

## Кинематический квазивакансионный биэкситон Френкеля в давидовском мультиплете

© О.А. Дубовский

Физико-энергетический институт,  
249020 Обнинск, Калужская обл., Россия

(Поступила в Редакцию 30 июня 1998 г.)

Показано, что вследствие паулионного типа экситонов Френкеля в молекулярных кристаллах, таких как антрацен, с несколькими молекулами в элементарной ячейке, связанные биэкситоны существуют при отсутствии динамического экситон-экситонного притяжения. Связывание экситонов в идеальных кристаллах такого типа осуществляется тем же кинематическим эффектом, который приводит к локализации экситонов в неидеальных кристаллах вблизи дефектов — вакансий. В спектре возбуждений резонансный пик найденного биэкситона находится внутри полосы, отвечающей сумме энергий экситонов разноименных компонент давидовского дублета, расположенной между полосами суммарных энергий экситонов одноименных компонент дублета. Получено соответствующее дисперсионное уравнение, определены энергия и волновая функция биэкситона.

В настоящее время проводятся теоретические и экспериментальные исследования спектров связанных комплексов многочастичных элементарных возбуждений — биэкситонов, бифононов, трифононов и т.д. [1–5]. Связывание экситонов в биэкситонные комплексы приводит к резкому увеличению двухфотонного поглощения, появлению новых резонансных линий, изменению нелинейной восприимчивости. Экспериментально обнаружены и интенсивно исследуются биэкситоны Ванье-Мотта, однако биэкситоны Френкеля экспериментально не обнаружены. В [1–4] изучалась возможность образования связанных биэкситонов Френкеля в молекулярных кристаллах. При этом основным фактором, принципиально определяющим связывание экситонов в пары, считалось динамическое экситон-экситонное взаимодействие. В [4] это взаимодействие определялось, как и при сверхпроводимости, экситон-фононным взаимодействием. В [1–3] соответствующие константы ангармонического взаимодействия определялись матричными элементами операторов межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействий. В соответствии со знаком константы ангармонизма изолированный терм биэкситона отщеплялся от зоны двухэкситонных диссоциированных состояний в высокочастотную или низкочастотную область. Следует, однако, отметить, что эти матричные элементы — более высокого порядка теории возмущений, чем тот, который определяет константы разрушающего биэкситон трансляционного движения экситонов, в частности, ширину экситонных зон. Поэтому обнаружение биэкситонов такого типа будет, по-видимому, затруднительно.

В данной работе показано, что даже при отсутствии указанного выше динамического экситон-экситонного взаимодействия в кристаллах типа антрацена со сложной структурой, с несколькими молекулами в элементарной ячейке существуют спектрально выделенные биэкситонные возбуждения внутри давидовского мультиплета двухэкситонных диссоциированных состояний. В области одночастичных состояний с энергией  $\sim 3.3$  eV в кристалле антрацена находится зона синглетных экситонов,

в которую разрешен дипольный оптический переход. Характерная энергия диполь-дипольного межмолекулярного взаимодействия  $\sim 5.4$  meV, расщепление давидовского дублета  $\sim 100$  meV и ширина экситонных зон дублета в зависимости от направления волнового вектора  $\sim 50$ – $5$  meV. Связывание экситонов Френкеля в идеальных кристаллах, например такого типа, осуществляется, как показано далее, тем же кинематическим эффектом, который приводит к локализации экситонов в неидеальных кристаллах вблизи дефектов — вакансий. В [6] было получено соответствующее уравнение для определения энергии такого локального экситона и показано, что резонансный терм этого экситона находится между экситонными зонами различного типа. Уравнение для энергии такого экситона может быть получено из уравнения для энергии экситона, локализованного вблизи дефекта, — изотопической примеси со смещением терма изотопа  $\Delta$ , если совершить формальный переход  $\Delta \rightarrow \infty$ , совершенно уводящий терм изотопа из ближайшей к экситонной зоне области, что и соответствует динамически наличию незаполненного узла — вакансии. Волновая функция экситона, отвечающего этому терму, абсолютно локализована на этом узле. Волновая функция экситона, локализованного вблизи такой вакансии, в этом узле равна, естественно, нулю. Как известно, проблема двух тел, двух экситонов может быть сведена к одночастичной задаче с приведенной массой. Экситоны Френкеля, как элементарные возбуждения, являются паулионами. После соответствующего перехода от операторов Паули, отвечающих экситону Френкеля [6], к Бозе-операторам константа контактного ангармонического экситон-экситонного взаимодействия  $A$  определяет энергию и радиус связанного состояния [7], как и  $\Delta$  в одночастичной задаче определяет энергию и радиус локального экситона. При предельном переходе  $A \rightarrow \infty$  терм связанного биэкситонного состояния в кристалле с одной молекулой в элементарной ячейке совершенно уводится из области несвязанных двухэкситонных состояний, радиус связанного состояния уменьшается

и две Бозе-частицы локализируются на одном и том же узле. При этом для остальных двухчастичных состояний несвязанных, но взаимно рассеивающихся экситонов волновая функция при совпадении узлов равна нулю, что и отвечает принципу Паули для экситонов Френкеля. В кристаллах с двумя молекулами в элементарной ячейке при таком предельном переходе  $A \rightarrow \infty$  один из двух термов связанных состояний, отщепившихся от полос давидовского дублета в области двухчастичных состояний, "тормозится" в межзонной области так же, как это происходит с термом локализованного на вакансии экситона. При этом двухчастичная волновая функция этого состояния при совпадении узлов тождественно равна нулю, что соответствует паулионному типу экситонов Френкеля — два экситона не могут находиться на одном и том же узле. Отметим, что в спектре возбуждений резонансный пик этого биэкситона находится внутри полосы, отвечающей сумме энергий экситонов разноименных компонент давидовского дублета и расположенной между полосами суммарных энергий экситонов одноименных компонент давидовского дублета. Далее получено соответствующее дисперсионное уравнение, определены энергия и волновая функция биэкситона найденного типа. При этом используется предельный переход  $A \rightarrow \infty$  в системе взаимодействующих Бозе-частиц, приводящий к адекватному описанию спектра двухчастичных возбуждений паулионного типа.

Гамильтониан системы экситонов Френкеля — элементарных возбуждений паулионного типа был получен в [6,8,9] как квадратичная форма по операторам Паули  $P_n$  ( $n$  — узлы решетки), подчиняющимся соответствующим коммутационным соотношениям и условиям  $(P_n)^2 = 0$ , отвечающим запрету двум возбуждениям находиться на одном и том же узле. Разложение Аграновича, Тошича [6] операторов  $P$  по Бозе-операторам  $B$  приводит к появлению в системе Бозе-частиц кинематического отталкивания, контактного парного взаимодействия с энергией отталкивания порядка самой суммарной энергии двух возбуждений. В дальнейшем мы не детализируем значение и знак константы ангармонического контактного взаимодействия Бозе-частиц, поскольку при численных расчетах для адекватного представления спектра системы паулионов эта константа будет устремляться к пределу  $A \rightarrow \infty$ , что и будет соответствовать запрету двум паулионам находиться на одном и том же узле.

В узельном представлении вторичного квантования гамильтониан системы экситонов Френкеля как Бозе-частиц с контактным взаимодействием имеет следующий вид [7]:

$$H = \sum_{\alpha n} E_0 B_{\alpha n}^+ B_{\alpha n} + \sum_{\alpha n \beta m} V_{nm}^{\alpha\beta} B_{\alpha n}^+ B_{\beta m} - A \sum_{\alpha n} B_{\alpha n}^+ B_{\alpha n}^+ B_{\alpha n} B_{\alpha n}. \quad (1)$$

В (1)  $\alpha = 1, 2 \dots \sigma$  нумерует молекулы в элементарной ячейке,  $E_0$  — энергия возбуждения изолированной моле-

кулы,  $B^+$ ,  $B$  — Бозе-операторы рождения, уничтожения экситонов,  $V_{nm}^{\alpha\beta}$  — матричные элементы оператора межмолекулярного взаимодействия, определяющие трансляционное движение экситонов,  $A$  — константа ангармонического контактного взаимодействия экситонов. Для конкретизации и упрощения первоначальных расчетов в дальнейшем рассматривается замкнутая одномерная кристаллическая цепочка из  $N$  ячеек с двумя молекулами в элементарной ячейке ( $\sigma = 2$ ). Последующее обобщение для двумерных и трехмерных кристаллов с  $\sigma \geq 2$ , по-видимому, не вызовет принципиальных затруднений. По крайней мере, полученное ниже основное дисперсионное уравнение (14) имеет тот же вид лишь с заменой одномерных волновых векторов на двумерные и трехмерные.

Для одночастичных экситонных состояний с энергией  $\varepsilon$  и волновой функцией  $|1\rangle$

$$|1\rangle = \sum_{\alpha n} \Psi_{\alpha n} B_{\alpha n}^+ |0\rangle, \quad (2)$$

где  $|0\rangle$  — основное состояние; решения уравнения Шредингера  $H|1\rangle = \varepsilon|1\rangle$  могут быть найдены после стандартной процедуры подстановки (2), (1) в это уравнение, перехода в волновое представление и решения соответствующей системы из двух секулярных дисперсионных уравнений. В результате для двух компонент давидовского дублета с энергиями  $\varepsilon = E_0 + \varepsilon_{\mu k}$ , ( $\mu = 1, 2$ ), с волновыми векторами  $k$  и соответствующими волновыми функциями  $\Psi_{\mu k}^\alpha$  имеем

$$\varepsilon_{1k} = \frac{V_k^{11} + V_k^{22}}{2} + \sqrt{\left(\frac{V_k^{11} - V_k^{22}}{2}\right)^2 + |V_k^{12}|^2}, \quad (3a)$$

$$\varepsilon_{2k} = \frac{V_k^{11} + V_k^{22}}{2} - \sqrt{\left(\frac{V_k^{11} - V_k^{22}}{2}\right)^2 + |V_k^{12}|^2}, \quad (3b)$$

$$V_k^{\alpha\beta} = \sum_{m(\neq n)} V_{nm}^{\alpha\beta} e^{ik(m-n)}, \quad \Psi_{\alpha n} = \frac{1}{N} \sum_{\mu k} \Psi_{\mu k}^\alpha e^{ikn}, \quad (3c)$$

$$\Psi_{1k}^1 = \sqrt{\frac{\varepsilon_{1k} - V_k^{22}}{2\varepsilon_{1k} - V_k^{11} - V_k^{22}}} e^{i\varphi_k/2},$$

$$\Psi_{1k}^2 = \sqrt{\frac{\varepsilon_{1k} - V_k^{11}}{2\varepsilon_{1k} - V_k^{11} - V_k^{22}}} e^{-i\varphi_k/2}, \quad (3d)$$

$$\Psi_{2k}^1 = \sqrt{\frac{\varepsilon_{2k} - V_k^{22}}{2\varepsilon_{2k} - V_k^{11} - V_k^{22}}} e^{i\varphi_k/2},$$

$$\Psi_{2k}^2 = \sqrt{\frac{\varepsilon_{2k} - V_k^{11}}{2\varepsilon_{2k} - V_k^{11} - V_k^{22}}} e^{-i\varphi_k/2}, \quad (3e)$$

где волновой вектор  $k$  в единицах  $a^{-1}$  ( $a$  — постоянная цепочки) имеет в зоне Бриллюэна значения  $k = k_j = 2\pi N^{-1} j$ ;  $j = 0, 1, 2 \dots N-1$ ;  $\varphi_k$  — фаза комплексной величины  $V_k^{12} = |V_k^{12}| \exp(i\varphi_k) = (V_k^{21})^*$ ;  $V_k^{11}$  и

$V_k^{22}$  — действительные величины. Волновые функции (3) ортонормированы

$$\sum_{\mu} (\Psi_{\mu k}^{\alpha})^* \Psi_{\mu k}^{\beta} = \delta_{\alpha\beta},$$

$$\sum_{\alpha} (\Psi_{\mu k}^{\alpha})^* \Psi_{\nu k}^{\alpha} = \delta_{\mu\nu}, \quad \mu, \nu = 1, 2. \quad (4)$$

Решение уравнения Шредингера  $H|2\rangle = E|2\rangle$  для двухчастичных состояний с энергией  $E$  и волновой функцией  $|2\rangle$  ищется в виде

$$|2\rangle = \sum_{\alpha n, \beta m} \Psi_{\beta m}^{\alpha n} B_{\alpha n}^+ B_{\beta m}^+ |0\rangle. \quad (5)$$

Подстановка (5) в уравнение Шредингера приводит к следующей системе уравнение для  $\Psi_{\beta m}^{\alpha n}$ :

$$(E - 2E_0) \Psi_{\beta m}^{\alpha n} = \sum_{\gamma p} (V_{np}^{\alpha\gamma} \Psi_{\beta m}^{\gamma p} + V_{mp}^{\beta\gamma} \Psi_{\alpha n}^{\gamma p}) - 2A \delta_{\alpha\beta} \delta_{nm} \Psi_{\beta m}^{\alpha n}. \quad (6)$$

Переходя к волновому представлению

$$\Psi_{\beta m}^{\alpha n} = N^{-1} \sum_{\mu k \nu p} \Phi_{\mu k, \nu p} \Psi_{\mu k}^{\alpha} \Psi_{\nu p}^{\beta} e^{i(kn+pm)}, \quad (7)$$

для волновых функций  $\Phi_{\mu k, \nu K-k}$  с одинаковым фиксированным суммарным волновым вектором  $K = K_i = 2\pi N^{-1}i$ ,  $i = 0, 1, 2 \dots N-1$  после некоторых вычислений получаем систему секулярных уравнений

$$(E - 2E_0 - \varepsilon_{\nu k} - \varepsilon_{\gamma K-k}) \Phi_{\nu k, \gamma K-k} = -2AN^{-1} \times \sum_{\alpha} (\Psi_{\nu k}^{\alpha})^* (\Psi_{\gamma K-k}^{\alpha})^* \sum_{\mu \eta q} \Phi_{\mu q, \eta K-q} \Psi_{\mu q}^{\alpha} \Psi_{\eta K-q}^{\alpha}. \quad (8)$$

Входящие в правую часть (8) суммы

$$X_{\alpha}(K) = \sum_{\mu \eta q} \Phi_{\mu q, \eta K-q} \Psi_{\mu q}^{\alpha} \Psi_{\eta K-q}^{\alpha} \quad (9)$$

зависят только от  $K$  и  $\alpha$ . Для этих величин после деления (8) на резонансный множитель  $(E - 2E_0 - \varepsilon_{\nu k} - \varepsilon_{\gamma K-k})$ , умножения на  $\Psi_{\nu k}^{\beta} \Psi_{\gamma K-k}^{\beta}$  и последующего суммирования по  $\nu, \gamma, k$  получаем систему двух уравнений

$$X_{\beta}(K) = -2A \sum_{\alpha} W^{\beta\alpha}(K, E) X_{\alpha}(K), \quad (10)$$

где функции  $W^{\beta\alpha}(K, E)$  имеют следующий вид:

$$W^{\beta\alpha}(K, E) = N^{-1} \sum_{\nu \gamma k} \frac{\Psi_{\nu k}^{\beta} \Psi_{\gamma K-k}^{\beta} (\Psi_{\nu k}^{\alpha})^* (\Psi_{\gamma K-k}^{\alpha})^*}{E - 2E_0 - \varepsilon_{\nu k} - \varepsilon_{\gamma K-k}}. \quad (11)$$

Из (11) и (3) видно, что  $W^{12} = (W^{21})^*$  — комплексные, а  $W^{11}$  и  $W^{22}$  — действительные величины. Из (10)

непосредственно получаем дисперсионное уравнение для определения энергии двухчастичных связанных состояний с сохраняющимся вследствие трансляционной инвариантности суммарным волновым вектором  $K$

$$\left[ \frac{1}{2A} + W^{11}(K, E) \right] \left[ \frac{1}{2A} + W^{22}(K, E) \right] = |W^{12}(K, E)|^2. \quad (12)$$

Уравнение (12) имеет относительно  $A = A(K, E)$  два решения

$$\frac{1}{2A} = \frac{W^{11}(K, E) + W^{22}(K, E)}{2} \pm \sqrt{\left[ \frac{W^{11}(K, E) - W^{22}(K, E)}{2} \right]^2 + |W^{12}(K, E)|^2}, \quad (13)$$

которые легко инвертируются в решения относительно  $E = E(K, A)$ .

При предельно больших по модулю константах ангармонизма  $|A| \rightarrow \infty$ , исключаящих в соответствии с вышесказанным двухчастичные состояния с двумя экситонами на одном узле, уравнение (12) принимает вид

$$F(K, E) \equiv W^{11}(K, E)W^{22}(K, E) - |W^{12}(K, E)|^2 = 0. \quad (14)$$

Решение этого уравнения  $E = E_b(K)$  дает дисперсионную зависимость энергии биэкситона от волнового вектора. Нетрудно видеть полную аналогию с одночастичной задачей об изотопической примеси в узле  $\alpha$  со сдвигом терма  $\Delta$ . В этом случае уравнение для энергии локализованных экситонов имеет вид [6,10,11]

$$\frac{1}{\Delta} = N^{-1} \sum_{\mu k} \frac{|\Psi_{\mu k}^{\alpha}|^2}{\varepsilon - E_0 - \varepsilon_{\mu k}}. \quad (15)$$

При  $|\Delta| \rightarrow \infty$ , исключаящем состояния фиксированного на дефекте экситона, т.е. при приведении к задаче о вакансии, уравнение (15) переходит в уравнение для энергии экситона, локализованного вблизи вакансии [6]

$$0 = N^{-1} \sum_{\mu k} \frac{|\Psi_{\mu k}^{\alpha}|^2}{\varepsilon - E_0 - \varepsilon_{\mu k}}, \quad (16)$$

и имеет соответствующее решение  $\varepsilon = \varepsilon_{\nu}$  между двумя зонами  $\varepsilon_2 < \varepsilon_{\nu} < \varepsilon_1$ . Волновая функция такого экситона, локализованного вблизи вакансии, на этом узле равна, естественно, нулю.

Можно показать, что и волновая функция найденного квазивакансионного биэкситона равна нулю при совпадении узлов в (5), т.е. выполняется соответствующее соотношение для паулионов. Из (7)–(9) для волновой функции биэкситона с волновым вектором  $K$  с точностью до несущественного, в данном случае множителя  $-2A$ , имеем

$$\Psi_{\beta m}^{\alpha n} = N^{-1} \sum_{\mu \nu k} \left[ \sum_{\gamma} \frac{(\Psi_{\mu k}^{\gamma})^* (\Psi_{\nu K-k}^{\gamma})^* X_{\gamma}(K)}{E_b - 2E_0 - \varepsilon_{\mu k} - \varepsilon_{\nu K-k}} \right] \times \Psi_{\mu k}^{\alpha} \Psi_{\nu K-k}^{\beta} e^{ik(n-m)+iK_m}. \quad (17)$$

Нетрудно видеть, что при совпадении узлов  $\alpha = \beta$ ,  $n = m$  из (17) и определения (11)  $W$  получаем

$$\Psi_{\alpha n}^{\alpha n} = N^{-1} e^{iKn} \sum_{\gamma} W^{\alpha\gamma}(K, E_b) X_{\gamma}(K, E_b) = 0, \quad (18)$$

что непосредственно следует из (10) при  $|A| \rightarrow \infty$  и может быть получено из точного решения (10), (12) для  $X_{\gamma}$ .

Общий анализ базового уравнения (14) при явной зависимости (11)  $W^{\alpha\beta}(E)$  указывает на возможность существования межзонного биэкситона внутри давидовского мультиплета в двухчастичной области спектра так же, как это видно для вакансии из (16). Первоначальное, ориентирующее, представление о существовании эффекта можно получить, рассмотрев систему из двух молекул при  $N = 2$ . Для более детального расчета исследовался кристалл с четким разделением по энергии неперекрывающихся компонент давидовского дублета. Для сокращения числа необходимых параметров полагалось, что энергия кулоновского диполь-дипольного взаимодействия молекул в подрешетках совпадает, как например при симметричном относительно оси цепочки наклоне дипольных моментов 1 и 2, т.е.  $V_{nm}^{11} = V_{nm}^{22} = V|n - m|^{-3}$ , где  $V$  — энергия, равная, примерно, четверти ширины экситонной зоны, в единицах этой величины будут в дальнейшем приводиться все энергетические величины. Также в целях сокращения числа параметров полагалось, что молекулы в узлах  $\alpha = 2$  смещены относительно молекул в узлах  $\alpha = 1$  на расстояние  $a\delta$ , ( $\delta < 1$ ), и соответственно энергия кулоновского диполь-дипольного взаимодействия в разных подрешетках  $V_{nm}^{12} = V|n - (m + \delta)|^{-3}$ . Расчеты проводились при значении  $\delta = 0.4$ , близком к реальному смещению молекул, например, в антрацене. При этом, как это следует из расчетов  $\varepsilon_{\mu k}$  в (3), давидовские дублеты находятся в полосах  $10 < \varepsilon_{1k} < 23V$  (полоса 1) и  $-19 < \varepsilon_{2k} < -13V$  (полоса 2). Естественно в реальных трехмерных кристаллах типа антрацена экситонные зоны двух компонент давидовского дублета перекрываются, имеют весьма сложную зависимость энергии от трехмерного волнового вектора  $k$ , и решение уравнения (14) представляет самостоятельную, весьма сложную, и вместе с тем только вычислительную задачу.

В области энергий двухчастичных состояний четко выделены три полосы (рис. 1): полоса 1 ( $20 < \varepsilon_{1k} + \varepsilon_{1k-k} < 46V$ ) соответствует сумме энергий экситонов первого типа, полоса 2 ( $38 < \varepsilon_{2k} + \varepsilon_{2k-k} < -26V$ ) — сумме энергий экситонов второго типа, полоса 3 ( $4 < \varepsilon_{1k} + \varepsilon_{2k-k} < 5V$ ), расположенная в промежутке между первыми двумя, отвечает сумме энергий экситонов первого и второго типов. Именно в этой внутренней полосе 3 находится биэкситон рассматриваемого типа. Поскольку биэкситон не имеет изолированного терма, а находится в полосе 3, на PC PENTIUM проводился расчет корней уравнения (14) в этой полосе  $E = E_i$ ,  $i = 1, 2, 3 \dots$  (в порядке увеличения энергии) и

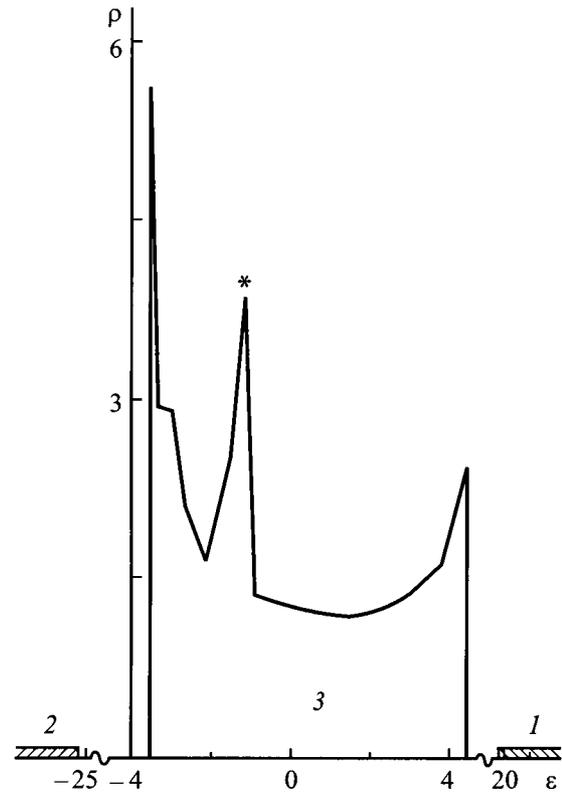


Рис. 1. Биэкситонный резонанс обозначен звездочкой в плотности состояний полосы 3 давидовского двухэкситонного мультиплета.

в полосах 1, 2. Все расчеты проводились на данном этапе для волнового вектора  $K = 0$ , и в дальнейшем предполагается определить полную дисперсионную зависимость для биэкситона. Расчеты проводились с возрастающими значениями  $N = 3, 5, 7 \dots$ . Принципиальные особенности спектра и волновых функций начинают проявляться уже при малых  $N$ , и при дальнейшем увеличении  $N$  эти особенности только детализируются. На рис. 1, 2, 3 приведены результаты расчетов спектра и волновых функций для цепочки с 62 молекулами ( $N = 31$ ), когда плотность состояний  $\rho(E)$  и волновые функции представляют уже достаточно плавные функции и дальнейшее увеличение  $N$  приводит только к дальнейшему сглаживанию кривых. Расчеты показали, что функциональная зависимость  $F(E)$  в левой части (14), имеющая на краях внутренней полосы 3 обычный вид  $\sum_j c_j (E - e_j)^{-1}$  с разрывами на  $e_j$  и нулями в промежутках, в средней части полосы имеет участок параболической зависимости от  $E$  с двумя нулями функции  $F(E)$ . Это связано с точным учетом функциональных зависимостей  $\varepsilon_{\mu k}$ ,  $\Psi_{\mu k}^{\alpha}$  в (3), (11), (14). В окрестности этого параболического участка происходит локальное сгущение нулей функции  $F(E)$ . Поскольку необходимо только первичное доказательство

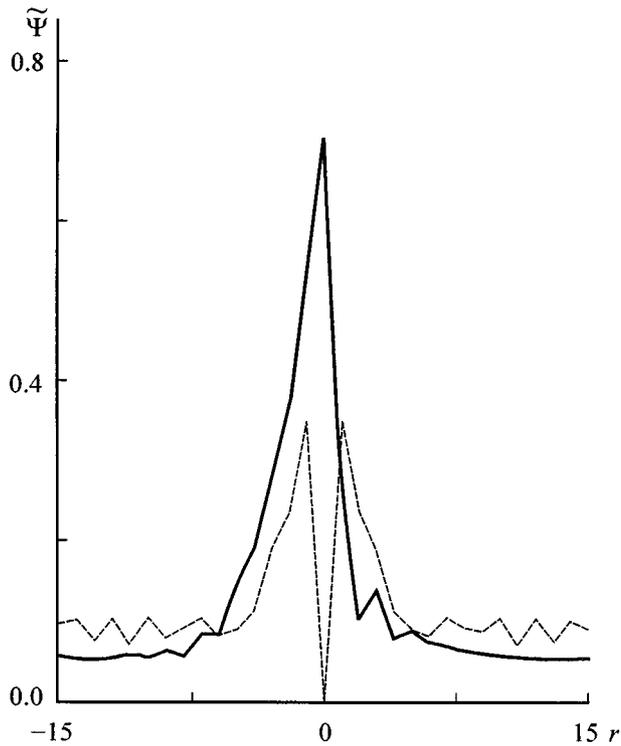


Рис. 2. Волновые функции кинематического биэкситона.

существования биэкситона, полный расчет плотности состояний в полосе 3 с разбиением полосы на каналы, вычислением гистограммы плотности, нормировкой и т.д. не проводился. В качестве меры плотности состояний использовалась величина  $\rho(E_i) = (E_{i+1} - E_i)^{-1}$ , вычисляемая по разности последующих ближайших корней уравнения (14). Адекватность монотонного отображения плотности состояний функцией  $\rho(E)$  определяется тем, что, когда вблизи  $E_i$  плотность состояний выше, расстояние между последующими энергиями  $E_{i+1}$  и  $E_i$  меньше, а  $\rho$  больше.

На рис. 1 приведена эта зависимость  $\rho(\varepsilon)$ ,  $\varepsilon \equiv (E - 2E_0)/V$  в средней полосе 3. Низкочастотный край полосы 1 и высокочастотный край полосы 2 приведены схематически, поскольку детальное поведение плотности состояний в этих полосах не представляется необходимым на данном этапе. Видно, что на краях полосы 3 происходит увеличение  $\rho(\varepsilon)$ , типичное для одномерного кристалла. Однако внутри этой полосы в области  $E = 2E_0 - 1.2V$  виден дополнительный пик плотности состояний, который и отвечает связанному кинематическому квазивакансионному биэкситону найденного типа. То, что это связанный биэкситон, подтверждается расчетом биэкситонной волновой функции  $\Psi_{\beta m}^{\alpha n}$ . На рис. 2 приведены зависимости  $\Psi^{12}(r) = |\Psi_{2n+r}^{1n}|^2$  (сплошная линия) и  $\Psi^{11}(r) = |\Psi_{1n+r}^{1n}|^2$  (штриховая линия) для биэкситонного состояния, энергия которого соответствует пику внутри полосы 3

на рис. 1. Для выявления особенностей на крыльях волновых функций на рис. 2 представлены зависимости  $\tilde{\Psi} = |\Psi^{12}|^{1/4}$  и  $\tilde{\Psi} = |\Psi^{11}|^{1/4}$ . Волновая функция  $\Psi^{22}(r)$ , имеющая то же поведение, что и  $\Psi^{11}(r)$ , не приведена на рис. 2 с целью избежания визуального смешивания. Действительно видно, что волновая функция внутреннего движения биэкситона спадает с ростом  $r$  и  $\Psi^{11}(0) = \Psi^{22}(0) = 0$  в соответствии с паулионным запретом, имея локальные максимумы вблизи этой точки. На крыльях заметны некоторые осцилляции, что естественно, поскольку резонансный пик биэкситона погружен в сплошную полосу 3. Смещение биэкситонного максимума кривой  $\Psi^{12}(r)$  относительно точки  $r = 0$  и ее асимметрия определяются тем обстоятельством, что эта функция максимальна, естественно, при  $r = \delta$ ,  $n = m$ , когда два экситона находятся на соседних узлах  $\alpha = 1$ ,  $\beta = 2$  в одной элементарной ячейке; далее расстояния между узлами  $\alpha = 1$ ,  $\beta = 2$ ,  $n, m = n + r$  и  $\alpha = 1$ ,  $\beta = 2$ ,  $n, m = n - r$  различны, и соответственно значения волновой функции различны, что и приводит к асимметрии. Отметим, что на рис. 2 в центре волновая функция  $\Psi^{12}$  превышает  $\Psi^{11}$ ,  $\Psi^{22}$ . Отметим также, что не приводимые для краткости зависимости отдельно действительных и мнимых частей волновых функций также спадают с осцилляциями и имеют некоторые интересные особенности. Для сравнения с рис. 2 и 3 представлены волновые функции  $\Psi^{12}(r)$  (сплошная линия) и  $\Psi^{11}(r)$  (штриховая линия)

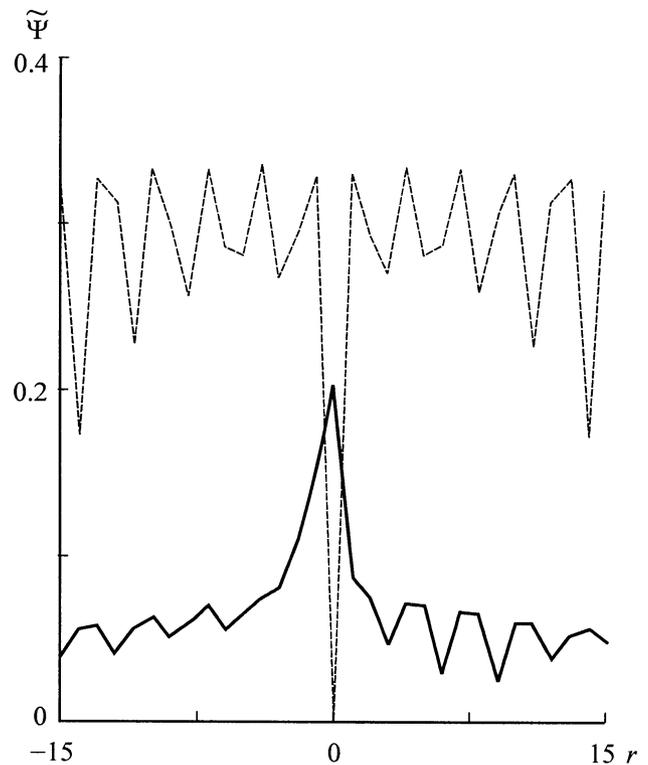


Рис. 3. Волновые функции двухэкситонных состояний в полосе 3 вдали от биэкситонного резонанса.

для значения энергии  $E = 2E_0 + 1.4V$  в полосе 3 вдали от биэкситонного резонансного пика. Видно, что уже происходят сильные осцилляции волновой функции, и вместе с тем присутствует определенная локализация, поскольку все же сказывается влияние удаленного пика биэкситона. При этом в отличие от рис. 2 значение  $\Psi^{11}$  превышает  $\Psi^{12}$  вследствие удаления от биэкситонного резонанса.

Естественно, что для реальных двумерных и трехмерных кристаллов с несколькими молекулами в элементарной ячейке со сложной структурой давидовских мультиплетов в одноэкситонной области и еще более сложной структурой полос в двухэкситонной области спектра решение уравнения (14) представляется достаточно сложной, хотя и чисто вычислительной задачей. Несомненно представляют интерес теоретические исследования и экспериментальные поиски биэкситонных резонансов, которые, как это теперь ясно, находятся где-то внутри давидовских мультиплетов в двухчастичной области спектра. Представляет интерес исследование бинарных состояний обсуждавшегося выше типа и применительно к более низкочастотным возбуждениям, например оптическим колебаниям атомов водорода в гидридах металлов [12,13].

В заключение автор выражает искреннюю признательность В.М. Аграновичу за полезные замечания.

Работа выполнена при поддержке Российской государственной научно-технической программы "Актуальные направления в физике конденсированных сред". Автор благодарит за частичную поддержку по гранту INTAS 93-461 и по гранту Фольксваген Фонда I/69928.

## Список литературы

- [1] V.M. Agranovich, S. Mukamel. Phys. Lett. **147**, 1, 155 (1990).
- [2] V.M. Agranovich. The 6th Electrical and Related Properties of Organic Solids (ERPOS-6). Capri (1992).
- [3] F.C. Spano, S. Mukamel. Phys. Rev. **A40**, 6, 5783 (1989).
- [4] O.A. Dubovsky, S. Mukamel. J. Chem. Phys. **95**, 11, 7828 (1991).
- [5] V.M. Agranovich, O.A. Dubovsky, A.V. Orlov. Phys. Lett. **A119**, 2, 83 (1986).
- [6] В.М. Агранович. Теория экситонов. Наука, М. (1968). 382 с.
- [7] V.M. Agranovich, O.A. Dubovsky. Optical Properties of Mixed Crystals. North-Holland, Amsterdam (1988). P. 297.
- [8] В.М. Агранович. ЖЭТФ **10**, 1, 307 (1960).
- [9] J.J. Hopfield. Phys. Rev. **112**, 3, 1555 (1958).
- [10] О.А. Дубовский, Ю.В. Конобеев. ФТТ **6**, 11, 2599 (1964).
- [11] О.А. Дубовский, Ю.В. Конобеев. ФТТ **7**, 3, 946 (1965).
- [12] О.А. Дубовский, А.В. Орлов. ФТТ **39**, 3, 542 (1997).
- [13] О.А. Дубовский, А.В. Орлов. ФТТ **39**, 1, 163 (1997).