02

Дисперсия поляритонных возбуждений в атомарных криокристаллах в окрестности частоты квадрупольно разрешенного экситонного резонанса

© В.В. Румянцев

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,
83114 Донецк, Донецкая Народная Республика
e-mail: vladimir.rumyntsev2011@yandex,ru

Поступила в редакцию 09.12.2021 г.
В окончательной редакции 13.07.2022 г.
Принята к публикации 13.07.2022 г.

Рассмотрено распространение экситон-поляритоных возбуждений в атомарных криокристаллах в окрестности частоты квадрупольно разрешенного экситонного резонанса. Исследована структура локального электромагнитного поля в молекулярном кристалле в окрестности частоты изолированного квадрупольного перехода в спектре молекулы, получен тензор квадрупольной поляризуемости единицы объема кубического кристалла. Изучены особенности дисперсии экситонных поляритонов, отражающие наличие добавочных световых волн в исследуемой окрестности частот.

Ключевые слова: дисперсия экситонных поляритонов, квадрупольный переход в спектре молекулы, добавочные световые волны.

DOI: 10.21883/OS.2022.09.53298.3017-22

Введение

Традиционно изучение оптических свойств кристаллических структур в экситонной области спектра составляет значительный раздел кристаллооптики [1–5]. Эти исследования позволяют глубже понять электронную структуру кристаллов, свойства квазичастиц и особенности взаимодействия между ними. В результате экспериментального изучения распространения электромагнитных волн в молекулярном кристалле вблизи экситонного перехода при низких температурах выявлены несогласующиеся с положениями традиционной кристаллооптики особенности спектра, которые связаны с наличием добавочных световых волн (ДСВ) [3]. Заметим, что наблюдение ДСВ в области экситонных линий спектра осложнено из-за того, что в этом частотном интервале поглощение может оказаться существенным. Прежде всего последнее касается дипольных переходов и в меньшей степени квадрупольных [2]. Однако квадрупольные переходы, которые пропорциональны градиенту электрического поля, менее изучены [6]. Некоторые аспекты и методы теоретических и экспериментальных исследований недипольных переходов рассмотрены в работах [6–12]. Тем не менее изучение тонких эффектов, таких как ДСВ вблизи квадрупольного перехода, по-прежнему актуально.

В обычной теории экситонов время жизни экситона (величина порядка 10^{-12}–10^{-13} s) определяется конкретной кристаллической структурой, механизмами рассеяния (рассеяние или аннигиляция на примесях, дефектах, колебаниях кристаллической решетки). В то же время в идеальных условиях при очень низких температурах могут существовать слабо затухающие экситоны с большим на 2–3 порядка временем жизни. Такие сравнительно слабо затухающие фотопереходы названы в [4] „истинно сильными"; авторами [4] установлено, что эти переходы связаны с возбуждением (аннигиляцией) экситонов, удовлетворяющих условию

$$\gamma \ll \Delta\omega_{lt}, \tag{1}$$

γ — параметр затухания экситона в единицу времени (величина, характеризующая процессы диссипации, ведущие в конечном счете к термализации возбуждений в кристалле), $\Delta\omega_{lt}$ — продольно-поперечное расщепление экситонной зоны, характеризующее процессы взаимодействия экситонов и фотонов. В рамках настоящей работы ограничимся рассмотрением экситонных поляритонов, связанных с истинно сильными фотопереходами. Соотношение (1), имеющее место в этом случае, является, согласно [4], одновременно и условием проявления пространственной дисперсии (ПД) в оптических спектрах экситонов.

При изучении оптических явлений в кристаллах, как справедливо отмечает С.И. Пекар [3], явление ПД, т.е. зависимость диэлектрической проницаемости $\hat{\varepsilon}$ как от частоты ω, так и от волнового вектора $\mathbf{k}$ электромагнитной волны, и такое его проявление, как ДСВ, следует отличать от „поляритонного эффекта", подразумевающего сильное взаимодействие структурных единиц (СЕ) кристалла с электромагнитным полем. Поляритонному эффекту уделяется значительное внимание [13], начиная с классических моделей М. Борна (1915 г.) в динамической теории кристаллических решеток, в то время как существенные проявления ПД света в кристаллах были обнаружены только в 1957 г. [3,14].

Характерным параметром ПД является величина a/λ, a — постоянная кристаллической решетки, λ — длина световой волны, характерное расстояние, на котором изменяется поле. В оптическом диапазоне частот ($a/\lambda \sim 10^{-3}$, т.е. $a/\lambda \ll 1$) ПД можно считать слабой, за исключением особых случаев. Этот факт в известной мере является причиной достаточно позднего обнаружения эффектов ПД. Хотя уже в XIX веке стало ясно [15], что для объяснения естественной оптической активности (слабого эффекта ПД) необходимо учитывать зависимость $\hat{\varepsilon}$ от ω и $\mathbf{k}$. Термин „пространственная дисперсия", констатирующий зависимость $\hat{\varepsilon}(\mathbf{k})$, был введен М.Е. Герценштейном [16] в 1952 г.

В атомарных криокристаллах ПД обусловливает анизотропию, в широком диапазоне оптической прозрачности ее величина мала (эффект порядка k^2). Причем учитывают [17] ПД в рамках феноменологического подхода (который состоит в решении уравнений Максвелла в среде с известной диэлектрической функцией $\hat{\varepsilon}(\omega, \mathbf{k})$), разлагая $\hat{\varepsilon}$ либо $\hat{\varepsilon}^{-1}$ в ряд по $\mathbf{k}$, Коэффициенты разложения, зависящие от ω, являются параметрами теории, их (как и закон дисперсии элементарных возбуждений) находят из эксперимента или из микроскопической теории. Однако в узких спектральных интервалах вблизи частот экситонных резонансов использование такой методики ограничено, поскольку зависимость функций отклика кристалла от ω и $\mathbf{k}$ распространяющейся в среде электромагнитной волны не является гладкой (и в результате возрастает роль ПД). Как показали квантово-механические расчеты [18], тензор $\hat{\varepsilon}^{-1}$ не всегда разложим в ряд по $\mathbf{k}$. Например, в случае кубического кристалла (симметрия O_h), для которого возможны десять типов экситонных зон (соответственно числу неприводимых представлений группы точечной симметрии), $\hat{\varepsilon}^{-1}$ оказался разложимым по степеням $\mathbf{k}$ лишь в одном случае — тип F_1' [2].

В настоящей работе в рамках развиваемого микроскопического подхода [19] исследована ПД света в атомарном криокристалле в модели запаздывающей передачи энергии возбуждения между отдельными его атомами, рассмотрены ДСВ в окрестности экситонного квадрупольно разрешенного перехода. Оказалось возможным ответить на вопрос, как сказывается на законах дисперсии элементарных возбуждений дискретность структуры кристалла.

1. Дисперсия экситонных поляритонов в атомарных криокристаллах

Рассмотрим распространение света в идеальном атомарном криокристалле — совокупности слабо взаимодействующих атомов, электронные оболочки которых не перекрываются. На каждый атом действует внутрикристаллическое нестационарное электромагнитное поле, отождествляемое с полем, излучаемым всеми остальными атомами кристалла. При таком подходе ПД учитывается разложением в ряд по волновому вектору $\mathbf{k}$ внутрикристаллического поля (а не тензора диэлектрической проницаемости $\hat{\varepsilon}$ или $\hat{\varepsilon}^{-1}$). Подобная модель и методика расчета внутрикристаллического поля являются продолжением исследований, начало которым положили Г. Лоренц (1879 г.), П. Эвальд (1912–1921 гг.), М. Борн и М. Гепперт-Мейер, Хуан Кунь (1915–1956 гг.), К.Б. Толпыго (1950, 1956, 1986 гг.). Распространение электромагнитной волны в такой системе интерпретируется как передача возбуждения от одного атома к другому (с учетом запаздывания взаимодействия между ними), приводящая к образованию экситонного поляритона. Реализуется полуклассический подход, в рамках которого нестационарное состояние $\Psi^{l}_{s'}(\mathbf{r}, t)$ отдельного $\begin{pmatrix} l' \\ s' \end{pmatrix}$-го атома с соответствующей плотностью заряда и тока (см. соотношения (1.1.28) и (1.1.29) в [5]) описывается квантово-механически, исходя из теории возмущений, зависящих от времени. В то же время поле, действующее на $\begin{pmatrix} l' \\ s' \end{pmatrix}$-й атом и возмущающее его волновую функцию $\Psi^{l'}_{s'}(\mathbf{r}, t)$, описываем классически — уравнениями Максвелла. Фурье-компоненты средних дипольного и квадрупольного моментов атома определяем по формулам:

$$\mathbf{P}^{\omega,\mathbf{k}}_s = \hat{\alpha}^s(\omega)\mathbf{E}^{\omega,\mathbf{k}}_s, \quad \hat{\alpha}^s = \sum_i \frac{2(E_{si} - E_{s0})\langle 0|\mathbf{P}_s|i\rangle\langle i|\mathbf{P}_s|0\rangle}{(E_{si} - E_{s0})^2 - (\hbar\omega)^2},$$

$$\hat{Q}^{\omega,\mathbf{k}}_s = \hat{B}^0(\omega)(\nabla\mathbf{E})^{\omega,\mathbf{k}}_s,$$

$$\hat{B}^0_s = \sum_i \frac{2(E_{si} - E_{s0})\langle 0|\hat{Q}_s|i\rangle\langle i|\hat{Q}_s|0\rangle}{(E_{si} - E_{s0})^2 - (\hbar\omega)^2}, \tag{2}$$

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

Еще Г.А. Лоренц [20], создавая теорию линейного взаимодействия света с веществом, установил, что оптические явления связаны с движением относительно свободных зарядов и реагирующих на поле световой волны диполей. Отправной точкой теории оптических свойств диэлектриков и сегодня служит идея взаимодействия электромагнитного поля со связанными в нейтральных молекулах зарядами.

Исследуем структуру действующего в молекулярном кристалле поля в окрестности частоты изолированного квадрупольно разрешенного перехода в спектре молекулы. В этом случае дипольные моменты выражаются через квадрупольные и градиенты действующего поля $\nabla_i E_j \equiv E_{ij}$:

$$E_{ij} = E^{\text{macro}}_{ij} + G^{\text{self}}_{ijkl}(\omega, \mathbf{k})Q_{kl} + G^{\text{str}}_{ijkl}(\mathbf{k})Q_{kl}, \tag{3}$$

где E_{ij}^{macro} — градиенты макроскопического поля, представляющего собой решение уравнений Максвелла с токами, обусловленными как дипольной, так и квадрупольной поляризациями. Слагаемое $G_{ijkl}^{\text{self}}(\omega, \mathbf{k})Q_{kl}k^2Q_{ij}$ связано с устранением самодействия в континуальном пределе, $G_{ijkl}^{\text{str}}(\mathbf{k})Q_{kl}$ описывает структурные эффекты, его происхождение связано с выходом за рамки континуального приближения. В длинноволновом приближении для кристаллов с центром инверсии G_{ijkl}^{str} можно представить согласно [21,22] в виде

$$G_{ijkl}^{\text{str}}(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{a^2}\,T(0)Z_{ijkl} + 4\pi T_{ijklmn}k_m k_n + \ldots. \qquad (4)$$

Здесь $4\pi a^{-2}T(0)Z_{ijkl}$, $4\pi T_{ijklmn}$ — коэффициенты разложения $G_{ijkl}^{\text{str}}(\mathbf{k})$ по малым k. Считая в (3) все слагаемые, кроме $4\pi a^{-2}T(0)Z_{ijkl}Q_{kl}$, возмущающим электромагнитным полем E_{ij}^{per}, получим основное уравнение метода действующего поля для нахождения квадрупольной поляризации:

$$Q_{ij} = B_{ijkl}^0[E_{kl}^{\text{per}} + 4\pi a^{-2}T(0)Z_{klmn}Q_{mn}]. \qquad (5)$$

Форма тензора IV ранга Z_{klmn} установлена в [5] исходя из требований, предъявляемых к нему оператором $\hat{V}$ квадруполь-квадрупольного взаимодействия. В конкретном случае кубического кристалла этот тензор должен быть, во-первых, с нулевым следом и симметричным по любой паре индексов, поскольку при квадруполь-квадрупольном взаимодействии $\hat{V} \sim Q_{ij}^{(1)}Q_{kl}^{(2)}\nabla_i\nabla_j\nabla_k\nabla_l(|\mathbf{r}_{12}|)^{-1}$ [23] ($|\mathbf{r}_{12}|$ — расстояние между атомами 1 и 2), во-вторых, инвариантным относительно преобразований группы O_h.

Предположим, что кубический кристалл образован из атомов, нижайшее возбужденное состояние которых пятикратно вырожденный d-уровень, а основное s-состояние сферически симметрично. С позиции экситонной теории пятикратно вырожденный терм расщепляется на экситонные зоны благодаря резонансному взаимодействию атомов кристалла: диполь-квадрупольному и квадруполь-квадрупольному. Как показал теоретико-групповой анализ [2], одна из зон в центре зоны Бриллюэна ($k = 0$) вырождена двукратно, а вторая — трехкратно. В первом случае волновая функция преобразуется по представлению E кубической группы, а во втором — F_2. Данное расщепление, согласно [24], называется бетевским, оно отражает особенность изолированного квадрупольного перехода в кристаллах. Параметры квадрупольной поляризуемости при $k = 0$ и бетевского расщепления будут найдены ниже методом действующего поля.

Тензор квадрупольной поляризуемости $\hat{B}^0$ изолированного атома в монохроматическом электромагнитном поле частоты ω определяется формулой (2). Учитывая, что матричный элемент $\langle 0|\hat{Q}_{ij}|f\rangle$ — симметричный тензор II ранга с нулевым следом, сконструируем тензор поляризуемости $\hat{B}^0$ из скаляра B^0 и символов Кронекера δ_{ij}:

$$B_{ijkl}^0 = B^0(\omega)I_{ijkl}, \qquad (6)$$

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

$$B^0(\omega) = B_\infty^0 + (B_0^0 - B_\infty^0)\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_1^2}\right)^{-1}, \qquad (7)$$

а

$$I_{ijkl} = \frac{1}{2}\left(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk} - \frac{2}{3}\,\delta_{ij}\delta_{kl}\right) \qquad (8)$$

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

Прямой расчет (см., например, равенства (1.3.23)–(1.3.26) в [5]) показывает, что имеют место следующие соотношения:

$$I_E^{ijkl} \equiv \gamma_{21}^{ij}\gamma_{21}^{ij} + \gamma_{22}^{ij}\gamma_{22}^{ij} = \frac{2}{3}\,I^{ijkl} + Z^{ijkl},$$

$$I_{F_2}^{ijkl} \equiv \varepsilon_x^{ij}\varepsilon_x^{ij} + \varepsilon_y^{ij}\varepsilon_y^{ij} + \varepsilon_z^{ij}\varepsilon_z^{ij} = \frac{3}{5}\,I^{ijkl} - Z^{ijkl}. \qquad (9)$$

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

$$\hat{I}_E^2 = \hat{I}_E, \quad \hat{I}_{F_2}^2 = \hat{I}_{F_2}, \quad \hat{I}_E \cdot \hat{I}_{F_2} = 0. \qquad (10)$$

Если тензор IV ранга $\tilde{I}$ представляет единицу в пространстве симметричных тензоров II ранга с нулевым следом, образующих базис неприводимого представления группы вращений, то тензоры $\hat{I}_E$, $\hat{I}_{F_2}$ проектируют в указанном выше пространстве базисы неприводимых представлений соответственно E и F_2 кубической группы и являются в этих подпространствах единичными тензорами.

Поскольку процедура обращения тензора IV ранга $\tilde{I} - \frac{4\pi}{a^2}B^0T(0)\tilde{Z}$ существенно опирается на соотношения (10), то они являются исходными для нахождения квадрупольной поляризуемости кубических кристаллов в точке $k = 0$. Таким образом, перенормированный тензор квадрупольной поляризуемости единицы объема кристалла равен

$$\hat{B} - B_E\hat{I}_E + B_{F_2}\hat{I}_{F_2}, \qquad (11)$$

где

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

$$B_{F_2} = B^0\left[1 + \frac{4\pi}{5}\,\frac{2T(0)B^0}{a^2}\right]. \qquad (12)$$

Выразим параметры квадрупольной поляризуемости кристалла $B_E(0)$, $B_E(\infty)$, B_{F_2}, $B_{F_2}(\infty)$ и перенормированные резонансные частоты $\omega_{1,E}$, ω_{1,F_2} через соответствующие параметры изолированного атома B_0^0, B_{∞^0}, ω_1:

$$B_E(0, \infty) = B_{0,\infty}^0\left[1 - \frac{4\pi}{5}\,\frac{3T(0)}{a^2}\,B_{0,\infty}^0\right]^{-1},$$

$$B_{F_2}(0, \infty) = B_{0,\infty}^0\left[1 + \frac{4\pi}{5}\,\frac{2T(0)}{a^2}\,B_{0,\infty}^0\right]^{-1}, \qquad (13)$$

$$\omega_{1,E}^2 = \omega_1^2 \left\{ 1 - \frac{4\pi}{5}\,\frac{3T(0)}{a^2}(B_0^0 - B_\infty^0) \times \left[1 - \frac{4\pi}{5}\,\frac{3T(0)}{a^2}\,B_\infty^0 \right]^{-1} \right\},$$

$$\omega_{1,F_2}^2 = \omega_1^2 \left\{ 1 + \frac{4\pi}{5}\,\frac{2T(0)}{a^2}(B_0^0 - B_\infty^0) \times \left[1 + \frac{4\pi}{5}\,\frac{2T(0)}{a^2}\,B_\infty^0 \right]^{-1} \right\}. \quad (14)$$

Из формул (13), (14) следует отношение сдвигов частот в точке $k = 0$:

$$(\Delta\omega_{1,E}/\Delta\omega_{F_2}) \approx 3/2,$$

т. е. справедливо соотношение

$$\mu_E \Delta\omega_{1,E} = \mu_{F_2} \Delta\omega_{1,F_2}, \quad (15)$$

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

Итак, из градиента действующего поля в молекулярном кристалле выделен [5] вклад, обусловленный структурными эффектами. Основная часть этого слагаемого не зависит от волнового вектора $\mathbf{k}$ и приводит [5] к перенормировке тензора квадрупольной поляризуемости единицы объема среды. Оставшаяся часть градиента действующего поля корректно находится в рамках континуального приближения (здесь представляется возможным использование метода интегральных уравнений, ведущего к теореме погашения) или с помощью метода Эвальда [25].

Из формы перенормированного тензора квадрупольной поляризуемости видно, что возникает динамическое бетевское расщепление $\Delta\omega_{E,F_2}$ квадрупольного терма изолированного атома. Величина расщепления определяется параметрами $T(0)$, B_0^0, B_∞^0, ω_1 и может быть оценена следующим образом. Поскольку $(B_0^0 - B_\infty^0) \sim (\hbar\omega_1)^{-1} a^{-3} (\langle 0|\tilde{Q}|1\rangle)^2$, для кристаллов с ГЦК решеткой $4\pi T(0) \sim 0.1$, $\langle 0|\tilde{Q}|1\rangle \sim e a_B^2$ (где a_B — боровский радиус), то $\Delta\omega_{E,F_2} \sim 0.1(a_B/a)^5 \omega_1$. Наблюдение этого слабого эффекта в атомарных криокристаллах возможно, так как они состоят из нейтральных структурных единиц, следовательно, статическое бетевское расщепление (которое могло бы маскировать упомянутый эффект) в данном случае отсутствует.

2. ДСВ в окрестности квадрупольного перехода

Обычно при изучении эффектов локального поля доминирующая роль отведена дипольным переходам атома из основного состояния в возбужденное, мультипольные переходы полагают малыми поправками, дающими вклад в ПД. Ситуация меняется, если частота световой волны близка к частоте квадрупольно разрешенного перехода. В этом случае (в отличие от дипольных переходов) может оказаться слабым поглощение и, следовательно, возможно наблюдение ДСВ или связанных с ними конечных эффектов (например, осцилляций интенсивности прошедшей сквозь пленку или клин волны [26]).

Применяя метод действующего поля и используя преобразование Эвальда, рассмотрим подробнее распространение электромагнитной волны вблизи частоты ω нижайшего изолированного квадрупольно разрешенного перехода в спектре атома криокристалла. Получим законы дисперсии, свидетельствующие о существовании „квадрупольных“ экситонных поляритонов (в то время как вклад в $\hat{\varepsilon}$ дают и дипольные переходы). Если в широкой области частот квадрупольная поляризация атомов кристалла приводит лишь к небольшим поправкам к закону дисперсии, связанному с дипольной поляризацией, то в окрестности характеристических частот квадрупольной поляризуемости (несколько сдвинутых за счет внутрикристаллического поля) каждому значению ω в общем случае соответствуют несколько значений показателя преломления n и возможны ДСВ.

Для удобства введем безразмерную переменную $q_{s\alpha\beta} \equiv Q_{s\alpha\beta}/a$. Учтем, что в случае ГЦК решетки имеются три типа квадрупольной поляризуемости: B_{1111}^0, B_{1122}^0, B_{1212}^0 и, кроме того, из равенства $\sum_\alpha Q_{s\alpha\alpha} = 0$ следует соотношение $B_{1122}^0 = -B_{1111}^0/2$, а для сферически симметричных молекул $B_{1212}^0 = \frac{3}{4} B_{1111}^0$. Положив $B_{1111}^0 \equiv \frac{2}{3} a^5 B^0$, получаем возможность характеризовать квадрупольную поляризуемость молекул, форма которых мало отличается от сферической, одной безразмерной величиной B^0 (общий случай связи величин $\hat{B}^0$ и B^0 рассмотрен в [5]). Из соотношения (1.2.12) в [5] следует система уравнений относительно амплитуд дипольного $\mathbf{P}^{\omega\mathbf{k}}$ и квадрупольного $\hat{q}^{\omega,\mathbf{k}}$ моментов:

$$P_\alpha/A(\omega) = \phi_{\alpha\beta}(\omega,\mathbf{k}) P_\beta - \eta_{\alpha\beta,\gamma}(\omega,\mathbf{k}) q_{\beta\gamma},$$

$$q_{\alpha\beta}/B^0(\omega) = \eta_{\alpha\gamma,\beta}(\omega,\mathbf{k}) P_\gamma - \xi_{\beta,\alpha\gamma,\delta}(\omega,\mathbf{k}) a_{\gamma\delta}. \quad (16)$$

Здесь (и ниже) по повторяющимся индексам осуществляется суммирование и опущен верхний индекс $(\omega,\mathbf{k})$. Ясно, что матрица $\hat{C} = A^{-1}(\omega)\hat{I} - \hat{\phi}$ имеет детерминант, отличный от нуля, поскольку исследуемая область частот значительно отличается от дипольно разрешенных переходов. Последнее обстоятельство позволяет найти обратную матрицу $\hat{C}^{-1}$ и затем при совместном решении уравнений (16) исключить $\mathbf{P}^{\omega\mathbf{k}}$. В результате получаем систему уравнений

$$\left\{ [\hat{B}^0(\omega)]^{-1} + \hat{G}(\omega,\mathbf{k}) \right\} \hat{q}^{\omega,\mathbf{k}} = 0. \quad (17)$$

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

$$G_{\alpha\beta\gamma,\delta} = \xi_{\alpha,\beta\gamma,\delta} + \eta_{\alpha,\beta\mu} \hat{C}^{-1})^{\mu\nu} \eta_{\nu\gamma,\delta} \equiv G(0) Z_{\alpha\beta\gamma\delta} + G_{\alpha,\beta\gamma,\delta}^{(1)}. \quad (18)$$

Заметим, что поскольку $\sum_\alpha q_{\alpha\alpha} = 0$, то $\sum_\alpha \eta_{\alpha\alpha,\delta} = 0$, $\sum_\alpha \xi_{\alpha\alpha\beta} = 0$. Отсюда следует, что среди уравнений системы (17) линейно независимых пять, соответственно числу независимых переменных — компонент квадрупольного момента: q_{11}, q_{22}, q_{12}, q_{13}, q_{23}. Тензор $\hat{Z}$ определяется равенством (1.3.19) в [5], а тензор внутреннего поля $\hat{G}(\omega, \mathbf{k})$ приводится в работе [20], в которой матрицы $\hat{\varphi}$, $\hat{\eta}$, $\hat{\tilde{\xi}}$, $\hat{C}^{-1}$ раскладываются по степеням k до членов не выше k^2 (см. также приложение П-1 в [5]). Непосредственные вычисления показывают, что члены $G_{\alpha\beta\gamma\delta}(\omega, \mathbf{k})$ имеют полюс только в точке $k^2 = \varepsilon_\infty k_0^2$. Кроме того, поскольку $\hat{\eta}$ имеет порядок не ниже k, то $G(0)$ определяется членом $\hat{\tilde{\xi}}(0)$, а матрицу $\hat{C}^{-1}$ достаточно найти в нулевом порядке по k.

Из условия разрешимости системы линейных однородных уравнений (17) следует дисперсионное соотношение общего вида

$$\det|[B^0]^{-1}(\omega)\delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma} + G(0)Z_{\alpha\beta\gamma\delta} + G^{(1)}_{\alpha,\beta\gamma,\delta}(\omega, \mathbf{k})| = 0. \tag{19}$$

В приближении не выше k^2 детерминант приобретает блочную структуру (блок 2×2 для $q_{11} \neq 0$, $q_{22} \neq 0$ и одномерные блоки для $q_{12} \neq 0$, $q_{13} \neq 0$, $q_{23} \neq 0$) и приводит к пяти дисперсионным уравнениям [21]. Для симметричных направлений $\mathbf{k}$ $(\Delta, \Sigma, \Lambda)$ определитель системы (17) также имеет блочную структуру и расщепляется на пять уравнений типа

$$B^{-1}_{E(F_2)}(\Omega) + c_1\Omega^2 - c_2x^2 - \frac{c_3\Omega^4}{\Omega^2 - x^2} = 0 \tag{20}$$

соответственно числу нормальных координат — комбинаций компонент тензора квадрупольного момента. Здесь $\Omega = \omega/\omega_{1,E(F_2)}$, $x^2 = c^2k^2/\varepsilon_\infty\omega_{1,E(F_3)}$, численные значения структурных коэффициентов c $(i = 1, 2, 3)$ всех уравнений (20) для каждого из симметричных направлений в кристалле с простой ГЦК решеткой приведены в [5]. Если пренебречь ПД, то уравнение (20) относительно $n^2 \equiv x^2\varepsilon_\infty/\Omega^2$ имеет решение

$$n^2 = \varepsilon_\infty\left[1 + \frac{|c_3|\tilde{B}_{E(F_2)}(\Omega)}{1 + c_1\tilde{B}_{E(F_2)}(\Omega)}\right], \tag{21}$$

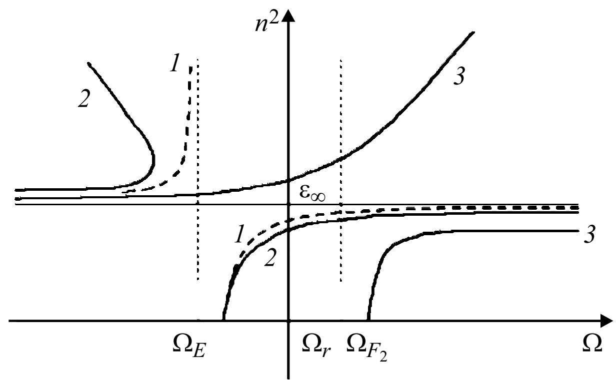
где $\tilde{B}_{E(F_2)}(\Omega) \equiv a^{-2}\Omega^2 B_{E(F_2)}(\Omega)$.

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

$$\hat{\tilde{B}}^0(\Omega) = \frac{2}{\hbar}\sum_i\left(\frac{\Omega^2_{i0}}{\Omega^2_{i0} - \Omega^2} - 1\right)\Omega_{i0}\langle 0|\hat{Q}|i\rangle\langle i|\hat{Q}|0\rangle, \tag{22}$$

где $Q_{\alpha\beta} = \sum_n e_n[r^{(n)}_\alpha r^{(n)}_\beta - \frac{1}{3}r^2_n\delta_{\alpha\beta}]$ — матричные элементы квадрупольного момента атома, а $\Omega_{i0} \equiv \hbar^{-1}(E_i - E_0)$. Причем в пределе $\Omega \to \infty$ тензор $\hat{\tilde{B}}^0$ принимает вид

$$\hat{\tilde{B}}^0(\infty) = -\frac{4}{3}\frac{e^2}{m}\langle\sum_i r^2_i\rangle\hat{I} \tag{23}$$



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

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

$$2\mathrm{Re}\sum_i(E_i - E_0)\langle 0|Q_{\alpha\beta}|i\rangle\langle i|Q_{\gamma\delta}|0\rangle$$

$$= -\langle[Q_{\alpha\beta}[Q_{\gamma\delta}, H]\rangle = \frac{\hbar}{m}\Big\{\langle Q_{\alpha\gamma}\rangle\delta_{\beta\delta} + \langle Q_{\beta\gamma}\rangle\delta_{\alpha\delta} + \langle Q_{\alpha\delta}\rangle\delta_{\beta\gamma}$$

$$+ \langle Q_{\beta\delta}\rangle\delta_{\alpha\gamma} - \frac{4}{3}(\langle Q_{\gamma\delta}\rangle\delta_{\alpha\beta} + \langle Q_{\alpha\beta}\rangle\delta_{\gamma\delta})$$

$$+ \frac{2}{3}e^2\langle\sum_i r^2_i\rangle(\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma} - \frac{2}{3}\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta})\Big\}$$

(с учетом того, что в нашем случае средний квадрупольный момент $\langle Q_{\alpha\beta}\rangle = 0$). В монографии [27] (табл. 31.1) приводятся значения молярной диамагнитной восприимчивости атомарных криокристаллов. Таким образом, по величине атомарной восприимчивости Ланжевена $X = -\frac{e^2}{6mc^2}\langle\sum_i r^2_i\rangle$ (сравнить с формулой (23)) можно установить $\tilde{B}^0(\infty)$ для этих кристаллов.

Очевидно, что для некоторой дисперсионной частоты Ω_r $\tilde{B}_{E(F_2)}(\Omega_r) = -c_1^{-1}$, т.е. при $\Omega \to \Omega_r(c_1)$ $n^2 \to \infty$. В окрестности Ω_r уравнение (20) относительно n^2 имеет решение

$$n^2 = \frac{\varepsilon_\infty}{2}\left[b_1\frac{\Omega - \Omega_r}{\Omega_r} + 1 \pm \sqrt{\left(b_1\frac{\Omega - \Omega_r}{\Omega_r} - 1\right)^2 - b_2}\right], \tag{24}$$

$$b_1 = c_0/c_2, \quad b_2 = 4|c_3|/c_2,$$

$$c_0 = -|d\tilde{B}^{-1}(\Omega)/d\ln\Omega|_{\Omega_r(c_1)}.$$

На рисунке представлено схематическое изображение дисперсионных кривых $n^2 = n^2(\Omega)$, отражающих наличие ДСВ в рассматриваемых криокристаллах в окрестности Ω_r. Кривая *1* рисунка соответствует решению (21) — случай отсутствия ПД, $c_2 = 0$. Кривая *3* отвечает случаю $c_2 > 0$, в окрестности дисперсионной частоты Ω_{r,F_2} возможны ДСВ с волновым вектором **k**, направленным вдоль $\Delta\Sigma$. Кривая *2* — случай $c_2 < 0$, в окрестности дисперсионной частоты $\Omega_{r,E}$ возможны ДСВ с **k** вдоль Σ, Δ, а в окрестности Ω_{r,F_2} — ДСВ с волновым вектором **k** вдоль Λ.

Решение (24) по форме сходно с аналогичной формулой в [3], где рассматриваются ДСВ в кристалле в окрестности некоторого дипольного перехода. Различие состоит, во-первых, в существовании нескольких дисперсионных частот Ω_r, зависящих от направления волнового вектора, что составляет специфику квадрупольных переходов. Во-вторых, параметры b_1, b_2 в дисперсионном уравнении (24) зависят как от **s**, так и от симметрии колебаний квадрупольных моментов атомов кристалла. Как и в [28], параметр b_1 не зависит от номера возбуждения, а определен всеми возбужденными состояниями, формирующими $\tilde{B}(\Omega \to \Omega_r)$, в отличие от [3], где аналогичный параметр обусловлен парциальным вкладом f-го механического экситона в поляризацию кристалла.

Заключение

Полученные результаты согласуются с известным экспериментальным фактом оптической анизотропии кубических кристаллов в области квадрупольной линии F_2 (что впервые наблюдали авторы [29] в Cu_2O). В рамках теории [3] в работах [30–32] рассмотрена дисперсия экситонных поляритонов вблизи этой линии, в [31,32] сформулированы соответствующие граничные условия. Качественно представленные выводы совпадают с полученными в [30–32]. Кроме того, законы дисперсии (21) и (24) описывают распространение света в окрестности квадрупольной линии E и, в частности, указывают на возможность существования ДСВ вблизи этой линии.

Характер анизотропии в рассмотренных нами случаях соответствует общим выводам [4]. Однако в отличие от [4] данные результаты (законы дисперсии экситонных поляритонов в атомарных криокристаллах в окрестностях частот экситонных квадрупольно разрешенных переходов) получены в рамках микроскопической теории распространения света в кристалле (ее особенности изложены в работах [19,21,22,33]). Данный метод получил дальнейшее развитие в работах по оптической анизотропии алмазоподобных полупроводников [33] и распространению электромагнитных возбуждений в окрестности частоты экситонного резонанса [34,35].

В заключение отметим, что структуры (подобные исследуемой в настоящей работе), в которых реализуется сильная связь квантовых возмущений (экситонов) среды и оптического поля, называют [36] поляритонными. Необходимость исследования распространения электромагнитных возбуждений в поляритонных кристаллах (в частности, в пористых структурах [37–39]) порождает сегодня новую область науки — поляритонику [40] как самостоятельный раздел фотоники.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина, проект „Формирование структуры и свойств перспективных многофункциональных материалов“.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Е.Ф. Гросс, Н.А. Каррыев. ДАН СССР, **84**, 261 (1952).
[2] В.М. Агранович, В.Л. Гинзбург. *Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов* (Наука, М. 1979).
[3] С.И. Пекар. *Кристаллооптика и добавочные световые волны* (Наукова думка, Киев, 1982).
[4] М.С. Бродин, Э.Н. Мясников, С.В. Марисова. *Поляритоны в кристаллооптике* (Наукова думка, Киев, 1984).
[5] В.В. Румянцев. *Взаимодействие электромагнитного излучения и легких частиц с несовершенными кристаллическими средами* (Норд-Пресс, Донецк, 2006).
[6] Fam Le Kien, Tridib Ray, Thomas Nieddu, Thomas Busch, Síle Nic Chormaic. Phys. Rev. A, **97**, 013821 (2018).
[7] P.K. Mondal, B. Deb, S. Majumder. Phys. Rev. A, **89**, 063418 (2014).
[8] E.A. Chan, S.A. Aljunid, N.I. Zheludev, D. Wilkowski, M. Ducloy. Optics Lett., **41** (9), 2005–2008 (2016).
[9] Matthias Germann, Xin Tong & Stefan Willitsch. Nature Physics, **10**, 820–824 (2014).
[10] D. Tong, S.M. Farooqi, E.G.M. van Kempen, Z. Pavlovic, J. Stanojevic, R. Côté, E.E. Eyler, P.L. Gould. Phys. Rev. A, **79**, 052509 (2009).
[11] Smail Bougouffa. Results in Physics, **27**, 104541 (2021).
[12] Eng Aik Chan, Syed Abdullah Aljunid, Giorgio Adamo, Nikolay I. Zheludev, Martial Ducloy, David Wilkowski. Phys. Rev. A, **99**, 063801 (2019).
[13] *Polaritons: Proc. First Tacrmina res. conf. structure of matter*, ed. by E. Burstein, F. de Martini (Pergamon press, N.Y. 1974).
[14] С.И. Пекар. ЖЭТФ, **33**, 1022 (1957).
[15] А.А. Рухадзе, В.П. Силин. УФН, **74**, 223 (1961).
[16] М.Е. Герценштейн. ЖЭТФ, **22**, 303 (1952).
[17] В.Л. Гинзбург. ЖЭТФ, **34**, 1593 (1958).
[18] С.И. Пекар. ФТТ, **4**, 1301 (1962).
[19] В.В. Румянцев. Кристаллография, **36**, 346 (1991).
[20] Г А. Лорентц. *Теория электронов* (Гостехиздат, М, 1956).
[21] В В. Румянцев, К.Б. Толпыго. УФЖ, **30**, 699 (1985).
[22] В.В. Румянцев, В.Т. Шуняков. УФЖ, **31**, 1497 (1986).
[23] Ю.К. Хохлов. Труды ФИ АН СССР, **59**, 223 (1972).
[24] В.М. Агранович. *Теория экситонов* (Наука, М., 1968).
[25] P.P. Ewald. Ann. Phys., **64** (4), 253–287 (1921).
[26] А.А. Демиденко, М.В. Лебедев, С.И. Пекар. ЖЭТФ, **89**, 330 (1985).
[27] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin. *Solid State Physics* (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976) .
[28] К.Б. Толпыго. УФЖ, **31**, 178 (1986).
[29] Е.Ф. Гросс, А.А. Каплянский. ДАН СССР, **132** (1), 98 (1960).

[30] В.Н. Писковой. ФТТ, **22**, 555 (1980).
[31] С.И. Пекар, В.Н. Писковой, Б.Е. Цеквава. ФТТ, **23**, 1905 (1981).
[32] А.А. Демиденко, В.И. Пипа, В.Н. Писковой, Б.Е. Цеквава. ФТТ, **30**, 2397 (1988).
[33] В.В. Румянцев. УФЖ, **35**, 1783 (1990).
[34] А.Е. Рыбалка, В.В. Румянцев, С.А. Федоров. Мониторинг. Наука и технологии, **44** (2), 79–86 (2020).
[35] А.Е. Рыбалка, В.В. Румянцев, С.А. Федоров, К.В. Гуменник. Опт. и спектр., **129** (7), 871–875 (2021).
[36] E.S. Sedov, A.P. Alodjants, S.M. Arakelian, Y-L. Chuang, Y.Y. Lin, W.-X. Yang, R.-K. Lee. Phys. Rev. A, **89**, 033828 (2014).
[37] V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, M.V. Sychanova, A.V. Kavokin. Nature. Scientific Reports, **4**, 6945 (2014).
[38] V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, Yu.A. Paladyan. Physica B: Condensed Matter, **571** (15), 296 (2019).
[39] В.В. Румянцев, С.А. Федоров, К.В. Гуменник, Ю.А. Паладян. ЖТФ, **90**, 850 (2020)
[40] V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, A.V. Kavokin. *Conference Proceedings. 7th Int. Conf. „Modern Nanotechnologies and Nanophotonics for Science and Industry“* (Suzdal, 2018), p. 88–89.