталина (см. Введение). Действительно, узкий а-поляризованный резонанс является изолированным решением (31) в области $E < \varepsilon^0$ ($\varepsilon_{q_0\mu} < 0$). В б-поляризации $\varepsilon_{q_0\mu} > 0$, и низшее решение уравнения попадает в область акустической полосы и потому не имеет выраженного резонансного характера. Протяженность же широкополосного поглощения, энергетическое положение максимумов в обеих поляризациях (они совпадают [15, 17]) хорошо согласуются с данными [35] по плотности фононных состояний в кристалле нафталина, и поэтому сама полоса, как нам представляется, имеет преимущественно колебательную природу.

Поскольку экспериментальные данные по силе осциллятора основывались на измерении площади под колебательной кривой, что является, очевидно, некорректным, противоречие между малой силой осциллятора в изолированной молекуле и ее аномально большой величиной в кристалле снимается. Далее, поскольку в нашей интерпретации максимум в б-поляризации не является компонентой давидовского дублета бесфононного перехода, то снимается и противоречие, связанное с аномально большой величиной давидовского расщепления. Для поисков истинной б-компоненты или ее следов необходимы специальные и, по-видимому, весьма тонкие измерения.

При большой силе осциллятора, когда радиационная ширина внутримолекулярного перехода становится соизмеримой с шириной зоны акустического фона и частотами оптических колебаний, идентификация компонент давидовского дублета также не является тривиальной. Так, в кристалле антрацена в полосу электронного перехода попадают частоты шести ветвей оптических колебаний решетки от 30 до 100 см^{-1} [36], и поэтому результирующий максимум в каждой из компонент формируется, по существу, наложением сложным образом перекрывающихся между собой фононных крыльев и собственной полосы электронного перехода.

Полученные в работе формулы позволяют также объяснить изложенные во Введении экспериментальные факты, касающиеся аномальной температурной зависимости и аномалий в изотопически замещенных кристаллах. Так, если $\varepsilon_{q_0\mu} < 0$, то решение уравнения (31), связанное с электронным состоянием, находится в области частот $E < \varepsilon^0$, где спектральная плотность фононов при гелиевых температурах формируется в основном за счет квантовых переходов с колебательных подуровней акустических колебаний решетки на уровень электронного возбуждения и поэтому мала. Поскольку при низких температурах главный вклад в температурную зависимость $\text{Re } S$ вносят линейные по $\langle n \rangle$ члены, а они согласно (33) имеют противоположные знаки, то в некоторой узкой области температур положение электронного уровня не должно меняться. В этом случае интенсивность поглощения в максимуме резонансной полосы есть

$$-\text{Im } G_{q_0\mu} \propto -\frac{1}{(\varepsilon_{q_0\mu})^2 \text{Im } S_E} \propto e^u \quad (40)$$

и, таким образом, с ростом T должна увеличиваться.

Формулой (40), как нетрудно увидеть, описывается и рост интенсивности поглощения при увеличении массы изотопа.

Для герцберг-теллеровских состояний с участием неполносимметричного внутримолекулярного фона в силу локализованного характера возбуждения интенсивность поглощения в максимуме изолированного резонанса, согласно (30), должна всегда уменьшаться как с ростом температуры, так и с ростом массы изотопа. Такая законо-

мерность подтверждается данными работы [8] на примере M -полосы кристалла нафталина. Поскольку широкополосная часть здесь является спектральным проявлением плотности фононных состояний, изучение ее структуры может служить хорошим дополнением к методике с использованием нейтронов [35].

Что касается вопроса о наблюдаемой на опыте независимости давыдовского расщепления от массы изотопа [8, 10, 12], то сравнение теории с экспериментом на данном этапе нам представляется преждевременным, поскольку в нашей работе оспаривается принятая ранее интерпретация полос.

Интересная экспериментальная возможность определения терма молекулы в кристалле (величины ε^0) следует из (15), (28). Как видно из этих формул, при низких температурах спектральная плотность фононов в точке $E = \varepsilon^0$ очень мала и зависимость от температуры здесь заметно слабее, чем на других участках спектра. Такая точка отчетливо видна на рисунке для разнотемпературных кривых интенсивности поглощения кристалла нафталина в работе [17].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода двухвременных запаздывающих функций Грина в работе рассмотрено влияние фононных возбуждений (как решеточных, так и внутримолекулярных) на оптические спектры молекулярных кристаллов в области экситонного поглощения. Конкретно рассмотрен случай, когда электронно-колебательное взаимодействие учитывалось в диагональных по электронным операторам членах гамильтониана.

Решение цепочки нелинейных зацепляющихся уравнений для фурье-образа функции Грина проведено методом последовательных приближений. Полученный результат представлен в виде неограниченного ряда по возрастающему порядку фононных корреляционных функций. С использованием частичного расщепления каждой из корреляционных функций из ряда выделена и просуммирована единственная подпоследовательность, дающая конечный вклад в интегральную интенсивность спектра поглощения. Показано, что влияние других подпоследовательностей, не дающих вклада в интегральную интенсивность, сводится к некоторому искажению спектра на величину порядка 20%.

Анализ результатов расчета позволяет провести такую классификацию возбужденных состояний кристалла: все состояния, кроме тех, что образованы через герцбергтеллеровский внутримолекулярный переход с участием неполносимметричного фона, являются одночастичными, последние — локализованными (одночастичные в том смысле, что электронное возбуждение и равновесная деформация самосогласованным образом движутся по кристаллу как единое целое с одним волновым вектором).

Полученные формулы позволили объяснить ряд аномалий в спектрах поглощения молекулярных кристаллов. В частности, для экситонного резонанса, если он сдвинут в сторону длинных волн от терма молекулы, показано, что при низких температурах в некотором интервале интенсивность в максимуме полосы может быть пропорциональна обратному значению интеграла наложения, т. е. с ростом температуры должна увеличиваться. В этом же случае должна иметь место и аномальная зависимость от массы молекулы в изотопически замещенных кристаллах — интенсивность в максимуме резонанса возрастает с увеличением массы изотопа.

Для нижней части спектра кристалла нафталина дана новая интерпретация: ν -поляризованное широкополосное поглощение принадлежит не чисто электронному переходу, а связано с плотностью длинноволновых фононных состояний кристалла. Такой подход снимает противоречие между малой силой осциллятора перехода в изолированной молекуле и несравнимо превышающей ее интенсивностью поглощения в кристалле, поскольку в данном случае применяемая методика измерения силы осциллятора бесфононного перехода по площади под колебательной кривой является некорректной. По этой же причине снимается и противоречие, связанное с аномально большой величиной давидовского расщепления.

Предложена также методика экспериментального определения важного реперного микропараметра системы — терма молекулы в кристалле.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Вывод и решение уравнений для функций Грина

Построим вначале уравнение для функции (8). Дифференцируя по времени, получим

$$i \frac{\partial}{\partial t} G_{nm}(t) = \delta(t) \langle V_n V_m^+ \rangle \delta_{nm} + \varepsilon^0 G_{nm}(t) - \\ - i\theta(t) \langle \exp(iH_R t) [V_n H_n] B_n \exp(-iHt) B_m^+ V_m^+ \rangle - \\ - i\theta(t) \sum_l M_{nl}^0 \langle \exp(iH_R t) V_n V_n^+ B_l V_l \exp(-iHt) B_m^+ V_m^+ \rangle. \quad (\text{П.1})$$

Здесь

$$H_n = H_R + H_n^v, \quad (\text{П.2})$$

$$H_n^v = \sum_{l_s} \omega_s^0 a_{l_s}^+ a_{l_s} + \sum_s \Delta \omega_s^0 a_{ns}^+ a_{ns}. \quad (\text{П.3})$$

Учитывая различные правила усреднения для обеих фононных подсистем, в третьем слагаемом правой части (П.1) ради симметричности в записи мы ввели не влияющий на конечный результат дополнительный член $-H_n^v V_n$.

Дифференцируя теперь это слагаемое по времени и продолжая таким образом процесс неограниченно, получим цепочку нелинейных уравнений, в которой ν -е уравнение будет выглядеть следующим образом:

$$i \frac{\partial}{\partial t} G_{nm}^\nu(t) = \delta(t) \langle \tilde{K}_n^\nu \rangle \delta_{nm} + \varepsilon^0 G_{nm}^\nu(t) + G_{nm}^{\nu+1}(t) + \sum_l M_{nl}^0 G_{n,lm}^\nu(t). \quad (\text{П.4})$$

В этом выражении

$$\tilde{K}_n^\nu = K_n^\nu V_n^+, \quad (\text{П.5})$$

где K_n^ν — коммутатор ν -го порядка оператора V_n с H_n ,

$$G_{nm}^\nu(t) = -i\theta(t) \langle \exp(iH_R t) K_n^\nu B_n \exp(-iHt) B_m^+ V_m^+ \rangle, \quad (\text{П.6})$$

$$G_{n,lm}^\nu(t) = -i\theta(t) \left\langle \exp(iH_R t) \tilde{K}_n^\nu B_l V_l \exp(-iHt) B_m^+ V_m^+ \right\rangle. \quad (П.7)$$

Нелинейность уравнения (П.4) обусловлена наличием в правой части последнего члена, где по сравнению с дифференцируемой функцией степень оператора V повышена на единицу (ср. (П.6) и (П.7)).

Перейдя далее в слагаемых цепочки к интегралу Фурье и подставляя каждое из $G_{nm}^\nu(E)$ в предыдущее уравнение, найдем выражение для функции Грина в приближении первого итерационного цикла:

$$G_{nm}^\nu(E + i\gamma) = \sum_{\nu \rightarrow +0}^{\infty} \frac{1}{(E - \varepsilon^0 + i\gamma)^{\nu+1}} \left[\langle \tilde{K}_n^\nu \rangle \delta_{nm} + \sum_1' M_{nl}^0 G_{n,lm}^\nu(E + i\gamma) \right]. \quad (П.8)$$

Следующий шаг состоит в получении аналогичной цепочки уравнений для функции $G_{n,lm}^\nu$. Результат второго итерационного цикла имеет вид

$$G_{n,lm}^\nu(E + i\gamma) = \sum_{\nu_1 \rightarrow +0}^{\infty} \frac{1}{(E - \varepsilon^0 + i\gamma)^{\nu_1+1}} \left[\langle \tilde{K}_{nm}^{\nu\nu_1} \rangle \delta_{lm} + \sum_p' M_{lp}^0 G_{nl,pm}^{\nu\nu_1}(E + i\gamma) \right], \quad (П.9)$$

где

$$\tilde{K}_{nm}^{\nu\nu_1} = K_{nm}^{\nu\nu_1} V_m^+, \quad (П.10)$$

$K_{nm}^{\nu\nu_1}$ — коммутатор ν_1 -го порядка произведения $\tilde{K}_n^\nu V_m$ с оператором H_m (П.2), $G_{nl,pm}^{\nu\nu_1}(E + i\gamma)$ — фурье-образ функции

$$G_{nl,pm}^{\nu\nu_1}(t) = -i\theta(t) \left\langle \exp(iH_R t) \tilde{K}_n^{\nu\nu_1} B_p V_p \exp(-iHt) B_m^+ V_m^+ \right\rangle. \quad (П.11)$$

Уравнение для (П.11) и все последующие циклы строятся по аналогии с (П.8) и (П.9).

В дальнейшем при рассмотрении коммутаторов типа (П.5), (П.10) нам будет удобно пользоваться представлением

$$K_n^\nu = \sum_{p=0}^{\nu} C_\nu^p (-1)^p (H_n)^p V_n (H_n)^{\nu-p} = \frac{\nu!}{2\pi i} \oint_{|z|=0} \frac{\exp(-zH_n) V_n \exp(zH_n)}{z^{\nu+1}} dz, \quad (П.12)$$

где C_ν^p — биномиальные коэффициенты.

Используя теперь представление (П.12), а также коммутативность a_{ns}^+ , a_{ns} и b_{kr}^+ , b_{kr} , коммутатор любого порядка можно записать в виде

$$\tilde{K}_{n_1, \dots, n_j}^{\nu_1, \dots, \nu_j} = \prod_{l=1}^j \frac{\nu_l!}{2\pi i} \oint_{|z_l|=0} \frac{dz_l}{z_l^{\nu_l+1}} K_v(z_1, \dots, z_j) K_R(z_1, \dots, z_j), \quad (П.13)$$

$$K_v(z_1, \dots, z_j) = \prod_{p=1}^j \exp(-z_p H_{n_p}^v) T_q \prod_{q=1}^j P_{n_q} \exp(z_q H_{n_q}^v) P_{n_q}^+, \quad (П.14)$$

$$K_R(z_1, \dots, z_j) = \prod_{p=1}^j \exp(-z_p H_R) T_q \prod_{q=1}^j F_{n_q} \exp(z_q H_R) F_{n_q}^+. \quad (\text{П.15})$$

Здесь символом T_q обозначено упорядоченное произведение по индексу q групп операторов, стоящих под знаком произведения. Усредняя далее (П.15) с помощью матрицы плотности

$$\rho = \frac{\exp(-H_R/kT)}{\text{Sp} [\exp(-H_R/kT)]} \quad (\text{П.16})$$

и замечая, что

$$\exp(-z H_R) \exp(D_n^{kr} b_{kr}) \exp(z H_R) = \exp [D_n^{kr} \exp(\omega_{kr} z) b_{kr}], \quad (\text{П.17})$$

$$\exp(-z H_R) \exp [-(D_n^{kr})^* b_{kr}^+] \exp(z H_R) = \exp [-(D_n^{kr})^* \exp(-\omega_{kr} z) b_{kr}^+], \quad (\text{П.18})$$

получим

$$\langle K_R(z_1, \dots, z_j) \rangle = \prod_{kr} \prod_{q=1}^j \exp \left\{ |D_{kr}|^2 \left[(\exp(\omega_{kr} z_q) - 1) + \left(\exp\left(\frac{\omega_{kr} z_q}{2}\right) - \exp\left(-\frac{\omega_{kr} z_q}{2}\right) \right)^2 \langle n_{kr} \rangle \right] \right\} \exp \left\{ |D_{kr}|^2 \sum_{l=1}^{j-1} \sum_{i>l}^j \left[f_{n_l n_i}^{kr} (1 + \langle n_{kr} \rangle) + \tilde{f}_{n_l n_i}^{kr} \langle n_{kr} \rangle \right] \right\}, \quad (\text{П.19})$$

где

$$f_{n_l n_i}^{kr} = \exp [ik(n_l - n_i)] [\exp(\omega_{kr} z_l) - 1] [\exp(\omega_{kr} z_i) - 1] \prod_{l < q < i} \exp(\omega_{kr} z_q), \quad (\text{П.20})$$

$$\tilde{f}_{n_l n_i}^{kr} = \exp [-ik(n_l - n_i)] [1 - \exp(-\omega_{kr} z_l)] [1 - \exp(-\omega_{kr} z_i)] \prod_{l < q < i} \exp(-\omega_{kr} z_q), \quad (\text{П.21})$$

$\langle n_{kr} \rangle = [\exp(\omega_{kr}/kT) - 1]^{-1}$ — среднее число решеточных фононов с квантовыми числами n_{kr} при температуре T .

Если в вибронной подсистеме пренебречь квадратичным взаимодействием, то из формулы (П.19) легко получается выражение для среднего значения коммутатора (П.14). Заменяв $|D_{kr}|^2$ на α_s^2 и усреднив по основному состоянию подсистемы, имеем

$$\langle K_v(z_1, \dots, z_j) \rangle = \prod_s \prod_{q=1}^j \exp \{ \alpha_s^2 [\exp(\omega_s^0 z_q) - 1] \} \prod_{l \neq p} (1 + \delta_{n_l n_p} f_{l_p}^s), \quad (\text{П.22})$$

$$f_{l_p}^s = \exp \left\{ \alpha_s^2 \left[\exp(\omega_s^0 z_l) - 1 \right] \left[\exp(\omega_s^0 z_p) - 1 \right] \prod_{i \neq l, p} \exp(\omega_s^0 z_i) \right\} - 1. \quad (\text{П.23})$$

Индекс i принимает здесь только значения, лежащие в интервале между бóльшим и меньшим из пары чисел l и p .

Принимая во внимание, что

$$\exp(-zH_n^v)(a_{ns})^p \exp(zH_n^v) = [a_{ns} \exp(\omega_s^f z)]^p, \quad (\text{П.24})$$

$$\exp(-zH_n^v)(a_{ns}^+)^p \exp(zH_n^v) = [a_{ns}^+ \exp(-\omega_s^f z)]^p \quad (\text{П.25})$$

и

$$\exp(\alpha_s a_{ns}) \exp(\beta_s a_{ms}^+) = \exp(\beta_s a_{ms}^+) \exp(\alpha_s a_{ns}) \{1 + \delta_{nm} [\exp(\alpha_s \beta_s) - 1]\}, \quad (\text{П.26})$$

формулу (П.22) можно получить и непосредственно из (П.14), предварительно упорядочив экспоненциальные операторы с помощью соотношения (П.26).

При учете дефекта частоты $\Delta\omega$ структура выражения (П.22) не меняется, но формула (П.23) принимает очень громоздкий вид.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Расщепление корреляционных функций

Для проведения операции расщепления нам будет удобно считать порядком коррелятора число групп сомножителей, пронумерованных одним и тем же индексом упорядоченного произведения. Таким образом, в первом члене ряда (10) стоит коррелятор первого порядка, во втором — второго и т. д. Если теперь среднее значение (П.14) и (П.15) заменить на произведение средних значений экспоненциальных операторов

$$\exp(-z_q H_{n_q}^v) P_{n_q} \exp(z_q H_{n_q}^v) P_{n_q}^+$$

и

$$\exp(-z_q H_R) F_{n_q} \exp(z_q H_R) F_{n_q}^+$$

соответственно, то коррелятор j -го порядка факторизуется и мы получим

$$\langle \tilde{K}_{n_1 \dots n_j}^{\nu_1 \dots \nu_j} \rangle \approx \prod_{q=1}^j \langle \tilde{K}_{n_q}^{\nu_q} \rangle. \quad (\text{П.27})$$

Рассматриваемое приближение эквивалентно учету в (П.19) и (П.22) слагаемых, не зависящих от координат.

Для оценки вклада членов, зависящих от координат, рассмотрим в корреляторе (П.22) слагаемые, пропорциональные $\delta_{n_l n_p}$. Ограничимся для простоты одной ветвью колебаний.

Замечая, что по резонансному взаимодействию запрещены спаривания операторов, принадлежащих одному и тому же узлу решетки ($n_l = n_p$), нетрудно в каждом из корреляторов подсчитать число возможных сверток, имеющих одинаковую структуру. Идентичными по структуре будут те свертки, которые получаются при спаривании операторов с равными по абсолютной величине разностями $|p - l|$. Со значением $|p - l|_{\min} = 2$ в корреляторе 3-го порядка имеется одна свертка, 4-го порядка — две,

в пятом — три и т.д. Свертка с $|p - l| = 3$ встречается один раз в корреляторе 4-го порядка, в корреляторе 5-го — два раза, так что в каждом последующем корреляторе число сверток этого типа также увеличивается на единицу. Нетрудно подсчитать, что число допустимых спариваний с любым из $\Delta_{pl} = |p - l|$ в корреляторе j -го порядка равно $j - \Delta_{pl}$.

Теперь в явном виде можно записать и вклад в сумму (10) от сверток рассматриваемого типа. Для кристалла простой кубической симметрии с одной молекулой в элементарной ячейке получим (учитывается франк-кондоновский переход)

$$G'_{nm}(E) = \sum_{j=3}^{\infty} g_j, \tag{П.28}$$

где

$$g_3 = \delta_{nm} K_3 = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{Q}} \exp \{i\mathbf{Q}(\mathbf{n} - \mathbf{m})\} K_3,$$

$$g_4 = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{Q}} \exp \{i\mathbf{Q}(\mathbf{n} - \mathbf{m})\} (K_4 + 2\varepsilon_{\mathbf{Q}} S_E K_3), \dots,$$

$$g_{\nu} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{Q}} \exp \{i\mathbf{Q}(\mathbf{n} - \mathbf{m})\} \sum_{p=1}^{\nu-2} p(\varepsilon_{\mathbf{Q}} S_E)^{p-1} K_{\nu-p+1}, \dots, \tag{П.29}$$

$$K_{r \geq 3} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{Q}'} (\varepsilon_{\mathbf{Q}'})^{r-1} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\alpha^{2l}}{l!} (B_l)^2 (S_l)^{r-1}. \tag{П.30}$$

Здесь

$$B_l = \sum_{p=0}^l C_l^p (-1)^{l-p} S_p, \tag{П.31}$$

$$S_p = \exp(-\alpha^2) \sum_{q=0}^{\infty} \frac{\alpha^{2q}}{q!} \frac{1}{E - \varepsilon^0 - (p+q)\omega^0 + i\gamma}, \tag{П.32}$$

$$S_E = S_{p=0}. \tag{П.33}$$

В формулах (П.29) сначала соберем слагаемые, содержащие величину K_r с одинаковыми значениями r , затем полученные подпоследовательности просуммируем по индексу r . В результате имеем

$$G'_{nm}(E) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{Q}} \exp \{i\mathbf{Q}(\mathbf{n} - \mathbf{m})\} G'_{\mathbf{Q}}(E), \tag{П.34}$$

$$G'_{\mathbf{Q}}(E) = \frac{1}{(1 - \varepsilon_{\mathbf{Q}} S_E)^2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\alpha^{2l}}{l!} (B_l)^2 \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{Q}'} \frac{\varepsilon_{\mathbf{Q}'}^2 S_l}{1 - \varepsilon_{\mathbf{Q}'} S_l}. \tag{П.35}$$

Можно показать, что выражение (П.35) формально разбивается на группы слагаемых вида

$$G'_Q(E) = \sum \dots \left[\frac{1}{\varepsilon_s - \varepsilon_s^l} \frac{1}{(E - \varepsilon^0 - \varepsilon_s + i\gamma)^2} - \frac{1}{(\varepsilon_s - \varepsilon_s^l)^2} \left(\frac{1}{E - \varepsilon^0 - \varepsilon_s + i\gamma} - \frac{1}{E - \varepsilon^0 - \varepsilon_s^l + i\gamma} \right) \right] + \dots + \left[\frac{1}{\varepsilon_s - (p+q)\omega^0} \frac{1}{[E - \varepsilon^0 - (p+q)\omega^0 + i\gamma]^2} - \frac{1}{[\varepsilon_s - (p+q)\omega^0]^2} \left(\frac{1}{E - \varepsilon^0 - \varepsilon_s + i\gamma} - \frac{1}{E - \varepsilon^0 - (p+q)\omega^0 + i\gamma} \right) \right], \quad (\text{П.36})$$

где ε_s и ε_s^l — корни уравнений $1 - \varepsilon_Q \text{Re } S_E = 0$ и $1 - \varepsilon_Q' \text{Re } S_l = 0$ соответственно.

Очевидно,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \text{Im } G'_Q(E) dE = 0. \quad (\text{П.37})$$

Так как $G'_Q(E)$ является аналитической функцией комплексного переменного, то формула (П.36) допускает простую гидродинамическую аналогию [37]: описывает потенциальное течение несжимаемой жидкости, комплексная скорость которой инициируется системами диполей (первые слагаемые в квадратных скобках) и дублетами точечных источников (вторые слагаемые) с одинаковыми по абсолютной величине, но противоположными по знаку обильностями. В этой интерпретации функция $G_{Q\mu}(E)$ (14) описывает течение жидкости, инициируемое системой изолированных точечных источников.

Литература

1. В. М. Агранович, *Теория экситонов*, Наука, Москва (1968).
2. А. С. Давыдов, *Теория молекулярных экситонов*, Наука, Москва (1968).
3. В. М. Агранович, М. Д. Галанин, *Перенос энергии в конденсированных средах*, Наука, Москва (1978).
4. В. Л. Броуде, Э. И. Рашба, Е. Ф. Шека, *Спектроскопия молекулярных экситонов*, Энергоиздат, Москва (1981).
5. К. К. Ребане, *Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных кристаллов*, Наука, Москва (1968).
6. И. А. Малкин, В. И. Манько, *Динамические симметрии и когерентные состояния квантовых систем*, Наука, Москва (1979).
7. И. С. Осадько, УФН **128**, 31 (1979).
8. E. F. Sheka and I. P. Terenetskaia, *Chem. Phys.* **8**, 996 (1975).
9. S. L. Robinette, S. H. Stevenson, and G. J. Smoll, *J. Chem. Phys.* **69**, 5231 (1978).
10. В. Л. Броуде, Препринт ИФТТ АН СССР, Москва, Черноголовка (1973).
11. J. Tokura and T. Koda, *J. Lumin.* **18/19**, 467 (1979).

12. D. P. Craig and S. H. Walmsley, *Mol. Phys.* **4**, 113 (1968).
13. D. W. Schlosser and M. R. Philpott, *J. Chem. Phys.* **77**, 1969 (1982).
14. Д. Крейг, С. Уолмсли, в сб. *Физика и химия твердого состояния органических соединений*, под ред. Ю. А. Пентина, Мир, Москва (1967), с. 511.
15. И. В. Бровченко, В. И. Товстенко, М. Т. Шпак, *ФТТ* **31**(12), 1 (1989).
16. S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **42**, 2948 (1965).
17. М. С. Соскин, *Укр. физ. журн.* **5**, 707 (1960).
18. И. П. Теренецкая, *ЖОС* **36**, 516, (1974).
19. Н. И. Остапенко, М. П. Черноморец, М. Т. Шпак, *Укр. физ. журн.* **21**, 272 (1976).
20. Э. И. Рашба, *ЖЭТФ* **54**, 542 (1968).
21. A. A. Serikov, *Phys. Stat. Sol. (b)* **44**, 733 (1971).
22. M. Cini and M. Cuzzo, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 9011 (1996).
23. Y. Zhao, D. W. Brown, and K. Lindenberg, *J. Chem. Phys.* **100**, 2335 (1994).
24. C. Qinghu, F. Minghu, Z. Qirui et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 7139 (1996).
25. C. Qinghu, W. Kelin, and W. Shaolong, *Phys. Rev. B* **50**, 14583 (1994).
26. P. Petelenz, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 439 (1994).
27. P. Petelenz, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 605 (1995).
28. Ю. А. Фирсов, *Полярны*, Наука, Москва (1975).
29. F. Duschinsky, *Acta Physicochim. U.R.S.S.* **2**, 551 (1937).
30. N. I. Ostapenko, V. I. Sugakov, M. P. Chernomores et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **93**, 493 (1979).
31. Л. Ландау, Е. Лифшиц, *Квантовая механика (нерелятивистская теория)*, Гостехтеориздат, Москва, Ленинград (1948).
32. И. М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **17**, 1017 (1947); *ЖЭТФ* **17**, 1076 (1947).
33. А. М. Косевич, *Основы механики кристаллической решетки*, Наука, Москва (1972).
34. Ю. А. Изюмов, М. В. Медведев, *Теория магнитоупорядоченных кристаллов с примесями*, Наука, Москва (1970).
35. Э. Л. Боженков, И. Натканец, Е. Ф. Шека, *ЖЭТФ* **70**, 1027 (1976).
36. M. Suzuki, T. Yokuama, and M. Ito, *Spectrochim. Acta A* **24**, 109 (1968).
37. М. А. Лаврентьев, Б. В. Шабат, *Проблемы гидродинамики и их математические модели*, Наука, Москва (1977).