

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

О ВЛИЯНИИ ДЕФОРМАЦИИ РЕШЁТОК ЭЛЕКТРОНАМИ
НА ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КРИСТАЛЛОВ

С. И. Пекар

1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящая статья посвящена теории неметаллических кристаллов — диэлектриков и полупроводников. Современная теория полупроводников может быть подразделена на две части: а) феноменологическую теорию и б) микротерию состояний электронов в кристалле. Первая из них использует, например, закон Ома или более общее уравнение электропроводности и диффузии «носителей тока»

$$J = -euN \frac{dV}{dx} - eD \frac{dN}{dx}, \quad (1)$$

где N — концентрация носителей тока, e — их заряд, u — подвижность, D — коэффициент диффузии, V — потенциал электрического поля, а J — плотность тока. Далее, характерным для феноменологической теории является уравнение Пуассона

$$\Delta V = -4\pi\rho(N), \quad (2)$$

где $\rho(N)$ — пространственная плотность заряда носителей тока. К феноменологической теории следует отнести зависимость концентрации носителей тока от температуры вида

$$N = Ae^{-\frac{W}{2kT}}, \quad (3)$$

где W — энергия тепловой диссоциации носителей тока (случай теплового равновесия), и выражение для числа рекомбинаций носителей тока в единице объема за секунду

$$\beta NN_1, \quad (4)$$

где β — коэффициент рекомбинации, а N_1 — концентрация центров рекомбинации.

Приведённые выше уравнения можно назвать феноменологическими, поскольку при их обосновании игнорируется механизм микропроцессов. Последнее видно уже из того, что эти уравнения имеют одинаковый вид для случая электронной и ионной проводимости, а также в случае газов, жидких и твёрдых тел. Лишь параметры теории u , D , A , W и β зависят от объекта.

Поскольку феноменологическая теория игнорирует механизм микропроцессов, она остаётся почти неизменной и в тех случаях, когда наши представления о микропроцессах терпят коренные изменения. Так, например, при появлении квантовомеханической электронной теории кристаллов вид уравнений (1) — (4) несколько не изменился.

За последние полтора десятка лет феноменологическая теория полупроводников достигла значительных успехов. В 1938 г. Д. И. Блехинцевым и Б. И. Давыдовым на основе уравнений (1) и (2) было предложено качественное объяснение выпрямления тока в полупроводниках¹. Почти одновременно С. И. Пекар дал количественную теорию выпрямителей с запирающими слоями². Эта же теория несколькими месяцами позже была независимо предложена Н. Ф. Моттом³. Теория довольно хорошо объяснила вольтамперные характеристики выпрямителей с химическими запирающими слоями. Была также на основе уравнений (1), (2) и (3) построена теория контакта полупроводника с металлом как в случае слабых токов (Б. И. Давыдов, Н. Ф. Мотт⁴), так и в случае сильных токов (С. И. Пекар, Шоттки и Шпенке⁴). Теория объяснила наблюдаемые на опыте приэлектродные сопротивления полупроводников и вольтамперные характеристики контактов. Примером использования феноменологических уравнений является также теория кинетики фотопроводимости полупроводников, т. е. рассмотрение фотопроводимости и фото-э. д. с. в условиях импульсного освещения (В. П. Жузе и С. М. Рывкин, В. Е. Лашкарёв, К. Б. Толпыго⁵). Приведёнными выше примерами, конечно, не исчерпываются вопросы, успешно разрешённые на основе феноменологической теории.

Однако феноменологическая теория совершенно не достаточна для полного и всестороннего изучения свойств кристаллов, так как она игнорирует механизм микропроцессов, от которого существенно зависят многие явления. Кроме того, феноменологическая теория обычно вынуждена вводить много параметров, например подвижность, коэффициент диффузии носителей тока, энергию их тепловой диссоциации (а иногда и несколько таковых), коэффициент рекомбинации, коэффициент поглощения света, квантовый выход внутреннего фотоэффекта и т. д. Эти параметры не могут быть вычислены в рамках феноменологической теории; они в лучшем случае определяются при сравнении теории с опытом. Иногда же число неизвестных параметров столь велико, что и согласие теории с опытом становится мало убедительным. В этих случаях роль феноменологической теории сво-

дится лишь к схематизации и систематизации экспериментальных данных.

Чтобы теоретически вычислить вышеупомянутые параметры или установить между ними связь, необходимо глубоко вникнуть в механизм микропроцессов, протекающих в кристалле, в чём и заключается задача микротeorии. Настоящая статья посвящена как раз вопросам микротeorии. При построении микротeorии состояний электронов в кристалле на основе квантовой механики встречаются большие математические трудности. Поэтому приходится прибегать к упрощающим предположениям как в отношении модели кристалла, так и при решении волнового уравнения для системы многих взаимодействующих частиц. Погрешности, происходящие от этих упрощений, обычно трудно оценить заранее.

Наиболее популярной микротeorией, начавшей развиваться вскоре после появления волновой механики, является теория, основанная на следующих упрощающих предположениях:

1) Многоэлектронная задача подменяется одноэлектронной. Вместо прямого учёта кулоновского взаимодействия между электронами каждый электрон рассматривается в некотором заданном внешнем потенциальном поле. В случае идеального кристалла это потенциальное поле полагается периодическим, что приводит к общеизвестной «зонной» теории электронов в кристалле⁶, согласно которой отдельные электроны движутся независимо друг от друга, энергетический спектр каждого электрона состоит из чередующихся разрешённых и запрещённых зон энергии, а волновая функция каждого электрона имеет вид

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (5)$$

где $\mathbf{k}$ — волновой вектор электрона, а $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ — функция, обладающая периодами кристалла.

Если же речь идёт не об идеальном кристалле, а о кристалле с дефектом, примесью, или каким-либо локальным «центром», способным, например, поглощать и излучать свет, захватывать электроны проводимости и т. п., то в дополнение к упомянутому периодическому потенциалу вводится потенциальная яма, в которой могут существовать локальные состояния электронов.

2) Вторым из вышеупомянутых упрощающих предположений является предположение о малости взаимодействия электронов с колебаниями атомов или ионов кристалла. При этом в нулевом приближении состояния электронов рассчитываются в предположении, что атомы неподвижно закреплены в некоторых равновесных положениях, а колебания атомов рассматриваются без учёта присутствия электронов в кристалле. Таким образом, в нулевом приближении кристалл подразделяется на две не взаимодействующие консервативные подсистемы: электроны и нормальные колебания атомов, упруго связанных с некоторыми положениями равновесия. Большинство явлений рассма-

тривается в этом нулевом приближении. Лишь в немногих случаях, в качестве малого возмущения, вводится взаимодействие между электронами и колебаниями атомов. Последнее необходимо, например, в задаче о подвижности и свободном пробеге электрона проводимости, так как эти величины получаются бесконечными, если ограничиться вышеупомянутым нулевым приближением.

Касаясь первого из вышеуказанных упрощающих предположений, следует подчеркнуть, что в металлах замена многоэлектронной задачи одноэлектронной не получила удовлетворительного оправдания. Приводимые обычно в учебниках обоснования такой замены нельзя признать корректными^{7, 8}. Эту замену нельзя оправдать также при рассмотрении собственных (связанных) электронов диэлектрика. Однако когда речь идёт об электронах проводимости полупроводника или диэлектрика, а также об электронах какого-либо локального «центра», связанных с ядрами гораздо слабее, чем собственные электроны диэлектрика или полупроводника, то в этом случае можно воспользоваться общеизвестным адиабатическим приближением: предполагается, что слабо связанные электроны проводимости (или электроны локального центра) движутся достаточно медленно и что состояние сильно связанных собственных электронов кристалла адиабатически следует за движением электронов проводимости. В этом случае согласно адиабатическому приближению можно рассматривать движение одних лишь слабо связанных медленных электронов, а присутствие собственных электронов скажется только на выражении потенциальной энергии медленных электронов^{7, 8, 9, 10}.

Таким образом, в неметаллических кристаллах применительно к слабо связанным электронам можно частично оправдать первое упрощающее предположение: кулоновское взаимодействие слабо связанных электронов с собственными электронами кристалла можно заменить введением надлежащим образом выбранного внешнего потенциального поля. В случае электрона проводимости в идеальном диэлектрике это поле будет периодическим⁹. Ниже речь будет идти как раз о слабо связанных электронах, поэтому первое упрощающее предположение приемлемо. Большинство приведённых ниже результатов можно получить, используя вместо первого упрощающего предположения приближение Г.-Л.-Г.¹⁾. Последнее состоит в том, что многоэлектронная волновая функция кристалла конструируется в виде антисимметризованного произведения волновых функций отдельных атомов или молекул. При этом молекулярные волновые функции предполагаются известными, а взаимодействие между молекулами предполагается слабым.

Переходя к обсуждению второго упрощающего предположения, следует заметить, что подразделение кристалла на две почти не взаимодействующие подсистемы — электроны и колебания атомов —

1) Метод Гайтлера-Лондона-Гайзенберга; см. 6 часть III и 7.

сразу же исключает возможность даже качественной теоретической интерпретации многих явлений. Известно, например, что фотопереходы электронов в кристалле, вообще говоря, сопровождаются возбуждением колебаний решётки, т. е. тепловыделением. Количество выделяющейся при этом теплоты можно вычислить как разность между экспериментально известными энергией фотоперехода $\hbar\omega$ и энергией соответствующего теплового перехода электронов W . $\hbar\omega$ часто в полтора-два раза превосходит W (см. ниже). Таким образом, в теплоту переходит значительная часть энергии поглощаемого светового кванта, т. е. энергия порядка одного электрон-вольта. Этот факт свидетельствует о сильном взаимодействии между электронами и колебаниями атомов и не может быть объяснён теорией, в которой это взаимодействие считается слабым возмущением. Последняя не объясняет также часто наблюдающейся большой величины стоксова смещения в кристаллах (расстояния между полосами поглощения и люминесценции, соответствующими взаимно обратным электронным переходам), большой полуширины полос поглощения и люминесценции, достигающей иногда порядка электрон-вольта, когда электрон переходит с дискретного на дискретный уровень, формы и температурной зависимости этих полос и др.

Далее, теория, считающая взаимодействие между электронами и колебаниями атомов малым возмущением, не способна объяснить безизлучательные тепловые переходы электронов в кристалле, ибо в такой теории чем больше колебательных квантов рождается (поглощается) при переходе, тем выше порядок малости вероятности перехода. Переходы, при которых рождается несколько десятков колебательных квантов, согласно такой теории, обладают ничтожной вероятностью, совершенно недостаточной для объяснения фактов. Приведёнными примерами, конечно, не исчерпываются трудности теории, опирающейся на второе упрощающее предположение.

В течение последнего десятилетия в СССР начало развиваться и привело к значительным успехам новое направление теории, не предполагающее слабости взаимодействия между электронами и колебаниями атомов. Это взаимодействие, а иногда главная часть этого взаимодействия, включается в гамильтониан системы уже в нулевом приближении. При этом получаются не только количественно, но и качественно новые результаты. Естественное объяснение получают форма полос поглощения и люминесценции разного рода локальных «центров» в кристалле. Вычисляется полуширина и температурная зависимость этих полос, стоксово смещение, соотношение между энергией фотоперехода $\hbar\omega$ и энергией соответствующего теплового перехода W и пр. Во многих случаях теория впервые оказывается в количественном согласии с опытом. Качественно новые результаты получаются при рассмотрении квантовых состояний электронов проводимости.

Ниже даётся краткий обзор этого нового направления теории.

2. СТАЦИОНАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СЛАБО СВЯЗАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ¹⁰

Речь идёт об электронах, локализовавшихся вблизи нарушений периодичности кристаллической решётки. Предполагается, что эти электроны связаны гораздо слабее и движутся гораздо медленнее, чем собственные электроны диэлектрика. Это могут быть, например, электроны проводимости, локализовавшиеся на дефектах кристаллической решётки, валентные электроны атомов примеси, собственные электроны диэлектрика, которые в результате возбуждения перешли в состояния с большими эффективными радиусами и поэтому оказались слабее связаны. Критерием слабой связи электрона является условие того, чтобы частота интенсивно поглощаемого им света была гораздо меньше частот света, поглощаемого собственными (основными) электронами диэлектрика.

В этом случае можно воспользоваться известным адиабатическим приближением¹¹, предполагая, что состояние собственных электронов адиабатически следует за движением атомных ядер и слабо связанных электронов. При этом можно рассматривать консервативное движение одних лишь медленных частиц — атомных ядер и слабо связанных электронов, а присутствие собственных электронов кристалла скажется лишь на выражении потенциальной энергии медленных частиц.

Гамильтониан системы медленных частиц имеет вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i + V(r, q) + \frac{1}{2} \sum_x \hbar \omega_x \left(q_x^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_x^2} \right). \quad (6)$$

Здесь первый член есть оператор кинетической энергии слабо связанных электронов рассматриваемого локального «центра», второй член — потенциальная энергия взаимодействия этих электронов между собой и с атомами (ионами) кристалла, r — совокупность координат всех слабо связанных электронов центра, q — совокупность всех нормальных координат q_x , описывающих колебания атомов, ω_x — частоты собственных колебаний атомов. Последний член в (6) есть оператор нормальных колебаний атомов кристалла, из которого удалены слабо связанные электроны, но в остальном локальный центр присутствует.

В дальнейшем речь будет идти только о слабо связанных электронах, которые будут называться просто электронами. Явное выражение $V(r, q)$ неизвестно; однако, несмотря на это, удастся получить ряд конкретных результатов. Предполагая, что амплитуды колебаний атомов малы, можно потенциальную энергию разложить в ряд по степеням q_x :

$$V(r, q) = V_0(r) + \sum_x V_x(r) q_x + \dots \quad (7)$$

Для определения стационарных состояний и энергетических уровней системы необходимо найти собственные значения и собственные функции оператора (6). Поскольку атомы, обладая сравнительно большими массами, движутся гораздо медленнее, чем даже слабо связанные электроны, можно рассматриваемую систему опять-таки разделить на две подсистемы: медленную — колебания атомов — и быструю — слабо связанные электроны. Далее, можно снова предположить, что состояние электронов адиабатически (безинерционно) следует за движением атомов. Для каждой мгновенной конфигурации атомов q_z успевает установиться соответствующее стационарное состояние электронов $\psi_s(r, q)$. Последнее определяется из волнового уравнения

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i + V(r, q) \right] \psi_s(r, q) = E_s(q) \psi_s(r, q), \quad (8)$$

где s — совокупность квантовых чисел электронов, а q является многомерным параметром. При решении этого уравнения предположим, что атомы колеблются преимущественно вблизи конфигураций, в которых их потенциальная энергия минимальна; в дальнейшем это предположение будет подтверждено, после того как будет найдена волновая функция системы. Пусть q_{zs} — координаты таких равновесных конфигураций. При упомянутых колебаниях атомов $V(r, q)$ слегка варьируется вблизи функции $V(r, q_s)$. В нулевом приближении можно в (8) $V(r, q)$ заменить на $V(r, q_s)$. В результате получается

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i + V(r, q_s) \right] \psi_s(r, q_s) = E_s(q_s) \psi_s(r, q_s). \quad (9)$$

Затем поправка потенциала

$$V(r, q) - V(r, q_s) = \sum_x V_x(r) (q_x - q_{xs}) + \dots \quad (10)$$

вызодится как малое возмущение, и в первом приближении получается

$$E_s(q) = E_s(q_s) + \sum_x V_{xs}(q_x - q_{xs}) + \dots, \quad (11)$$

$$\psi_s(r, q) = \psi_s(r, q_s) - \sum_{x, s'}' \frac{V_{xs's}}{E_{s'}(q_s) - E_s(q_s)} \psi_{s'}(r, q_s) (q_x - q_{xs}), \quad (12)$$

где

$$V_{xs} = \int V_x(r) |\psi_s(r, q_s)|^2 dr, \quad (13)$$

$$V_{xs's} = \int V_x(r) \psi_{s'}^*(r, q_s) \psi_s(r, q_s) dr. \quad (14)$$

Перейдём к рассмотрению колебаний атомов. Согласно адиабатическому приближению¹¹ оператор энергии атомов должен иметь вид:

$$\hat{H}_s = E_s(q) + \frac{1}{2} \sum_x \hbar \omega_x \left(q_x^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_x^2} \right). \quad (15)$$

Роль потенциальной энергии атомов играет функция

$$F_s(q) = E_s(q) + \frac{1}{2} \sum_x \hbar \omega_x q_x^2. \quad (16)$$

Таким образом, с введением электронов «центра» в потенциальной энергии атомов появляется добавочный член (11), т. е. полная энергия электронов.

Если в правой части (11) разложение ограничить первым членом, не зависящим от q_x , то оказывается, что введение электронов несколько не влияет на движение атомов. Это как раз соответствует пренебрежению взаимодействием между электронами и колебаниями атомов, т. е. второму упрощающему предположению старой теории, упомянутой в предыдущем параграфе.

Если в правой части (11) разложение ограничить вторым членом, линейно зависящим от q_x , то согласно формуле (16) с введением в кристалл электронов «центра» на атомы начинают действовать добавочные силы, причём вдоль координат q_x появляются постоянные обобщённые силы — V_{xs} , которые приводят к смещению равновесных положений атомов, но не вызывают изменения частот их колебаний. Ниже мы ограничимся как раз этим приближением, т. е. учтём в разложении (11) только линейные члены. Оказывается, что это приближение уже даёт возможность объяснить интересующие нас эффекты: тепловыделение при фотопереходах, стоксово смещение, большое различие между энергией фотоперехода и энергией тепловой активации соответствующего перехода, большую полуширину полос поглощения и люминесценции и пр. Учёт квадратичных членов разложения вносит в эти эффекты поправки высшего порядка малости.

Подставив (11) в (16), легко вычислить координаты атомов, при которых потенциальная энергия $F_s(q)$ минимальна. Получается

$$q_{xs} = - \frac{V_{xs}}{\hbar \omega_x}. \quad (17)$$

Минимальное значение потенциальной энергии равно

$$J_s = E_s(q_s) + \frac{1}{2} \sum_x \hbar \omega_x q_{xs}^2. \quad (18)$$

Потенциальную энергию атомов можно записать в виде

$$F_s(q) = J_s + \frac{1}{2} \sum_x \hbar \omega_x (q_x - q_{xs})^2, \quad (19)$$

а их оператор энергии (15) можно переписать в виде

$$\hat{H}_s = J_s + \frac{1}{2} \sum_x \hbar \omega_x \left[(q_x - q_{xs})^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_x^2} \right]. \quad (20)$$

Собственные значения этого оператора равны

$$E_{s \dots n_x \dots} = J_s + \sum_x \hbar \omega_x \left(n_x + \frac{1}{2} \right), \quad (21)$$

где n_x — целые числа, а его собственные функции равны

$$\left. \begin{aligned} \Phi_{s \dots n_x \dots}(q) &= \prod_x \Phi_{n_x}(q_x - q_{xs}), \\ \Phi_{n_x}(q_x - q_{xs}) &= A_{n_x} e^{-\frac{1}{2}(q_x - q_{xs})^2} \cdot H_{n_x}(q_x - q_{xs}). \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Здесь H_{n_x} — полиномы Чебышева-Эрмита степени n_x ; A_{n_x} — нормировочные постоянные.

Из теории адиабатического приближения следует, что собственные значения оператора (20) или (15) одновременно являются энергетическими уровнями всей системы. Волновые функции системы имеют вид

$$\Psi_{s \dots n_x \dots}(r, q) = \psi_s(r, q) \Phi_{s \dots n_x \dots}(q). \quad (23)$$

Наряду с рассмотренным выше адиабатическим приближением для отыскания собственных значений оператора (6) применялся также прямой вариационный метод. Собственные значения оператора (6), как известно, совпадают с экстремальными значениями функционала

$$\begin{aligned} H[\Psi(r, q)] &= \int \Psi^* \hat{H} \Psi dr dq, dq = \prod_x dq_x, \\ dr &= \prod_{i=1}^N dx_i dy_i dz_i \end{aligned} \quad (24)$$

при дополнительном условии нормировки Ψ . Функции $\Psi(r, q)$, экстремизирующие функционал $H[\Psi]$, являются собственными функциями оператора (6).

Для отыскания приближённых экстремальных значений $H[\Psi]$ Ψ аппроксимировалась мультипликативной формой

$$\Psi(r, q) = \psi_s(r) \Phi_{s \dots n_x \dots}(q). \quad (25)$$

Экстремизация функционала $H[\psi_s \cdot \Phi_{s \dots n_x \dots}]$ по $\Phi_{s \dots n_x \dots}$ при фиксированном произвольном ψ_s даёт

$$\Phi_{s \dots n_x \dots}(q) = \prod_x \Phi_{n_x} \left(q_x + \frac{V_{xs} |\psi_s|}{\hbar \omega_x} \right), \quad (26)$$

где Φ_{n_x} выражено формулой (22), а $V_{x_s}[\psi_s]$ определяется соотношением (13). Подставляя (26) в $H[\psi_s \Phi_{s...n_x}...]$, получаем функционал, зависящий уже только от ψ_s :

$$H[\psi_s(r)] = J[\psi_s(r)] + \sum_x \hbar \omega_x \left(n_x + \frac{1}{2} \right), \quad (27)$$

$$J[\psi_s(r)] = \int \psi_s^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i + V_0(r) \right] \psi_s dr - \frac{1}{2} \sum_x \frac{V_{x_s}^2[\psi_s]}{\hbar \omega_x}. \quad (28)$$

Этот функционал необходимо экстремизировать, варьируя ψ_s . При этом для ψ_s получается следующее уравнение Эйлера:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i + V_0(r) - \sum_x \frac{V_{x_s}[\psi_s]}{\hbar \omega_x} V_x(r) \right] \psi_s = E \psi_s. \quad (29)$$

Изложенный выше прямой вариационный метод даёт лучшее из решений в пределах класса функций, ограниченного мультипликативной формой (25).

Уравнение (29) совпадает с уравнением (9), в чём легко убедиться, если учесть формулу (7), а также учесть, что уравнение (9) не является линейным, а представляет собой самосогласованную задачу: входящие в него параметры q_{x_s} , как видно из формул (17) и (13), сами являются функционалами ψ_s . Из совпадения уравнений (29) и (9) следует, что фигурирующая в прямом вариационном методе функция $\psi_s(r)$ совпадает с функцией $\psi_s(r, q_s)$, фигурировавшей в ранее изложенном адиабатическом приближении. Такое же совпадение следует и для величины V_{x_s} и для функций $\Phi_{s...n_x}...(q)$, фигурирующих в обоих методах. Далее, подстановка $\psi_s(r) = \psi_s(r, q_s)$ в функционал (28) даёт

$$J[\psi_s] = E_s(q_s) + \frac{1}{2} \sum_x \hbar \omega_x q_{x_s}^2 \equiv J_s. \quad (30)$$

Энергия системы даётся экстремальным значением функционала (27), что как раз совпадает с выражением (21) адиабатического приближения.

Таким образом, результаты прямого вариационного метода совпадают с результатами адиабатического метода, если в последнем, применяя вышеизложенный метод возмущений, ограничиться первым приближением в энергии и нулевым приближением в волновой функции системы.

Точное решение нелинейного интегро-дифференциального уравнения (29) представляет большие математические трудности. Его приближённое решение и явное определение $\psi_s(r)$ будет ниже дано для

некоторых частных случаев, когда модель локального «центра» хорошо известна и проста. В прочих случаях удаётся получить ряд интересных соотношений общего характера без использования модели центра и явного выражения функции $\psi_s(r)$.

3. ФОТОПЕРЕХОДЫ ЭЛЕКТРОНОВ¹⁰

В этом параграфе будут рассмотрены фотопереходы слабо связанных электронов локального «центра» с дискретного на дискретный энергетический уровень. Рассмотрим переход из состояния $s_1 \dots n_x \dots$ в состояние $s_2 \dots n'_x \dots$. При этом переходе изменяются не только квантовые числа электронов s , но и квантовые числа колебаний n_x , т. е. выделяется теплота. Частота света, поглощаемого при таком переходе, равна

$$\omega = \frac{1}{\hbar} [E_{s_2 \dots n'_x \dots} - E_{s_1 \dots n_x \dots}] = \omega^0 + \sum_x \omega_x (n'_x - n_x),$$

$$\omega^0 = \frac{1}{\hbar} [J_{s_2} - J_{s_1}], \quad (31)$$

где ω^0 — частота, поглощаемая «чисто-электронным» переходом, при котором $n'_x = n_x$.

Вероятность фотоперехода вычисляется при помощи обычного квантовомеханического рассмотрения¹⁰. Энергию света, поглощаемого упомянутым электронно-колебательным переходом за секунду в единице объёма диэлектрика, можно записать в виде

$$\tau S(\omega), \quad (32)$$

где $S(\omega)$ — спектральная плотность интенсивности падающего света, а коэффициент τ равен

$$\tau = \frac{4\pi^2 e^2 \omega N(s_1 \dots n_x \dots)}{3\hbar c n(\omega)} |M_{s_1 n, s_2 n'}|^2. \quad (33)$$

Здесь c — скорость света в вакууме, $N(s_1 \dots n_x \dots)$ — концентрация центров, находящихся в исходном состоянии $s_1 \dots n_x \dots$, $n(\omega)$ — показатель преломления света в диэлектрике

$$M_{s_1 n, s_2 n'} = M_{s_1 s_2} \cdot M_{n, n'}, \quad (34)$$

$$M_{s_1 s_2} = \int \sum_i f(\mathbf{r}_i) \psi_{s_1}^*(\dots \mathbf{r}_k \dots) \psi_{s_2}(\dots \mathbf{r}_k \dots) d\tau_1 \dots d\tau_N, \quad (35)$$

$$M_{nn'} = \prod_x \int \Phi_{n_x}(q_x - q_{x s_1}) \Phi_{n'_x}(q_x - q_{x s_2}) dq_x, \quad (36)$$

где $\mathbf{r}_i$ — координаты оптических электронов «центра», а векторный

коэффициент $f(\mathbf{r}_i)$ определяется так, чтобы произведение

$$e(f(\mathbf{r}_i), \mathbf{E}) \quad (37)$$

представляло собой энергию возмущения i -го оптического электрона полем световой волны $\mathbf{E}$ и внутренним полем поляризации сильно связанных электронов, которое тоже пропорционально $\mathbf{E}$. В формуле (33) произведено усреднение по всевозможным направлениям падающего на центр света. Эта формула отличается от общеизвестной формулы для поглощения света атомами в вакууме более сложным выражением матричного элемента $M_{s_1 n, s_2 n'}$, а также множителем $n(\omega)$ в знаменателе.

Используя известные соображения Эйнштейна о соотношении между вероятностью поглощения и вероятностью излучения и обобщая их на случай среды с оптической плотностью $n(\omega)$, получаем для энергии, излучаемой при переходе $s_2 \dots n'_x \dots \rightarrow s_1 \dots n_x \dots$ за секунду в единице объема, выражение

$$S_r = \frac{4\omega^4 n(\omega) N(s_2 \dots n'_x \dots)}{3c^3} |M_{s_1 n, s_2 n'}|^2, \quad (38)$$

в котором $N(s_2 \dots n'_x \dots)$ — концентрация центров, возбужденных в состояние $s_2 \dots n'_x \dots$. Примененный в § 2 приближенный метод рассмотрения состояний системы, приводящий к мультипликативному выражению (25) для волновой функции системы и к аддитивному выражению (21) для энергии, позволяет условно говорить отдельно о состояниях электронов, характеризующихся квантовым числом s , и о состояниях гармонических колебаний, каждое из которых характеризуется отдельным квантовым числом n_x . При этом вовсе не предполагается, что взаимодействие между электронами и колебаниями мало. Ниже речь будет идти всё время только о двух состояниях электронов: основном состоянии s_1 и возбужденном s_2 . В каждом из этих состояний n_x могут быть любыми.

Рассмотрим переход $s_1 \dots n_x \dots \rightarrow s_2 \dots n'_x \dots$, поглощающий частоту

$$\omega^0 + \omega_l, \quad \text{где} \quad \omega_l = \sum_x \omega_x (n'_x - n_x),$$

и переход $s_2 \dots n'_x \dots \rightarrow s_1 \dots n_x \dots$, излучающий частоту

$$\omega^0 - \omega_l;$$

частоты $\omega^0 + \omega_l$ и $\omega^0 - \omega_l$ расположены зеркально симметрично по обе стороны от частоты «чисто-электронного» перехода ω^0 . На основании формул (34), (35), (36) и (22) можно показать¹⁰:

$$|M_{s_1 n, s_2 n'}| = |M_{s_2 n, s_1 n'}|. \quad (39)$$

Таким образом, вероятности вышеупомянутых поглощающего и излу-

чающего переходов оказываются связанными. Если предположить, что перед всяким оптическим переходом колебания находятся в тепловом равновесии, то получается¹⁰:

$$\left[\frac{\tau n}{\omega} \right]_{\omega^0 + \omega_l} = \frac{\pi^2 c^2}{\hbar} \frac{N_1}{N_2} \left[\frac{S_r}{\omega^4 n} \right]_{\omega^0 - \omega_l} \quad (40)$$

Здесь N_1 — концентрация центров, в которых электроны находятся в состоянии s_1 , независимо от состояния колебаний, а N_2 — концентрация центров, электроны которых находятся в состоянии s_2 .

Формула (40) показывает, что если графически представить $\frac{\tau n}{\omega}$ и $\frac{S_r}{\omega^4 n}$ как функции частоты, то получатся графики, зеркально симметричные по отношению к линии $\omega = \omega^0$. Зеркальная симметрия спектров поглощения и люминесценции была впервые экспериментально обнаружена Лёвшиным в 1931 г.¹² В своих последующих работах он показал, что эта симметрия присуща спектрам довольно большого числа веществ (красителей) в растворах. Зеркальная симметрия обнаружена также в спектрах многоатомных молекул. Вышеприведённый теоретический расчёт вёлся в терминах, соответствующих случаю кристалла. Однако выше нигде не предполагалось правильное и периодическое расположение атомов. Предполагалось лишь, что атомы совершают гармонические колебания около некоторых постоянных положений равновесия. Но последнее имеет место и в молекулах и даже в жидкостях, в течение довольно длительных промежутков времени, пока в результате энергичной флуктуации колебаний не произойдёт перемешивание жидкости и не установятся новые равновесные положения атомов. Обычно время этого перемешивания больше времени фотоперехода. Таким образом, полученные выше теоретические результаты (а также часть нижеследующих результатов) применимы не только к твёрдым телам, но и к многоатомным молекулам и, частично, к жидкостям.

Следует иметь в виду, что формулы (39) и (40) приближительны и не могли бы быть получены, если бы мы в разложении (11) не ограничились линейным членом, а учли бы также квадратичный. Последнее эквивалентно учёту зависимости собственных частот колебаний ω_x от состояния электронов s .

4. ФОРМА И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Рассмотрим полосу поглощения света, образованную серией линий, соответствующих одному определённом электронному переходу $s_1 \rightarrow s_2$, но различным всевозможным колебательным переходам $\dots n_x \rightarrow \dots n'_x \dots$. Частоты упомянутой серии даются формулой (31), если в ней зафиксировать квантовые числа s_1 и s_2 , а числам n_x и n'_x придавать всевозможные целые положительные значения. Интенсив-

ность линии, согласно (33) — (36), может быть записана в виде

$$\tau = G_{s_1 s_2} |M_{nn'}|^2, \quad (41)$$

где

$$G_{s_1 s_2} = \frac{4 \pi^2 e^2 \omega N (s_1 \dots n_{x \dots})}{3 \hbar c n(\omega)} |M_{s_1 s_2}|^2. \quad (42)$$

Если $\frac{\omega}{n(\omega)}$ в пределах полосы изменяется относительно мало, $G_{s_1 s_2}$ можно считать постоянным коэффициентом. Таким образом, форма и полуширина полосы определяются множителем $|M_{nn'}|^2$. Из формулы (31) видно, что данная частота ω поглощается бесконечным числом элементарных квантовых переходов. Речь идёт о множестве переходов, для которых сумма

$$\sum_x \omega_x (n'_x - n_x) \quad (43)$$

имеет заданное значение, обозначаемое в дальнейшем ω_p . Чтобы получить суммарную интенсивность поглощения света частоты

$$\omega = \omega^0 + \omega_p, \quad (44)$$

необходимо величину (41) просуммировать по всем элементарным переходам, при которых поглощается данная частота ω . Это суммирование приводит к сложным вычислениям. Ради краткости мы приведём ниже только конечные результаты.

Точно произвести суммирование удалось в предельном случае малой дисперсии нормальных колебаний атомов (ионов) в кристалле, т. е. в случае, когда все собственные частоты ω_x почти не зависят от x и равны³ предельной частоте ω_0 . В этом случае формулу (31) можно переписать в виде

$$\omega = \omega^0 + p\omega_0, \quad (45)$$

где

$$p = \sum_x (n'_x - n_x); \quad (46)$$

p — целое число, принимающее как положительные, так и отрицательные значения. Таким образом, спектр поглощения состоит из ряда дискретных линий, отстоящих друг от друга на одинаковом расстоянии ω_0 . Общее количество световой энергии, поглощаемой линией $\omega^0 + p\omega_0$ за единицу времени в 1 см^3 кристалла, равно¹⁸ $\tau_p S(\omega^0 + p\omega_0)$, где

$$\tau_p = G_{s_1 s_2} \cdot e^{-a(\bar{n}_0 + \frac{1}{2})} \left(1 + \frac{1}{\bar{n}_0}\right)^{p/2} I_p\left(a\sqrt{\bar{n}_0(\bar{n}_0 + 1)}\right), \quad (47)$$

$\bar{n}_0$ — среднее планковское значение осцилляторного квантового числа n_x :

$$\bar{n}_0 = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1}, \quad (48)$$

$I_p(z)$ — бесселева функция от мнимого аргумента:

$$I_p(z) = \frac{1}{i^p} j_p(iz), \quad (49)$$

a — постоянная, равная

$$a = \sum_x (q_{xs_1} - q_{xs_2})^2. \quad (50)$$

Если имеется некоторая дисперсия нормальных колебаний, но ω_x близки к ω_0 , то в этом случае вместо вышеупомянутых дискретных линий спектра получаются узкие полосы конечной ширины, а формула (47) даёт интегральную интенсивность поглощения каждой такой полосы. С дальнейшим ростом дисперсии ширина этих полосок растёт, они перекрываются, и спектр поглощения становится сплошным, но имеющим «структуру»: он изображается осциллирующей кривой с чередующимися максимумами и минимумами, причём расстояние между максимумами приблизительно равно ω_0 . Эту кривую можно представить, как широкую колоколообразную кривую, на которую наложена синусоида с периодом ω_0 . Точное уравнение этой кривой читатель найдёт в ¹⁴. С дальнейшим ростом дисперсии амплитуда синусоиды стремится к нулю и спектр принимает форму плавной колоколообразной кривой. Форму последней можно получить, если учесть, что на спектральном интервале $\Delta\omega$ имеется $\frac{\Delta\omega}{\omega_0}$ полосок, каждая из которых за секунду поглощает энергию $\tau_p S$. Таким образом, в спектральном интервале $\Delta\omega$ поглощается энергия $\frac{\tau_p S(\omega) \Delta\omega}{\omega_0}$. Эту энергию принято записывать в виде $\tau(\omega) S(\omega) \Delta\omega$, где $\tau(\omega)$ — обычный коэффициент поглощения непрерывного спектра. Приравнявая эти две величины, получаем

$$\tau(\omega) = \frac{\tau_p}{\omega_0}. \quad (51)$$

В этой формуле p следует рассматривать уже не как целочисленный индекс, а как непрерывно меняющийся параметр, связанный с частотой ω соотношением (45).

Формулы (47) и (51) определяют форму спектра поглощения и его температурную зависимость, поскольку n_0 зависит от температуры. При выводе этих формул предполагалось, что имеется всего одна ветвь дисперсии с предельной частотой ω_0 и что ω_x мало отличаются

от ω_0 . Вышеупомянутое перекрытие полосок часто наступает уже если дисперсия ω_x составляет всего 10% от ω_0 .

Удалось рассмотреть и более общий случай кристалла с произвольной структурой элементарной ячейки, любым числом ветвей дисперсии и произвольно большой дисперсией, обеспечивающей перекрытие полосок¹⁴. Однако в отличие от предыдущего это рассмотрение приближенно и справедливо для двух предельных случаев: в случае большого и малого тепловыделения при фотопереходе, точнее, когда среднее число колебательных квантов $\hbar\omega_x$, рождающихся при фотопереходе, соответственно значительно больше и значительно меньше единицы.

В случае большого тепловыделения вид спектра поглощения определяется формулой

$$\tau = \tau_m \exp \left\{ -\frac{(\omega - \omega_m)^2}{2g''} + \frac{1}{6} \frac{g'''(\omega - \omega_m)^3}{g''^3} + \dots \right\}, \quad (52)$$

где ω_m — частота, при которой коэффициент поглощения τ максимален; она равна

$$\omega_m = \omega^0 + \frac{1}{2} \sum_x (q_{xs_1} - q_{xs_2})^2 \omega_x, \quad (53)$$

$$g'' = \sum_x (q_{xs_1} - q_{xs_2})^2 \omega_x^2 \left(\bar{n}_x + \frac{1}{2} \right), \quad (54)$$

$$g''' = \frac{1}{2} \sum_x (q_{xs_1} - q_{xs_2})^2 \omega_x^3, \quad (55)$$

$$\bar{n}_x = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_x}{kT}} - 1}, \quad (56)$$

$$\tau_m = \frac{G_{s_1 s_2}}{\sqrt{2\pi g''}}. \quad (57)$$

Как видно из формулы (52), в области максимума поглощения, поскольку $\omega - \omega_m$ мало, степенной ряд в показателе экспоненциала сходится быстро и можно ограничиться первым квадратичным членом. По мере удаления от максимума постепенно начинает играть некоторую роль и кубический член, вследствие чего поглощение в красную сторону падает несколько быстрее, чем в фиолетовую. Исследование показывает, что в случае большого тепловыделения кубический член гораздо меньше единицы и может быть отброшен вплоть до точек, в которых $\tau(\omega)$ равен половине своего максимального значения. В этой области спектр поглощения изображается гауссовой кривой, полуширина которой равна

$$\delta\omega = 2\sqrt{2 \ln 2} \sqrt{g''}. \quad (58)$$

Этот результат, а также формулы (53), (54) и (57) были получены автором сначала для случая малой дисперсии¹³, а затем обобщены на случай произвольной дисперсии автором совместно с Кривоглазовым¹⁴.

Из формул (57) и (58) следует, что произведение

$$\tau_m \cdot \delta\omega = G_{s_1 s_2} \cdot 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad (59)$$

постоянно. Это значит, что площадь колоколообразной кривой, изображающей $\tau(\omega)$, не зависит от температуры.

Существует два предельных случая, в которых можно из формул (53) и (54) исключить неприятные трудно вычисляемые бесконечные суммы:

А) Случай отсутствия дисперсии и произвольной температуры. В этом случае можно ω_x заменить на ω_0 и вынести за знак суммы ω_0 и $\bar{n}_0$. Тогда из (53) и (54) получается

$$g'' = 2\omega_0(\omega_m - \omega_0) \left(\bar{n}_0 + \frac{1}{2} \right), \quad (60)$$

$$\delta\omega = 2\sqrt{2 \ln 2} \sqrt{2\omega_0(\omega_m - \omega_0) \left(\bar{n}_0 + \frac{1}{2} \right)}. \quad (61)$$

Б) Случай произвольной дисперсии и высокой температуры, при которой

$$\bar{n}_x + \frac{1}{2} \cong \frac{kT}{\hbar\omega_x} \gg 1. \quad (62)$$

В этом случае из (53) и (54) получается

$$g'' = \frac{2kT}{\hbar} (\omega_m - \omega_0), \quad (63)$$

$$\delta\omega = 2\sqrt{2 \ln 2} \sqrt{\frac{2}{\hbar} (\omega_m - \omega_0) kT}. \quad (64)$$

Всё изложенное в этом параграфе относилось к полосе поглощения. Закон зеркальной симметрии (40) даёт возможность немедленно написать все полученные выше результаты и для полосы люминесценции, связанной с обратным электронным переходом $s_2 \rightarrow s_1$. Согласно формуле (40), величины $\frac{\tau n}{\omega}$ и $\frac{S_r}{\omega^4 n}$ как функции ω изображаются зеркально симметричными графиками. Центром симметрии является точка ω^0 . При не слишком большой ширине полос ход этих величин, их полуширина, положение максимума и пр. приблизительно совпадают с таковыми у $\tau(\omega)$ и $S_r(\omega)$. Выше было показано, что величина $\frac{\tau n}{\omega}$ имеет максимум при частоте ω_m , определяемой форму-

лой (53). Следовательно, величина $\frac{S_r}{\omega^4 n}$ имеет максимум в зеркально симметричной точке

$$\omega_m = \omega^0 - \frac{1}{2} \sum_z (q_{zs_1} - q_{zs_2})^2 \omega_z. \quad (65)$$

Если первая из этих величин быстрее убывала в красную сторону, чем в фиолетовую (благодаря кубическому члену в (52)), то вторая, наоборот, быстрее убывает в фиолетовую сторону. Графики величин $\frac{\tau n}{\omega}$ и $\frac{S_r}{\omega^4 n}$ имеют одинаковую полуширину. Таким образом, полуширина полос поглощения и люминесценции приблизительно одинакова.

Стоксово смещение, т. е. расстояние между максимумом $\tau(\omega)$ и максимумом $S_r(\omega)$, приблизительно равно

$$\Delta\omega = \omega_m - \omega_m^r = 2(\omega_m - \omega^0) = \sum_z (q_{zs_1} - q_{zs_2})^2 \omega_z. \quad (66)$$

Поэтому в случае А) имеем:

$$\delta\omega = 2 \sqrt{2 \ln 2} \sqrt{\Delta\omega \cdot \omega_0 \left(\bar{n}_0 + \frac{1}{2} \right)} \quad (67)$$

и в случае Б)

$$\delta\omega = 2 \sqrt{2 \ln 2} \sqrt{\frac{\Delta\omega}{\hbar} kT}. \quad (68)$$

Формулы (67) и (68) удобны тем, что в них не входят неизвестные параметры, и поэтому их легко сравнить с опытом.

При поглощающем и при излучающем взаимно зеркальных фотопереходах имеет место одинаковое тепловыделение, равное

$$\sum_z \hbar \omega_z (n'_z - n_z). \quad (69)$$

В области максимума поглощения это тепловыделение согласно формулам (31) и (53) равно

$$\hbar(\omega_m - \omega^0) = \frac{\hbar \Delta\omega}{2} = \frac{1}{2} \sum_z \hbar \omega_z (q_{zs_1} - q_{zs_2})^2. \quad (70)$$

Этот результат допускает простую классическую интерпретацию: если учесть, что в наших обозначениях потенциальная энергия колебаний атомов имеет вид

$$\frac{1}{2} \sum_z \hbar \omega_z (q_z - q_{zs})^2, \quad (71)$$

то правая часть (70) есть энергия колебаний, которую приобретают атомы, в результате мгновенного изменения сил и перемещения равновесных положений атомов из q_{xs_1} в q_{xs_2} .

Предполагая, что кристалл находится в тепловом равновесии, применяя обычное каноническое распределение и используя формулу (21), можно вычислить вероятность $w(s)$ того, что электроны «центра» находятся в состоянии s , в то время как n_x имеют любые произвольные значения. В результате такого вычисления получается

$$\frac{w(s_2)}{w(s_1)} = e^{-\frac{W_{12}}{kT}}, \quad (72)$$

$$W_{12} = J_{s_2} - J_{s_1} = \hbar \omega^0 = \hbar \left(\omega_m - \frac{\Delta \omega}{2} \right) = \hbar \left(\omega_m + \frac{\Delta \omega}{2} \right). \quad (73)$$

W_{12} называют энергией теплового возбуждения электронов из основного состояния s_1 в состояние s_2 . Формула (73) показывает, что W_{12} не совпадает с энергиями соответствующих оптических переходов $\hbar \omega_m$ и $\hbar \omega'_m$.

Следует подчеркнуть, что рассмотренные выше эффекты — тепловыделение при фотопереходах, stokсово смещение, различие между энергией теплового возбуждения электронов и энергией соответствующего оптического перехода, большое уширение полос поглощения и люминесценции, соответствующих переходу электронов с дискретного на дискретный энергетический уровень, температурная зависимость полос — все эти эффекты получились как результат того, что $q_{xs_1} \neq q_{xs_2}$. Эти эффекты обусловлены изменением равновесных положений атомов в результате фотоперехода электронов; они связаны с деформацией решётки оптическими электронами.

Весьма важно, что приведённые выше результаты получены без конкретизации модели поглощающего свет «центра», без конкретизации типа кристалла (или аморфного диэлектрика) и без использования явного выражения электронной части волновой функции — $\psi_s(r)$. Поэтому эти результаты обладают большой общностью и указывают на существование подобия в спектрах поглощения различного рода локальных «центров» в разных кристаллах. Так, например, в случае большого тепловыделения при фотопереходе, не слишком малой дисперсии ω_x и при наблюдении прочих критериев применимости настоящей теории (условие адиабатичности, гармонизм нормальных колебаний атомов, возможность пренебрежения квадратичными членами в (11)) форма полос поглощения и люминесценции всегда должна приближаться к «гауссовой кривой», характеризующейся единственным параметром g'' или полушириной (58). Последняя связана со stokсовым смещением общими формулами (67) и (68).

Выше был рассмотрен случай большого тепловыделения при фотопереходе. Удалось рассмотреть также и обратный предельный случай —

малого тепловыделения, т. е. случай, когда среднее число колебательных квантов $\hbar\omega_x$, рождающихся при фотопереходе, гораздо меньше единицы. В этом случае оказалось, что форма спектра поглощения существенно зависит от деталей спектра собственных частот ω_x . Поэтому не существует подобия между спектрами поглощения в случае различных кристаллов и различных типов «центров»; $\tau(\omega)$ не удалось выразить столь простыми и общими формулами, как выше, в случае большого тепловыделения. Тем не менее, общие формулы для $\tau(\omega)$ получены. Во избежание перегрузки настоящей статьи, мы их здесь не приводим, а приведём лишь более простое выражение для интегральной интенсивности полосы, т. е. для

$$T = \int \tau(\omega) d\omega,$$

причём интеграл берётся в области полосы.

Пусть индекс ν нумерует те ветви дисперсии нормальных колебаний, в которых число колебательных квантов в результате фотоперехода возросло на $q_\nu > 0$:

$$q_\nu = \sum_x (n'_{x\nu} - n_{x\nu}).$$

$\sum_x$ означает суммирование в пределах одной ветви дисперсии. Пусть, аналогично, индекс λ нумерует те ветви нормальных колебаний атомов, в которых число колебательных квантов в результате фотоперехода уменьшилось на $r_\lambda > 0$:

$$r_\lambda = \sum_x (n_{x\lambda} - n'_{x\lambda}).$$

Рассмотрим полосу поглощения, обусловленную фотопереходами с заданными числами q_ν и r_λ . Эта полоса простирается от частоты

$$\omega_{\min} = \omega^0 + \sum_\nu q_\nu \omega_{x\nu}^{(1)} - \sum_\lambda r_\lambda \omega_{x\lambda}^{(2)} \quad (73a)$$

до частоты

$$\omega_{\max} = \omega^0 + \sum_\nu q_\nu \omega_{x\nu}^{(2)} - \sum_\lambda r_\lambda \omega_{x\lambda}^{(1)}, \quad (73b)$$

где $\omega_{x\nu}^{(1)}$, $\omega_{x\lambda}^{(1)}$ и $\omega_{x\nu}^{(2)}$, $\omega_{x\lambda}^{(2)}$ — наименьшая и наибольшая частоты колебаний в соответствующих ветвях дисперсии. Интегральная интенсивность

этой полосы оказывается равной

$$T(\dots q_\nu \dots, \dots r_\lambda \dots) = G_1 \prod_\nu \frac{q_\nu}{q_\nu!} \prod_\lambda \frac{r_\lambda}{r_\lambda!}, \quad (73в)$$

где

$$\sigma_\mu = \sum_x (q_{\mu x s_1} - q_{\mu x s_2})^2 (\bar{n}_{\mu x} + 1);$$

$$\sigma'_\mu = \sum_x (q_{\mu x s_1} - q_{\mu x s_2})^2 \bar{n}_{\mu x};$$

$$G_1 = G \exp \sum_\mu \frac{\sigma_\mu + \sigma'_\mu}{2};$$

индекс μ нумерует все без исключения ветви дисперсии.

В частном случае, когда с оптическими электронами более интенсивно взаимодействует только одна ветвь нормальных колебаний: $\mu = 1$, получается с фиолетовой стороны от линии чисто электронного перехода прогрессия почти равноотстоящих друг от друга полос с интегральными интенсивностями

$$T(q, 0, 0 \dots, 00 \dots) = G_1 \frac{\sigma_1^{q_1}}{q_1!}, \quad (73г)$$

а с красной стороны — аналогичная прогрессия полос с интегральными интенсивностями

$$T(00 \dots, r_1 00 \dots) = G_1 \frac{\sigma_1'^{r_1}}{r_1!}. \quad (73д)$$

Целые числа q_1 и r_1 являются порядковыми номерами полос в прогрессиях, а формулы (73г) и (73д) дают зависимость интенсивности полосы от её порядкового номера, а также от температуры.

При высоких температурах $\sigma_1' \approx \sigma_1$ и, следовательно, интегральные интенсивности полос поглощения с фиолетовой и с красной стороны от линии чисто электронного перехода ω^0 приблизительно зеркально симметричны.

При низких температурах интенсивность полос с красной стороны экспоненциально стремится к нулю, по мере охлаждения кристалла ($\sigma_1' \rightarrow 0$); с фиолетовой же стороны интенсивность полос стремится к конечному пределу.

Формулы (73в), (73г) и (73д) выведены в работе автора совместно с М. А. Кривоглазов¹⁴.

Следует подчеркнуть, что в случае малого тепловыделения по спектру поглощения можно сделать гораздо более детальные суждения о спектре ω_x , чем в случае большого тепловыделения.

5. СРАВНЕНИЕ РАССЧИТАННОЙ ФОРМЫ И ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОЛОС С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Приведённые выше теоретические результаты, касающиеся формы и зеркальной симметрии полос поглощения света и люминесценции, относятся только к простым полосам, т. е. к полосам, соответствующим одному единственному электронному переходу $s_1 \leftrightarrow s_2$, сочетающемуся со всевозможными колебательными переходами $n_x \rightarrow n'_x$. Если экспериментально наблюдаемый спектр представляет собой суперпозицию нескольких простых полос, то его форма существенно зависит от расстояний между простыми полосами, их полуширин и от соотношения интенсивностей простых полос. Для сравнения такого сложного

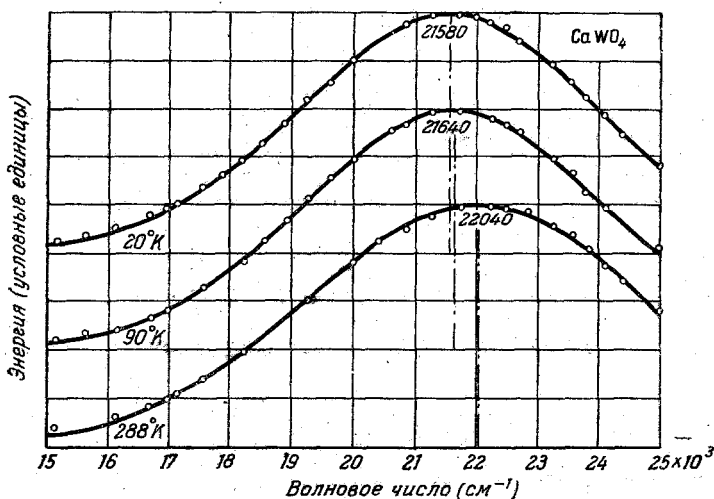


Рис. 1. Спектр люминесценции CaWO_4 с примесью PbWO_4 при разных температурах. Длина волны возбуждающего света $\lambda = 2537 \text{ \AA}$. о — результаты измерения; сплошная линия — гауссова кривая.

спектра с теорией его необходимо предварительно разложить на простые полосы, что чаще всего удаётся сделать лишь приблизительно. Поэтому при сравнении теории с экспериментом следует отдать предпочтение случаям, когда наблюдались простые полосы или в крайнем случае хорошо разрешённые двойные полосы.

Сходство простой полосы поглощения или люминесценции с «гауссовой кривой» отмечалось многими экспериментаторами ещё задолго до появления теории. Воздерживаясь от изложения многочисленных экспериментальных данных, приведём лишь несколько типичных примеров.

На рис. 1 приведён¹⁵ спектр люминесценции CaWO_4 с примесью PbWO_4 . Как видно из рисунка, экспериментальные точки хорошо ложатся на «гауссову кривую».

На рис. 2 аналогичные данные приведены^{15, 16} для кристалла MgWO_4 . На рис. 3 приведён¹⁵ спектр люминесценции кристалла ZnS . Он состоит из двух простых полос: зелёная (главная) полоса связывается обычно с примесью меди, а синяя — с избытком цинка.

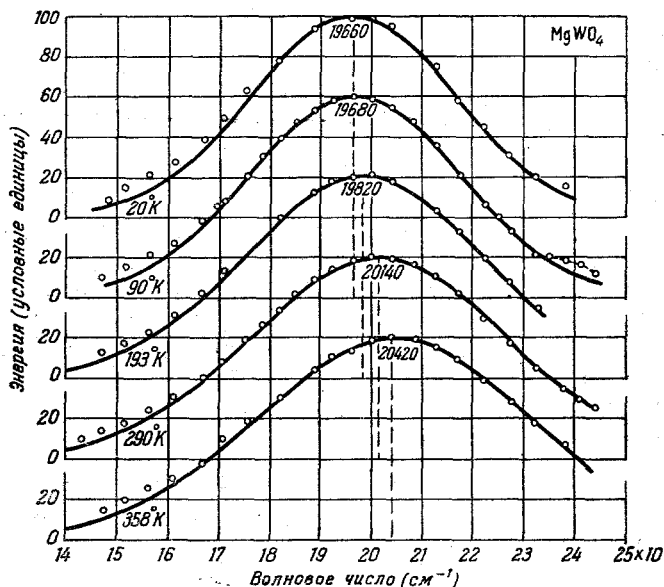


Рис. 2. Спектр люминесценции MgWO_4 при разных температурах. Длина волны возбуждающего света $\lambda = 2537 \text{ \AA}$. $\circ$ — результаты измерения; сплошная линия — гауссова кривая.

Приведённые рисунки показывают, что в соответствующих четырёх случаях спектр люминесценции хорошо описывается формулой (52) без кубического члена в показателе. Последнее означает, что критерий большого тепловыделения выполняется сильно; это будет подтверждено ниже независимо.

Каждой из упомянутых полос люминесценции должна соответствовать полоса примесного поглощения той же формы и полуширины. Однако эти полосы поглощения попадают уже в ультрафиолетовую область и маскируются поглощением основного вещества. До сего времени экспериментаторам не удалось с достаточной точностью выделить из суммарного спектра поглощения долю вышеупомянутого примесного поглощения; последнее поэтому пока невозможно сравнить с теорией.

Для экспериментального определения формы полосы примесного поглощения следует предпочесть такие случаи, когда эта полоса попадает в область прозрачности основного вещества. В качестве классического примера приведём общеизвестные F -полосы поглощения в ионных кристаллах. Типичная F -полоса поглощения приведена на рис. 4¹⁷.

Форма спектра хорошо описывается теоретической формулой (47), (51). В предельном случае большого тепловыделения эта формула переходит в формулу (52). Небольшая асимметрия кривой (более мед-

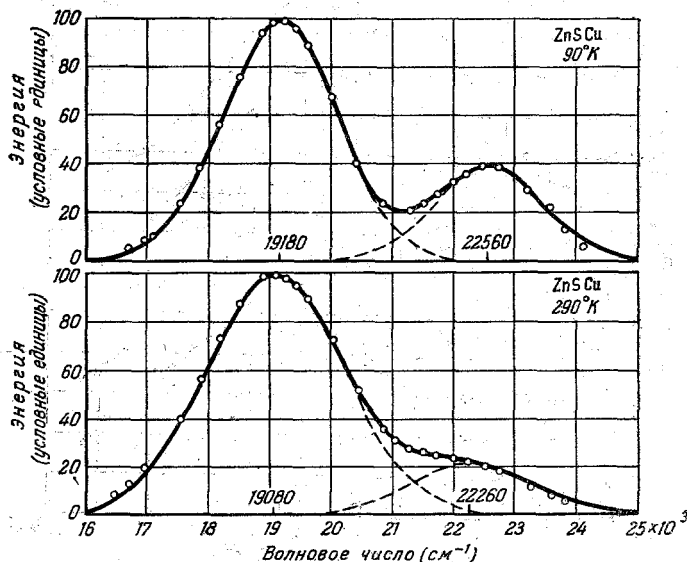


Рис. 3. Спектр люминесценции $\text{ZnS} \cdot \text{S} \cdot \text{Cu}$. Длина волны возбуждающего света $\lambda = 3650 \text{ \AA}$. $\circ$ — результаты измерения; пунктир — гауссовы кривые; сплошная линия — сумма гауссовых кривых.

ленное спадание коэффициента поглощения в фиолетовую сторону) вполне согласуется с теорией.

Согласно теоретической формуле (59) площадь, ограниченная кривой $\tau(\omega)$, не должна зависеть от температуры. Этот факт, действительно, имеет место и неоднократно отмечался экспериментаторами. Независимость площади от температуры видна на рис. 4

Переходя к рассмотрению зависимости полуширины полосы от температуры, перепишем формулу (67) в следующем виде:

$$\frac{\delta\omega}{2,354 \cdot \sqrt{\omega_0 \Delta\omega}} = \sqrt{\frac{1}{\frac{\hbar\omega_0}{e^{kT}} - 1} + \frac{1}{2}}. \quad (67a)$$

Эта формула применима в тех случаях, когда дисперсия собственных

частот ω_x мала и когда все они могут быть заменены некоторой средней эффективной частотой ω_0 . Точнее говоря, достаточно, чтобы дисперсия была мала лишь у той части нормальных колебаний, которая наиболее сильно взаимодействует с оптическими электронами. Речь идёт о тех нормальных колебаниях, у которых в результате фотоперехода происходит наибольшее смещение равновесных положений $q_{x.s_1} - q_{x.s_2}$.

На рис. 5 сплошная кривая представляет величину (67a).

Из этого рисунка видно, что при самых низких температурах $\delta\omega$, а следовательно, и вся форма полосы, не зависит от температуры,

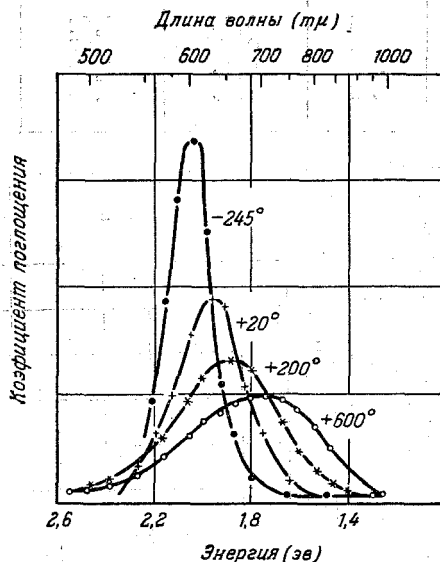


Рис. 4. F-полоса поглощения света в КВг при разных температурах.

что согласуется с многочисленными экспериментальными данными. В области средних температур, когда $0,3 \leq \frac{kT}{\hbar\omega_0} \leq 1,8$, $\delta\omega$ почти линейно зависит от температуры. С ростом температуры сплошная кривая асимптотически приближается к пунктирной кривой, представляющей $\sqrt{\frac{kT}{\hbar\omega_0}}$. Последняя изображает формулу (68), применимую в случае произвольной дисперсии и высокой температуры.

В случае ионных кристаллов с решёткой типа каменной соли, с оптическими электронами сильнее всего взаимодействуют продольные поляризационные колебания. Соответствующие частоты ω_0 для щёлочно-галогидных кристаллов были определены К. В. Толпыго¹⁸ из данных по поглощению и дисперсии инфракрасного света в этих кристаллах. Для КВг получилось $\hbar\omega_0 = 0,020$ эв.

Применение формулы (67a) к F -полосе поглощения в KBr и сравнение результатов с опытом приведено в таблице I:

Таблица I

$$2,354 \hbar \sqrt{\omega_0 \Delta \omega} = 0,323 \text{ эв}$$

$T^\circ \text{ K}$	$\hbar \delta \omega$ в эв	
	вычисл.	измер.
28	0,23	0,22
293	0,37	0,37
473	0,48	0,49
873	0,63	0,66

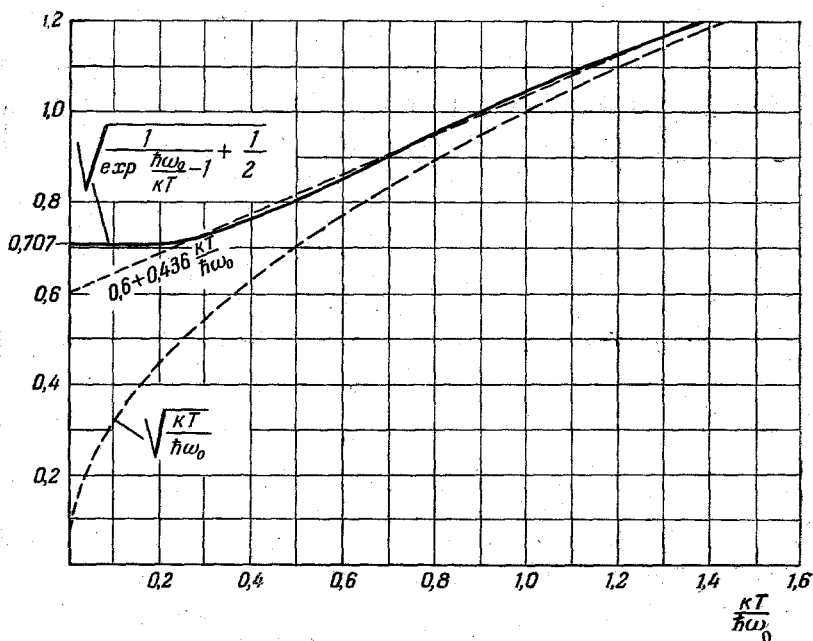


Рис. 5. Сплошная кривая соответствует $\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1} + \frac{1}{2}$. Пунктирная кривая — $\sqrt{\frac{kT}{\hbar\omega_0}}$. Пунктирная прямая $0,6 + 0,436 \frac{kT}{\hbar\omega_0}$.

Здесь стоксово смещение $\Delta \omega$ было определено путём точного совмещения вычисленного и наблюдаемого $\delta \omega$ при комнатной температуре.

(Ниже, в § 7, $\Delta\omega$ будет вычислено теоретически.) Совпадение вычисленных и наблюдаемых $\delta\omega$ при трёх других температурах служит подтверждением теории. Аналогичные результаты получаются и для F-полос в других щёлочно-галогидных кристаллах.

На рис. 6 дана наблюдаемая¹⁶ температурная зависимость полуширины полос люминесценции в упоминавшихся выше кристаллах CaWO_4 и MgWO_4 . Ход экспериментальных кривых качественно согласуется с теоретической кривой, представленной на рис. 5. Для

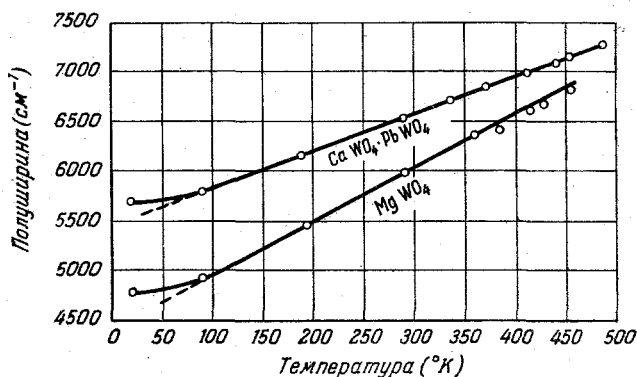


Рис. 6. Зависимость полуширины люминесценции от температуры в CaWO_4 и MgWO_4 .

более точного количественного сравнения кривых необходимо знать собственные частоты продольных поляризационных колебаний ионов в этих кристаллах. Сопоставление рис. 6 с рис. 5 показывает, что для двух вышеупомянутых вольфраматов температуры выше 400°K уже приближаются к области высоких температур, в которой можно вместо формулы (67) пользоваться формулой (68). Последняя хотя даёт несколько заниженное значение $\delta\omega$ (что видно из сравнения пунктирной и сплошной кривой на рис. 5), однако имеет то преимущество, что в неё вовсе не входят частоты колебаний атомов; достаточно знать лишь стоксово смещение $\Delta\omega$.

Для определения $\Delta\omega$ в MgWO_4 мы используем эксперименты, в которых на одном и том же образце кристалла измерялся как спектр люминесценции, так и соответствующий спектр возбуждения¹⁹. Согласно этим измерениям, максимум возбуждения лежит вблизи 4,8 эв, а максимум люминесценции — при 2,3 эв. Таким образом, стоксово смещение $\hbar\Delta\omega = 2,5$ эв. Вычисляя по формуле (68) абсолютную величину $\delta\omega$ при температуре 451°K , получаем $\hbar\delta\omega_{\text{выч}} = 0,74$ эв. Соответствующее измеренное значение

$$\hbar\delta\omega_{\text{изм}} = 0,84 \text{ эв}^{16}.$$

Согласие теории с экспериментом следует признать хорошим, особенно если учесть, что формула (68) даёт заниженное значение $\delta\omega$. Среднее тепловыделение при фотопереходе, согласно формуле (70), равно $\frac{\hbar\Delta\omega}{2}$. Для F -полосы поглощения в кристалле KBr оно равно 0,5 эв, что составляет 25 квантов поляризационных колебаний ионов. Таким образом, мы имеем дело, действительно, со случаем большого тепловыделения. Такого же порядка тепловыделение при F -поглощении света и в других щёлочно-галогидных кристаллах. В $MgWO_4$ при рассмотренных выше фотопереходах среднее тепловыделение равно 1,2 эв, что тоже означает большое тепловыделение (при любых правдоподобных предположениях о величине $\hbar\omega_0$). В последнем случае тепловыделение превышает половину энергии излучаемого кванта.

На рис. 7 приведены спектры поглощения и излучения молекул раствора родамина 6G экстра, растворённых в этиловом спирте. Этот рисунок хорошо демонстрирует зеркальную симметрию по Лёвшину¹² (стр. 99).

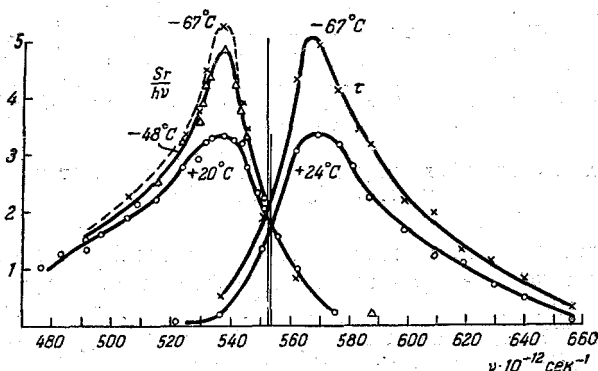


Рис. 7. Зеркальная симметрия спектров поглощения и люминесценции раствора родамина 6G экстра в этиловом спирте при разных температурах (по Лёвшину).

Из зеркальной симметрии следует, что полосы поглощения и люминесценции скорее всего являются простыми. При комнатной температуре полуширина обеих полос равна 0,22 эв. Стоксово смещение равно 0,135 эв. Вычисляя по формуле (67) ω_0 — среднюю эффективную частоту колебаний атомов, которые наиболее сильно взаимодействуют с оптическим электроном, получаем

$$\hbar\omega_0 = 0,13 \text{ эв.}$$

Среднее тепловыделение равно приблизительно 0,07 эв, т. е. меньше, чем $\hbar\omega_0$. Следовательно, в данном примере нарушен критерий большого тепловыделения. Именно этим и объясняется большое отклонение формы полос от «гауссовой кривой».

6. СЛУЧАЙ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ И БОЛЬШИХ РАДИУСОВ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

Изложенные выше результаты были получены без конкретизации модели «центра», поглощающего свет, и без явного выражения волновой функции электронов $\psi_s(\mathbf{r})$. Однако для теоретического решения многих важных вопросов необходимо задать модель центра, структуру кристалла и найти явное выражение $\psi_s(\mathbf{r})$. К таким вопросам относятся: вычисление частоты чисто электронного перехода ω^0 , теоретическое вычисление тепловыделения и стока смещения, вычисление энергий теплового возбуждения и тепловой диссоциации электронов центра и пр.

Ниже будут рассмотрены ионные кристаллы с кубической решёткой, в которых элементарная ячейка состоит из двух ионов. Многие результаты будут применимы и к любым изотропно поляризующимся ионным кристаллам и полярным жидкостям.

Из различных типов нормальных колебаний ионов сильнее всего взаимодействуют с электронами продольные поляризационные волны. Что же касается акустических и поперечных поляризационных колебаний, то мы пренебрежём их взаимодействием с электронами. В результате эти колебания отделяются как консервативная замкнутая подсистема, и их в дальнейшем можно игнорировать.

Предполагая радиус $|\psi_s|^2$ облака электронов достаточно большим, можно кристалл рассматривать как диэлектрический инерционно поляризующийся континуум. Пусть $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ — та часть вектора удельной поляризации диэлектрика, которая связана только с продольными поляризационными колебаниями. Тогда потенциальная энергия взаимодействия электронов центра между собой и с ионами может быть записана следующим образом:

$$V(\mathbf{r}, q) = \sum_i W(\mathbf{r}_i) + \sum_i W'(\mathbf{r}_i) + \frac{e^2}{n^2} \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} - e \sum_i \int \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r}')(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i|^3} d\tau'. \quad (74)$$

Здесь $W(\mathbf{r})$ — обычный периодический потенциал электрона в кристалле с неподвижно закреплёнными ионами, $W'(\mathbf{r})$ — локальное изменение периодического потенциала, связанное с дефектом (центром), i и j — номера оптических электронов центра, а r_{ij} — расстояние между ними, n^2 — квадрат показателя преломления света, играющий роль диэлектрической постоянной поляризации сильно связанных электронов диэлектрика. Последний член в (74) есть энергия взаимодействия электрона с инерционно поляризованным диэлектрическим континуумом.

Поляризацию диэлектрика можно подразделить на безинерционную и инерционную части. Первая представляет собой поляризацию кристалла, у которого ионы неподвижно закреплены в узлах решётки. Эта поляризация связана с деформацией орбит электронов диэлектрика; она может быть вызвана только внешним электрическим полем, частота которого по порядку величины лежит между инфракрасными частотами собственных колебаний ионов и характеристическими частотами связанных электронов диэлектрика. Упомянутые выше слабо связанные оптические электроны «центра», а также электроны проводимости, двигаясь мимо ионов кристалла, создают поля как раз такой частоты и, следовательно, вызывают безинерционную поляризацию ионов. Поляризация ионов безинерционно следует за движением вызывающего её электрона, вследствие чего на электрон действует некоторая дополнительная сила, обладающая периодами решётки. Мы будем считать, что эта сила уже включена в периодический потенциал $W(\mathbf{r})$, фигурирующий в формуле (74).

Под инерционной частью поляризации мы будем понимать поляризацию, связанную со смещениями ионов из узлов решётки. Она складывается из дипольных моментов, обусловленных смещениями ионов, и из той части поляризации связанных электронов, которая вызвана смещением ионов. Именно такая инерционная поляризация имеется в виду, когда речь идёт о собственных (тепловых) поляризационных колебаниях ионов. Инерционную поляризацию можно создать в кристалле, если сначала медленно включить внешнее электрическое поле, а затем выключить его настолько быстро, чтобы ионы не успели сдвинуться с места, но сильно связанные электроны успели бы изменить свою поляризацию. Поляризация, которая останется в кристалле тотчас же после выключения поля, и будет инерционной частью поляризации. Если электростатическая индукция включаемого поля $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ достаточно плавно изменяется в пространстве (мало меняется на расстоянии порядка постоянной решётки), то можно пользоваться макроскопической электродинамикой. Тогда при медленном включении поля появляется суммарная поляризация

$$\mathbf{P}_{\text{сум}} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi\epsilon} \mathbf{D} \quad (75)$$

(ϵ — диэлектрическая постоянная кристалла).

При быстром выключении поля изменение поляризации равно

$$\delta\mathbf{P} = -\frac{n^2 - 1}{4\pi n^2} \mathbf{D}. \quad (76)$$

Таким образом, оставшаяся инерционная поляризация равна

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_{\text{сум}} + \delta\mathbf{P} = \frac{\epsilon_0}{4\pi} \mathbf{D}, \quad (77)$$

где

$$\epsilon_0 = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon}. \quad (78)$$

Нетрудно вычислить потенциальную энергию инерционного поляризованного кристалла как работу, которую совершает поле $\mathbf{D}$ при медленном включении и быстром выключении. Эта потенциальная энергия оказывается равной

$$U_p = \frac{2\pi}{c_0} \int_{\text{обл}} P^2 d\tau. \quad (79)$$

Интеграл берётся по всему объёму кристалла.

Следует подчеркнуть, что в формуле (74) последний член есть потенциальная энергия взаимодействия электронов только с инерционной частью поляризации кристалла $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$. Взаимодействие с безинерционной поляризацией, как уже пояснялось, включено в первый член формулы (74).

Для дальнейших расчётов необходимо явно ввести нормальные координаты колебаний диэлектрика. Для этого разложим инерционную поляризацию в тригонометрический ряд вида

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{x}} \frac{1}{|\mathbf{x}|} P_{\mathbf{x}}(t) \chi_{\mathbf{x}}(\mathbf{r}), \quad \chi_{\mathbf{x}}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2}{L^3}} \begin{cases} \cos \mathbf{x}\mathbf{r} & \text{при } x_x < 0 \\ \sin \mathbf{x}\mathbf{r} & \text{при } x_x \geq 0 \end{cases} \quad (80)$$

(L — размер основной кубической области, в которой $\chi_{\mathbf{x}}$ ортонормированы). Здесь и дальше $\mathbf{x}$ — трёхмерный вектор. В качестве нормальных координат можно, как известно, выбрать коэффициенты разложения $P_{\mathbf{x}}$. Тогда энергия собственных колебаний диэлектрика выразится следующим образом:

$$\sum_{\mathbf{x}} \frac{2\pi}{c_{\mathbf{x}}} \left(P_{\mathbf{x}}^2 + \frac{1}{\omega_{\mathbf{x}}^2} \dot{P}_{\mathbf{x}}^2 \right). \quad (81)$$

Здесь $\omega_{\mathbf{x}}$ — собственные частоты колебаний, а $c_{\mathbf{x}}$ — некоторые положительные постоянные. Для длинноволновых колебаний, при которых поляризация плавно меняется в пространстве, необходимо, чтобы первый член в формуле (81) — потенциальная энергия ионов — совпадал с величиной (79). Отсюда следует, что при $\mathbf{x} \rightarrow 0$, $c_{\mathbf{x}}$ стремится к постоянной c_0 , фигурирующей в формуле (78).

Для того чтобы можно было непосредственно использовать математический аппарат, развитый в § 2, необходимо нормальные координаты нормировать таким образом, чтобы оператор энергии (81) имел вид

$$\frac{1}{2} \sum \hbar \omega_{\mathbf{x}} \left(q_{\mathbf{x}}^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_{\mathbf{x}}^2} \right). \quad (82)$$

Для этого следует положить

$$q_{\mathbf{x}} = \sqrt{\frac{4\pi}{\hbar \omega_{\mathbf{x}} c_{\mathbf{x}}}} P_{\mathbf{x}}. \quad (83)$$

Формула (74) также переходит в формулу (7), если положить

$$V_0(r) = \sum_i [W(r_i) + W'(r_i)] + \frac{e^2}{n^2} \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (84)$$

$$V_x(r) = -e \sqrt{\frac{\hbar \omega_x c_x}{4\pi}} \sum_i \int \frac{\chi_x(r')}{|r' - r_i|^3} (r' - r_i) d\tau'. \quad (85)$$

Дальнейшие расчёты следует вести прямо по формулам § 2. Именно, по формуле (13) получаем:

$$V_{xs} = - \sqrt{\frac{\hbar \omega_x c_x}{4\pi}} D_{xs}, \quad (86)$$

где

$$D_{xs} = \int D_s(r') \frac{\chi_x(r')}{|r'|} d\tau', \quad (87)$$

а

$$D_s = D[r', \psi_s] = e \sum_i \frac{|\psi_s(r)|^2 (r' - r_i)}{|r' - r_i|^3} d\tau_1 \dots d\tau_i \dots d\tau_N, \quad (88)$$

Вектор D_s есть электростатическая индукция, создаваемая $|\psi_s|^2$ -облаком оптических электронов. Скаляр D_{xs} есть коэффициент разложения D_s в тригонометрический ряд вида (80).

Подстановка (86) в формулу (28) даёт

$$J[\psi_s] = \int \psi_s^*(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + V_0(r) \right] \psi_s(r) dr - \frac{1}{8\pi} \sum_x c_x D_{xs}^2. \quad (89)$$

Волновая функция оптических электронов ψ_s определяется путём экстремизации функционала (89).

В том случае, если эффективный радиус $|\psi_s|^2$ -облака оптических электронов достаточно велик (например, равен постоянной решётки или превосходит её), можно в функционале (89) сделать следующие упрощения: используя метод эффективной массы электрона в кристалле^{20,9}, можно опустить в гамильтониане периодический потенциал $W(r_i)$, заменив одновременно массу электронов m некоторой эффективной массой μ . Далее, поскольку при больших радиусах состояний индукция D_s есть плавная функция координат, её коэффициент Фурье D_{xs} значителен только у длинноволновых гармоник, т. е. при малых $|x|$. Таким образом, в последнем члене выражения (89) в сумме доминируют члены с малыми $|x|$. В этом случае можно коэффициент c_x вынести за знак суммы при его предельном значении c_0 . В результате

этих упрощений функционал (89) можно переписать в следующем виде:

$$J[\psi_s] = \int \psi_s^*(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_i \Delta_i + \sum_i W'(r_i) + \right. \\ \left. + \frac{e^2}{n^2} \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \right] \psi_s(r) dr - \frac{c_0}{8\pi} \int D^2[r'\psi_s] d\tau'. \quad (90)$$

После того как $\psi_s(r)$ найдена путём экстремизации функционала (90), нужно по формулам (88), (87) и (86) вычислить соответственно D_s , D_{zs} и V_{zs} . Эти вычисления следует проделать как для исходного, так и для конечного состояний фотоперехода. Затем по формуле (17) вычисляются равновесные положения ионов q_{zs_1} и q_{zs_2} , по формулам (53), (54), (57) и (58) вычисляются основные параметры полосы поглощения: положение максимума, максимальное значение коэффициента поглощения τ_m , полуширина полосы $\delta\omega$. Стоксово смещение $\Delta\omega$ и тепловыделение при фотопереходе вычисляются по формуле (70). При этих вычислениях можно ω_x приближённо заменить на ω_0 , ибо в ионных кристаллах рассматриваемого типа имеется всего одна ветвь продольных поляризационных колебаний, дисперсия частот ω_x в пределах этой ветви обычно невелика. В дополнение к этому при больших радиусах электронных состояний во всех вышеприведённых формулах главную роль играют члены с малыми $|x|$.

Частота чисто электронного перехода ω^0 и энергия теплового возбуждения W_{12} вычисляются по формулам (31) и (73).

Намеченная выше программа вычислений является общей для всех типов локальных «центров». От типа центра, т. е. от его модели, зависит лишь вид потенциала $W'(r_i)$ и число оптических электронов. К настоящему моменту рассчитаны три типа локальных центров:

1) F -центры^{13,22}. Обоснование модели F -центров дано в²¹. В этом случае имеется один оптический электрон:

$$W'(r_1) = -\frac{ze^2}{\epsilon|r_1|}; \quad (91)$$

2) F' -центры были рассмотрены автором совместно с О. Ф. Томасевичем^{23,24}. В этом случае имеются два оптических электрона, W' , как и в предыдущем случае, представляет собой потенциал притягивающего кулоновского центра:

$$W'(r_i) = -\frac{ze^2}{\epsilon|r_i|}; \quad i = 1, 2. \quad (92)$$

3) F_2 -центры, т. е. спаренные F -центры, взаимодействующие друг с другом и образующие в кристалле нечто вроде двухатомной молекулы, рассмотрел М. Ф. Дейген²⁵. В этом случае оптических

электронов два:

$$W'(\mathbf{r}_i) = -\frac{ze^2}{\varepsilon} \left(\frac{1}{|\mathbf{r}_i|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{a}|} \right), \quad (93)$$

где $\mathbf{a}$ — расстояние между положительными центральными зарядами F -центров.

Ради краткости мы не будем рассматривать все три вышеуказанных типа центров, а рассмотрим в качестве типичного примера лишь теорию F -центров.

7. ТЕОРИЯ F -ЦЕНТРОВ И СРАВНЕНИЕ ЕЁ С ОПЫТОМ

Вариант теории F -центров, в котором движение электрона рассматривалось квантовомеханически, а движение ионов — классически, был разработан автором совместно с М. Ф. Дейгеном^{21,22}. Были определены энергетические уровни и волновые функции электрона в F -центре, однако не удалось получить формы F -полосы поглощения света, её температурной зависимости и полуширины. Этот вариант теории не вполне соответствовал той общей вычислительной схеме, которая была намечена выше. Поэтому мы не будем на нём останавливаться.

Мы приведём кратко результаты более поздней работы автора^{13,9}, в которой F -центры рассмотрены как раз по общей вычислительной схеме, развитой в предыдущем параграфе. Основное состояние электрона определялось путём абсолютной минимизации функционала (90), (91) прямым вариационным методом. Волновая функция электрона аппроксимировалась выражением

$$\psi_{s_1} = \frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{7\pi}} (1 + \alpha r) e^{-\alpha r}. \quad (94)$$

Параметр α определялся так, чтобы $J[\psi_{s_1}]$ был минимален. В результате получилось

$$\alpha = \frac{\mu e^2}{2\hbar^2} \left(\frac{3z}{\varepsilon} + c_0 \right), \quad (95)$$

$$J_{s_1} = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \left(\frac{z}{\varepsilon} + \frac{c_0}{3} \right)^2. \quad (96)$$

Были испробованы также и другие аппроксимации ψ_{s_1} ²², однако аппроксимация (94) оказалась самой удачной из них; она приводит к более низкому значению функционала $J[\psi_{s_1}]$. Из возбуждённых состояний электрона было рассчитано то, в которое наиболее вероятен оптический переход электрона. В этом состоянии волновая функция аппроксимировалась выражением

$$\psi_{s_2} = \frac{8}{\sqrt{2\pi}} (\alpha\beta)^{3/2} r e^{-2\alpha\beta r} \cos \vartheta. \quad (97)$$

Эта функция ортогональна к функции основного состояния (94), как и должно быть в прямом вариационном методе. Параметр β определялся из условия абсолютного минимума $J[\psi_s]$. В результате вычислений Г. Е. Зильбермана²⁶ для случая $z=1$ получилось:

$$2\beta = \frac{1 + 0,3914\epsilon_0}{3 + \epsilon_0}, \quad (98)$$

$$J_{s_2} = -\frac{\mu e^4}{8\hbar^2} \left(\frac{1}{\epsilon} + 0,3914\epsilon_0 \right)^2. \quad (99)$$

Дальнейшие вычисления велись уже без каких-либо новых приближений по общим формулам, полученным в предыдущих параграфах.

Теория содержит четыре параметра: ϵ , n , ω_0 и μ . Эти параметры не являются специфическими только для F -центров, поляронов (см. ниже) и других локальных центров, а характеризуют и идеальный кристалл, не содержащий локальных состояний электронов. Поэтому значения параметров могут быть определены независимо от рассмотренных выше явлений путём изучения различных свойств идеальных кристаллов. В частности, параметры ϵ , n и ω_0 существенным образом входят в формулу, выражающую закон дисперсии света в идеальном кристалле, и могут быть определены из экспериментальных дисперсионных кривых, если таковые известны. Что же касается параметра μ , то до последнего времени не существует сколько-нибудь надёжных методов независимого определения этого параметра. Поэтому эффективная масса электрона остаётся единственным неизвестным параметром теории. Ниже μ определяется путём совмещения вычисленной абсциссы (частоты) максимума F -полосы поглощения ω_m с соответствующей экспериментально измеренной величиной.

В таблице II даётся сравнение вычисленных энергий тепловой диссоциации F -центров с экспериментально измеренными. Последние

Таблица II

	ϵ	n^2	$\hbar\omega_m^{\text{выч}} = \hbar\omega_m^{\text{изм}}$ эВ	$\frac{\mu}{m}$	$W^{\text{выч}}$ эВ	$W^{\text{изм}}$ эВ
Cu ₂ O	9	4	0,62	1,81	0,51	0,5—0,6
NaCl	5,8	2,33	2,65	2,78	2,2	1,9
NaBr	6,39	2,6	2,29	2,96	1,9	1,6
NaJ	6,6	2,91	2,1	3,25	1,8	1,5
KCl	4,78	2,175	2,19	1,85	2,0	2,0
KBr	4,81	2,36	1,96	1,87	1,8	1,7
KJ	5,2	2,65	1,8	2,11	1,7	1,7
RbCl	5,2	2,18	1,98	1,78	1,7	1,7
RbBr	5,16	2,36	1,71	1,70	1,5	1,4
RbJ	5,58	2,6	1,59	1,89	1,4	1,3

определялись по температурной зависимости электропроводности кристаллов, в которых донорами носителей тока были F -центры. Доказательством того, что в этих кристаллах донорами носителей тока действительно являются F -центры, служит то обстоятельство, что удаление из кристалла F -центров приводит к падению электропроводности на много порядков. В рассматриваемых кристаллах температурная зависимость электропроводности хорошо укладывается в формулу

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{W}{2kT}}. \quad (100)$$

Фигурирующий здесь параметр W легко определяется из опыта. Именно его мы и имеем в виду, говоря о экспериментальном значении энергии тепловой диссоциации F -центров. В таблице II использованы значения $W_{\text{изм}}$, полученные для щелочно-галогидных кристаллов Смакулой²⁷.

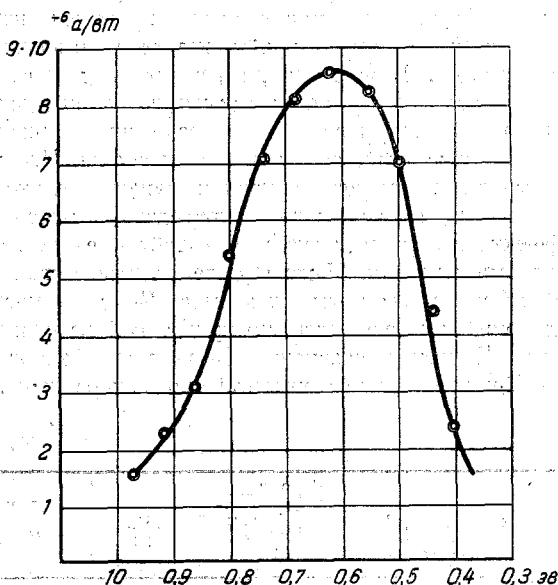


Рис. 8. Закись меди. Спектральное распределение фотопроводимости, связанной с избытком кислорода.

В первой строке таблицы II приведены данные для закиси меди. Здесь F -центр представляет собой положительную «дырку проводимости», локализованную вблизи вакантного медного узла решетки. Спектр поглощения света F -центром закиси меди лежит в инфракрасной области. Это поглощение сопровождается фотопроводимостью. Шенвальд²⁸ исследовал спектральное распределение этой фотопроводимости; его результаты представлены на рис. 8.

Максимум кривой соответствует энергии кванта света в 0,62 эв. Кривая имеет типичную колоколообразную форму, характерную для F -центров так же и в щёлочно-галоидных кристаллах²⁹.

Температурная зависимость электропроводности в закиси меди исследовалась многими авторами. Имеется некоторый разброс полученных значений энергий тепловой диссоциации. В таблице II использованы данные Энгельгарда³⁰, так как они получены на тех же образцах Cu_2O и относятся к тем же центрам, что и спектральные измерения Шенвальда.

Что касается вычисленных значений энергии тепловой диссоциации, приведённых в таблице II, то они получены в предположении, что в результате диссоциации F -центра образуется свободный полярон (см. ниже) и он же является носителем тока^{9,13}. Необходимые для вычисления значения параметров ϵ , n и ω_0 были получены из экспериментальных кривых дисперсии света в кристаллах. Для щёлочно-галоидных кристаллов эти параметры были определены довольно точно К. Б. Толпыго¹⁸. Для закиси меди, к сожалению, экспериментальная кривая дисперсии имеется в недостаточно широком спектральном интервале. Поэтому ϵ и n в этом случае определены менее точно, а ω_0 было определено по температурному ходу подвижности носителей тока (см. ниже).

Из сравнения двух последних столбцов таблицы II видно, что вычисленные значения энергии тепловой диссоциации хорошо согласуются с измеренными. Согласие хуже у трёх натриевых солей, у которых радиус $|\psi|^2$ -облака электрона у F -центра слишком мал, вследствие чего критерии применимости теории нарушены.

Наиболее характерной особенностью данной теории является превосходство энергии фотовозбуждения $\hbar\omega_m$ над энергией тепловой диссоциации W , невзирая на то, что при фотопереходе электрон переводится на дискретный уровень, а при тепловой диссоциации — в непрерывный спектр. Объясняется это тем, что при фотопереходе, помимо возбуждения электрона, значительная часть энергии светового кванта тратится на тепловыделение. Из таблицы II видно, что вышеупомянутое превосходство энергии фотоперехода над энергией тепловой диссоциации действительно наблюдается экспериментально.

В § 5 настоящей статьи уже было показано, что рассчитанная форма и температурная зависимость F -полос поглощения хорошо согласуется с опытом. Однако там не вычислялись абсолютные значения полуширин полос поглощения, так как для этого необходимо иметь явное выражение электронной волновой функции $\psi_s(\mathbf{r})$. В этом параграфе, после того как получены явные выражения ψ_{s_1} и ψ_{s_2} , можно вычислить абсолютные величины полуширин и средних тепловыделений при фотопереходе.

В таблице III дано сравнение с опытом рассчитанных полуширин F -полос поглощения при комнатной температуре^{13,9}. Параметр a определяется формулой (50). Форма F -полос поглощения определялась

Таблица III

 $T = 293^\circ \text{K}$

	NaCl	KCl	KBr	KI	Cu ₂ O
$\hbar\omega_0$ (эв)	0,032	0,026	0,020	0,017	0,031
$\hbar\omega_0/kT$	1,28	1,04	0,795	0,675	1,24
$\sqrt{n_0(n_0+1)}$	0,73	0,92	1,22	1,45	0,76
a	52	47,6	51,9	53,7	11,6
$\hbar\Delta\omega$ (эв)	1,66	1,24	1,04	0,913	—
$\hbar\delta\omega^{\text{выч}}$ (эв)	0,47	0,40	0,37	0,35	0,22
$\hbar\delta\omega^{\text{изм}}$ (эв)	0,47	0,35	0,37	0,35	0,35

формулами (47) и (51). Из таблицы видно, что у щёлочногалогидных кристаллов теоретические значения полуширин хорошо согласуются с опытом. У закиси меди измеренная полуширина на 0,1—0,15 эв больше, чем вычисленная, что можно объяснить следующим образом: отмеченный выше разброс экспериментальных значений энергии тепловой диссоциации F -центров в закиси меди связан с неидеальностью кристаллов и некоторой неидентичностью F -центров. Если допустить, что в упомянутых выше образцах закиси меди энергетические уровни F -центров имели разброс порядка 0,1—0,15 эв, то объясняется одновременно и разброс энергий тепловой диссоциации, и наблюдающееся добавочное расширение F -полосы.

В предельном случае низких температур форма полосы поглощения и, в частности, её полуширина не должны зависеть от температуры. Этот вывод теории вполне подтверждается опытом.

Таблица IV

	KBr	NaF
$\delta\omega^{\text{выч}}$ (эв)	0,24	0,61
$\delta\omega^{\text{изм}}$ (эв)	0,22	0,62

В таблице IV даны вычисленные и измеренные полуширины F -полос поглощения в предельном случае низких температур.

Ограниченный объем настоящей статьи заставляет нас прекратить дальнейшее изложение сравнения теории с опытом и отослать читателя к соответствующей литературе.

Рассмотрение рекомбинации электронов проводимости (поляронов) на F -центрах с образованием F' -центров, вычисление соответствующего среднего пути прилипания электрона и сравнение его с экспериментом изложено в ^{31, 32} и ²⁹. Объяснение смещения максимума F -полосы поглощения в красную сторону при нагревании кристалла и сравнение теории с опытом дано в ¹³ и ⁹.

Квантовый выход фотодиссоциации F - и F' -центров, его зависимость от температуры, сравнение теории с опытом и ряд других вопросов рассмотрены в⁹ и³³.

8. ПОЛЯРОНЫ

Перейдём теперь к рассмотрению квантовых состояний электрона проводимости в идеальном ионном кристалле, в котором нет нарушений периодичности, примесей и т. п. В действительности оригинальные исследования шли в обратном порядке: сначала был рассмотрен электрон проводимости в идеальном кристалле, при этом был развит математический аппарат и система приближений, которые затем были использованы для рассмотрения электронов, локализованных у дефектов кристалла и примесей. Именно такую последовательность автор сохранил в монографии⁹, посвящённой подробному изложению оригинальных исследований. Однако здесь мы предпочли другую последовательность изложения: «электрон в идеальном кристалле» рассматривается как частный случай проблемы «электроны в кристалле с дефектами», рассмотренной в предыдущих параграфах. При этом удаётся добиться большей краткости изложения, но приходится несколько пожертвовать строгостью и убедительностью.

Так как в рассматриваемом случае нет нарушений периодичности, а также имеется всего один электрон, то в формуле (74) следует опустить второй и третий члены. Предполагая, что радиус электронного состояния достаточно велик, и применяя метод эффективной массы, можно в формуле (74) отбросить также и первый член, приписав электрону эффективную массу $\mu^{20,9}$. В результате потенциальная энергия взаимодействия электрона с колебаниями ионов запишется следующим образом:

$$V(\mathbf{r}, q) = -e \int \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r}')(\mathbf{r}' - \mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|^3} d\tau' = \sum_{\mathbf{z}} V_{\mathbf{z}}(\mathbf{r}) q_{\mathbf{z}}. \quad (101)$$

Здесь $\mathbf{P}(\mathbf{r}')$ — инерционная часть удельной поляризации диэлектрика, связанной с продольными поляризационными колебаниями. $V_{\mathbf{z}}$ определяются формулами (80), (83) и (85). Гамильтониан системы (6) теперь можно переписать следующим образом:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + \sum_{\mathbf{z}} V_{\mathbf{z}}(\mathbf{r}) q_{\mathbf{z}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{z}} \hbar \omega_{\mathbf{z}} \left(q_{\mathbf{z}}^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_{\mathbf{z}}^2} \right). \quad (102)$$

В обычной зонной теории второй член гамильтониана — взаимодействие электрона с колебаниями — считается малым возмущением и, в нулевом приближении, опускается. В результате система распадается на две не взаимодействующие подсистемы: свободный электрон и систему независимых гармонических осцилляторов, а волновая функция системы представляется произведением соответствующих двух множи-

телей. Затем член взаимодействия вводится как малое возмущение и в первом приближении вычисляется рассеяние свободных электронов на колебаниях ионов. Этим рассеянием определяется свободный пробег электрона проводимости и его подвижность. Рассмотрение высших приближений теории возмущений должно дать лишь небольшие поправки. Качественно же характер решения должен остаться таким, как в нулевом приближении. В противном случае сам метод возмущений был бы не закончен.

Имеются веские возражения против применения метода возмущений к рассматриваемой задаче. Однако мы не будем на них останавливаться, а перейдём к изложению другого метода, в котором взаимодействие электрона с колебаниями не предполагается малым.

Для предварительной ориентации и оценки величин применим к рассматриваемой проблеме непосредственно аппарат, развитый в §§ 2 и 6. Заменяем волновое уравнение системы эквивалентным вариационным принципом и будем решать задачу сначала прямым вариационным методом. Аппроксимируя волновую функцию системы мультипликативной формой (25), получаем для колебательной части волновой функции выражение (22). Электронная часть волновой функции определяется как экстремаль функционала (90), который в рассматриваемом случае можно переписать следующим образом:

$$J[\psi_s] = \frac{\hbar^2}{2\mu} \int |\nabla \psi_s|^2 d\tau - \frac{c_0}{8\pi} \int D^2[\mathbf{r}', \psi_s] d\tau'. \quad (103)$$

D определяется формулой (88) и в случае одного электрона равно

$$D[\mathbf{r}', \psi_s] = e \int \frac{|\psi_s(\mathbf{r})|^2 (\mathbf{r}' - \mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|^3} d\tau. \quad (104)$$

Основное состояние системы ψ_0 является абсолютной минималью функционала $J[\psi_s]$. Оно было определено в ^{34, 35}. В результате вычислений получилось

$$\psi_0(r) \cong 0,1229 \alpha_0^{3/2} (1 + \alpha_0 r + 0,4516 \alpha_0^2 r^2) e^{-\alpha_0 r}, \quad (105)$$

где

$$\alpha_0 = 0,6585 \frac{\mu e^2}{\hbar^2} c_0. \quad (106)$$

Соответствующее минимальное значение функционала равно

$$J_0 = -0,0544 \frac{\mu e^4}{\hbar^2} c_0^2. \quad (107)$$

Для более грубых расчётов можно для минимизации функционала $J[\psi_s]$ использовать не трёхчленную, а двухчленную аппроксимацию

$$\psi_0(r) \cong \frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{7\pi}} (1 + \alpha r) e^{-\alpha r}. \quad (108)$$

При этом получается

$$\alpha = \frac{ue^2}{2\hbar^2} c_0, \quad (109)$$

$$J_0 = -0,0536 \frac{ue^4}{\hbar^2} c_0^2. \quad (110)$$

Таким образом, волновая функция электрона получается затухающего типа, что соответствует дискретному отрицательному энергетическому уровню электрона E_0 . Если по формуле (17) вычислить равновесные положения ионов q_{x0} и соответствующую равновесную поляризацию кристалла $P_0(\mathbf{r})$, то получается

$$P_0(\mathbf{r}) = -\frac{c_0}{4\pi} \mathbf{D}[\mathbf{r}, \psi_0]. \quad (111)$$

Сравнивая эту формулу с формулой (77), легко убедиться в том, что P_0 есть как раз такая поляризация, которую создало бы внешнее электростатическое поле, обладающее индукцией $\mathbf{D}$.

Полученному решению можно дать следующую наглядную интерпретацию: кристалл с локальной поляризацией $P_0(\mathbf{r})$ представляет для электрона потенциальную яму $V(\mathbf{r}, q_0)$, вид которой можно рассчитать по формуле (101). В этой яме существуют дискретные энергетические уровни для электрона. Локализовавшись на одном из этих уровней, электрон создаёт электрическое поле, средняя индукция которого равна $\mathbf{D}$, и определяется формулой (104). Эта индукция стационарно поддерживает локальную поляризацию кристалла $P_0(\mathbf{r})$. ψ -функция электрона и поляризация кристалла взаимно определяют друг друга и являются самосогласованными. Такие самосогласованные состояния электрона в инерционно-поляризующейся диэлектрической среде автор назвал «поляронами»^{34, 35}.

Недостатком вышеизложенного решения является «насиловственная» аппроксимация волновой функции системы в виде произведения (25). Вследствие этого энергетический уровень системы, рассчитанный прямым вариационным методом, является несколько завышенным. Этот недостаток будет в значительной мере устранён ниже.

Помимо рассмотренного выше основного состояния электрона, в поляризационной потенциальной яме $V(\mathbf{r}, q_0)$ имеется бесконечное число возбуждённых дискретных уровней⁹. Возможны фотопереходы электрона из основного в возбуждённые состояния. Если предположить, что за малое время фотоперехода тяжёлые ионы не успевают заметно сместиться, то следует фотопереход рассматривать в условиях заданной, фиксированной потенциальной ямы, соответствующей поляризации исходного состояния электрона $P_0(\mathbf{r})$. Подобное поглощение света поляронами рассмотрено в^{22, 9}. Формула (18) для поляронного состояния может быть переписана в виде

$$J_s = E_s(q_s) + \frac{2\pi}{c_0} \int P_s^2(\mathbf{r}) d\tau. \quad (112)$$

Здесь $E_s(q_s)$ — дискретный энергетический уровень электрона, фигурирующий в уравнении (8). Второй член в (112) представляет собой согласно формуле (79) потенциальную энергию поляризованного кристалла (или работу поляризации) U_p . Как в основном, так и в любом другом самосогласованном состоянии полярона⁹

$$U_{ps} = -2J_s \quad (113)$$

и из (112) получается

$$E_s = 3J_s. \quad (114)$$

Общая энергия всей системы определяется формулой (21).

Рассматривая полученное выше решение поляронной проблемы как грубый ориентир, перейдём теперь к рассмотрению более точного решения. Из вида функционала (103) следует, что если $\psi_s(\mathbf{r})$ является его экстремалью, то функция $\psi_s(\mathbf{r} - \xi)$, где ξ — постоянный произвольный вектор, тоже является экстремалью и соответствует той же энергии системы, что и $\psi_s(\mathbf{r})$. Физически это соответствует тому, что полярон может с равным успехом локализоваться в любой точке однородной диэлектрической среды и при этом энергия системы будет всегда одна и та же. Отсюда следует, что полярон может поступательно двигаться в диэлектрике и что на такое движение не требуется затрачивать работу: оно будет совершаться «по инерции». Такое движение мы будем называть трансляционным. При таком движении поляризационная потенциальная яма волнообразно перемещается в диэлектрике, а ψ -функция электрона, адиабатически следуя за движением потенциальной ямы, будет также совершать трансляционное движение.

Основной недостаток мультипликативной аппроксимации (25) состоит в том, что она не способна учесть корреляцию между колебаниями ионов и движением электрона. Дело в том, что во время колебаний ионов вид поляризационной потенциальной ямы варьируется вблизи некоторой равновесной формы $V(\mathbf{r} - \xi, q_0)$. Адиабатически следуя за потенциальной ямой, деформируется и ψ -функция электрона. Последнее означает, что форма ψ -функции электрона должна зависеть от координат ионов. Именно этой зависимости как раз нет в аппроксимации (25).

Поэтому мы сейчас откажемся от мультипликативной аппроксимации (25), но сохраним ту часть аппарата § 2, которая основана на адиабатическом приближении. Согласно этому приближению¹¹, задачу следует разделить на два этапа. Сначала следует определить энергию и волновую функцию электрона при произвольной фиксированной конфигурации ионов. Вторым этапом является рассмотрение движения ионов, причём полная энергия электрона E_s войдёт слагаемым в потенциальную энергию ионов, как видно из формулы (16).

Приступая к первому этапу решения, можно волновое уравнение, определяющее движение электрона, заменить эквивалентным вариаци-

онным принципом. Тогда получится:

$$E_s(\dots q_s \dots) = \min_{\psi_s} \left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu} \int |\nabla \psi_s|^2 d\tau + \int V(\mathbf{r}, q) |\psi_s|^2 d\tau \right\} = \\ = \min_{\psi_s} \left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu} \int |\nabla \psi_s|^2 d\tau - \int \mathbf{P}(\mathbf{r}) \mathbf{D}[\mathbf{r}, \psi_s] d\tau \right\}. \quad (115)$$

Этот функционал следует минимизировать, варьируя ψ_s при фиксированной поляризации, т. е. при фиксированных q_s . Можно показать⁹ (§ 16), что если «энергия связи» полярона значительно больше средней энергии теплового колебания, точнее, если

$$1,8 |J_s| \gg 3\hbar\omega_0 \left(\bar{n}_0 + \frac{1}{2} \right), \quad (116)$$

то поляризация кристалла в области полярона лишь слегка варьируется вблизи равновесной поляризации $\mathbf{P}_0(\mathbf{r} - \xi)$, а волновая функция электрона лишь слегка отличается от $\psi_0(\mathbf{r} - \xi)$. Таким образом, поляризацию можно представить в виде

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \mathbf{P}_0(\mathbf{r} - \xi) + \mathbf{P}'(\mathbf{r}), \quad (117)$$

где $\mathbf{P}'(\mathbf{r})$ является малым возмущением, если только надлежащим образом выбрать ξ . Пользуясь обычной теорией возмущений, рассматривая $\psi_0(\mathbf{r} - \xi)$ как решение нулевого приближения, можно вычислить энергию электрона в первом приближении. Для основного состояния электрона получается

$$E_0(\dots q_s \dots) = \frac{\hbar^2}{2\mu} \int |\nabla \psi_0|^2 d\tau - \int \mathbf{P}(\mathbf{r}) \mathbf{D}_0(\mathbf{r} - \xi) d\tau. \quad (118)$$

где $\mathbf{D}_0(\mathbf{r} - \xi) \equiv \mathbf{D}[\mathbf{r}, \psi_0(\mathbf{r} - \xi)]$.

В дальнейшем достаточно ограничиться этим первым приближением теории возмущений.

Лучшим выбором ξ следует признать такой, при котором $E(\dots q_s \dots)$ точнее всего выражается формулой (118). Согласно вариационному принципу (115), наибольшую точность при вычислении $E_0(\dots q_s \dots)$ обеспечит такой выбор ξ , при котором энергия (118) минимальна. Условия минимума имеют вид:

$$\frac{\partial E_0(\dots q_s \dots \xi)}{\partial \xi_i} = - \int \mathbf{P}(\mathbf{r}) \frac{\partial \mathbf{D}_0(\mathbf{r} - \xi)}{\partial \xi_i} d\tau = 0 \quad (i = 1, 2, 3). \quad (119)$$

Из этих трёх уравнений определяются компоненты вектора ξ : ξ_1 , ξ_2 и ξ_3 — в зависимости от $\mathbf{P}(\mathbf{r})$. Таким образом ξ является функционалом $\mathbf{P}(\mathbf{r})$, как и следовало ожидать. Иными словами, ξ является функцией q_s .

Изложенный выше выбор ξ можно интерпретировать следующим образом. Предположим, что в инерционно поляризующейся среде с

удельной поляризацией $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ находится свободный невесомый заряд, причём плотность заряда равна $e|\psi_0(\mathbf{r} - \hat{\xi})|^2$ и, следовательно, электростатическая индукция заряда равна $\mathbf{D}_0(\mathbf{r} - \hat{\xi})$ ($\hat{\xi}$ — координата центра заряда). Если рассматривать движение заряда на основе классической механики, то положение $\hat{\xi}$ такого невесомого заряда в любой момент времени определяется из условия минимума потенциальной энергии взаимодействия заряда с поляризованной средой:

$$-\int \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \mathbf{D}_0(\mathbf{r} - \hat{\xi}) d\tau = \min. \quad (120)$$

Это условие совпадает с (119).

Перейдём теперь ко второму этапу решения задачи в адиабатическом приближении — к рассмотрению движения ионов. Гамильтониан системы, определяющий движение ионов в присутствии электрона в адиабатическом приближении, получается путём прибавления к гамильтониану собственных колебаний ионов члена $E_0(\dots q_x \dots)$, играющего роль добавочной потенциальной энергии ионов (см. формулу (15)). В результате гамильтониан ионов можно записать в виде

$$\hat{H} = J_0 + \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \sum_x \left[(q_x - q_{x\hat{\xi}})^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_x^2} \right], \quad (121)$$

где

$$q_{x\hat{\xi}} = \sqrt{\frac{4\pi}{\hbar \omega_0 \epsilon_0}} P_{x\hat{\xi}}, \quad (122)$$

$$P_{x\hat{\xi}} = \int \mathbf{P}_0(\mathbf{r} - \hat{\xi}) \frac{x}{|\mathbf{r}|} \chi_x(\mathbf{r}) d\tau. \quad (123)$$

Следует иметь в виду, что $\hat{\xi}$ является функцией q_x . Эта функция в неявном виде задана уравнениями (119).

Перейдём теперь к решению волнового уравнения с гамильтонианом (121). Вместо прежних переменных q_x можно ввести новые переменные

$$\left. \begin{aligned} q'_x &= q_x - q_{x\hat{\xi}}(\dots q_x \dots) \\ &\dots \dots \dots \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right\} \nu = 6, \quad (124a)$$

$$q'_{x_l} = \sqrt{q_{x_l}^2 + q_{-x_l}^2} \quad (l = 1, 2, 3), \quad (124б)$$

$$\hat{\xi}_j = \hat{\xi}_j(\dots q_x \dots) \quad (j = 1, 2, 3). \quad (124в)$$

Новые («штрихованные») переменные введены несколько несимметрично: из общего произвольно большого числа координат ν , $\nu = 6$ но-

вых координат определяются формулами (124а), три координаты определяются формулами (124б), наконец, в качестве последних трёх новых координат выбраны три компонента вектора ξ . В дальнейшем физические результаты не зависят от того, какие именно шесть старых координат входят в преобразование (124) особым образом в качестве координат $q_{\pm x_l}$ ($l = 1, 2, 3$).

В новых координатах гамильтониан (121) имеет следующий вид⁹:

$$\hat{H} = J_0 + \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \sum_x \left(q_x'^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_x'^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial \xi_j^2} + \hat{H}' + \hat{H}'', \quad (125)$$

где

$$\hat{H}' = \frac{\hbar^2}{2M} \sum_x \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 q_{x\xi}}{\partial \xi_j^2} \frac{\partial}{\partial q_x'}, \quad (126)$$

$$\hat{H}'' = \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{xx_1} \sum_{j=1}^3 \frac{\partial q_{x\xi}}{\partial \xi_j} \frac{\partial q_{x_1\xi}}{\partial \xi_j} \frac{\partial^2}{\partial q_x' \partial q_{x_1}'}, \quad (127)$$

$\sum_x$ означает суммирование по всем значениям x , за вычетом трёх: $-x_l$ ($l = 1, 2, 3$).

Члены $\hat{H}'$ и $\hat{H}''$ считаются малым возмущением и в нулевом приближении отбрасываются. После этого собственные функции оператора (125) имеют следующий вид:

$$\Psi_{k...n_x...} = \frac{1}{L^{3/2}} e^{ik\xi} \prod_x' \Phi_{n_x}(q_x'), \quad (128)$$

а собственные значения энергии ионов, а значит и энергии всей системы¹¹, равны

$$H_{k...n_x...} = J_0 + \hbar \omega_0 \sum_x \left(n_x + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2M}. \quad (129)$$

Функции Φ_{n_x} определяются формулой (22). Постоянная M представляет собой эффективную массу полярона в его поступательном движении

$$M = \frac{c_0}{4\pi\omega_0^2} \int \left(\frac{\partial \mathbf{D}_0}{\partial x} \right)^2 d\tau \cong 5,8 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\mu e^2}{\hbar^2} c_0 \right)^3 \frac{e^2 c_0}{\omega_0^2}. \quad (130)$$

M следует понимать как инертную массу полярона, которая проявляется, например, при попытке ускорить полярон внешним электрическим полем. Формулы (128) и (129) показывают, что центр полярона ξ движется подобно свободной частице с массой M . Эффективная масса полярона может существенно отличаться от массы свободного электрона, а также от эффективной массы электрона μ , характеризующей в данном кристалле инертную массу электрона проводимости в абстрактном случае неподвижно закреплённых в узлах решётки ионов. В таблице V приведены эффективные массы поляронов в некоторых кристаллах.

Таблица V

	NaCl	KCl	KBr	KJ	Cu ₂ O
$\frac{M}{m}$	391	160	155	167	9,69

Функция (128) представляет собой волну поляронного состояния. Формула (129) выражает зависимость энергии такой волны от волнового вектора $\mathbf{k}$. Если из этих волн построить волновой пакет, то его групповая скорость определяется обычной формулой

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} H_{k_1 \dots k_n \dots} = \frac{\hbar \mathbf{k}}{M}. \quad (131)$$

Классической скорости движения полярона соответствует групповая скорость волнового пакета $\mathbf{v}$. С помощью формулы (131) можно последний член в (129) записать в виде

$$\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2M^*} = \frac{Mv^2}{2}. \quad (132)$$

Эта величина представляет собой кинетическую энергию поступательного движения полярона. Формулу (131) можно рассматривать как соотношение де-Бройля для полярона; при этом Mv играет роль импульса полярона.

В формулах (128) и (129) штрихи у знаков произведения и суммы означают, что рассматриваемая система имеет колебательных степеней свободы на три меньше, чем диэлектрик без электрона проводимости. Это легко объяснить с помощью следующих соображений: введение в кристалл электрона, состояние которого адиабатически «следует» за движением ионов, не должно изменить общего числа степеней свободы ионов. До введения электрона проводимости все ν степеней свободы ионов были колебательными. После введения электрона и образования полярона появляются три степени свободы ионов

ξ_1 , ξ_2 и ξ_3 , движение по которым носит не колебательный, а трансляционный характер. Эти новые три степени свободы могли появиться только за счёт уменьшения на три числа колебательных степеней свободы.

Энергия основного состояния полярона получается по формуле (129), если в ней положить $n_x=0$, $k=0$. Она действительно оказывается несколько (на $\frac{3}{2} \hbar \omega_0$) ниже, чем энергия (21), полученная прямым вариационным методом, с мультипликативной аппроксимацией (25). Этого и следовало ожидать, ибо, как уже упоминалось, прямой вариационный метод с аппроксимацией (25) должен привести к несколько завышенному значению энергии системы.

Вышеприведённый расчёт относится к случаю, когда электрон в поляризационной потенциальной яме находится в основном состоянии, на уровне E_0 . Однако совершенно аналогичный расчёт можно сделать и в случае, когда электрон в поляризационной потенциальной яме находится на каком-нибудь возбуждённом уровне E_s .

Ради краткости здесь не рассматриваются критерии применимости теории. Читатель найдёт их в ⁹ (§§ 7 и 16).

Полученные выше поляронные состояния электрона проводимости в идеальном кристалле коренным образом отличаются от результатов зонной теории, в которой электрон обладает волновой функцией незатухающего типа и в которой нет никакой корреляции между движением ионов и движением электрона. Следует подчеркнуть, что некоторые качественные черты изложенной выше теории поляронов отмечались и прежде советскими теоретиками в виде отдельных замечаний. Так, в 1933 г. Л. Д. Ландау ³⁶ высказал важную идею об автолокализации электрона в идеальном кристалле в результате деформации решётки полем самого электрона. Эти локальные состояния предполагались, однако, неподвижными и Л. Д. Ландау пытался их отождествить с F -центрами в щёлочно-галогидных кристаллах. В 1936 г. Я. И. Френкель ³⁷ заметил, что электрон проводимости должен деформировать ближайшие к нему атомы кристалла и что эта локальная деформация должна перемещаться по кристаллу вслед за электроном. В 1936 г. Д. И. Блохинцев сделал попытку на основе приближения сильно связанных электронов выяснить, в каких кристаллах следует ожидать автолокализации электронов, указанной ранее Ландау. В то время не был найден путь количественного рассмотрения автолокальных состояний и поэтому не удалось доказать их существование и исследовать их свойства. Однако указанные статьи оказали определённое влияние на работы автора в этой области.

Ввиду большой важности проблемы поляронов для основ теории электрических, фотоэлектрических и оптических явлений в полупроводниках и диэлектриках результаты этого параграфа были получены автором независимо четырьмя различными математическими методами, не считая приближённой прикидки прямым вариационным методом,

основанным на аппроксимации (25). Все расчёты привели к согласующимся результатам. Первый метод был полуклассическим: движение электрона рассматривалось на основе волновой механики, а движение ионов — на основе классической механики^{34, 35, 21, 39}. Преимущество этого метода заключается в большой наглядности. Эффективная масса полярона M была вычислена этим методом автором совместно с Л. Д. Ландау⁴⁰. Другие методы, в которых движение ионов рассматривалось также квантовомеханически, читатель найдёт в⁴¹ и⁹. Следует также отметить, что наши результаты были получены Н. Н. Боголюбовым⁴² и С. В. Тябликовым⁴³, которые применяли свой математический метод.

9. ПОЛЯРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ КРИСТАЛЛОВ

Можно показать с помощью обычной статистики, что в случае теплового равновесия поляроны обладают максвелловским распределением групповых скоростей⁹ (§ 19). Рассмотренные в предыдущем параграфе волны поляронных состояний являются не точными, а приближёнными стационарными состояниями системы, так как они получены в результате пренебрежения членами гамильтониана $\hat{H}'$ и $\hat{H}''$. Учёт этих членов, как малых возмущений, в первом приближении приводит к рассеянию упомянутых волн на тепловых колебаниях ионов. Рассеяние поляронов оптическими колебаниями ионов подробно рассмотрено в⁹. Учитывая это рассеяние, методом обычного кинетического уравнения была вычислена соответствующая подвижность полярона во внешнем электрическом поле. Расчёт показал, что при низких температурах обычно доминирует рассеяние, связанное с возмущением H' . Однако с ростом температуры растёт и относительная роль рассеяния, связанного с членом H'' . При достаточно высоких температурах оба типа рассеяния имеют сравнимые по порядку величины вероятности.

Ниже приводятся формулы для подвижности u' , связанной с возмущением $\hat{H}'$, и подвижности u'' , связанной с возмущением $\hat{H}''$. При низких температурах, т. е. когда

$$kT \ll \hbar\omega_0, \quad (133)$$

$$u' = \frac{\hbar^{3/2}}{M^{3/2}c_0e\sqrt{2\omega_0}} \frac{(1+x)^8}{\left(1 + \frac{1}{7}x\right)^2} \left(e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1\right), \quad (134)$$

$$x = 0,0116 \frac{\mu e^4 c_0^2}{\hbar^3 \omega_0},$$

$$u'' = \frac{288 (kT)^{3/2} \left(e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 2 + \dots\right)}{(2\pi M)^{1/2} \omega_0^2 \mu e c_0}. \quad (135)$$

При высоких температурах, т. е. когда имеет место неравенство, обратное (133),

$$u' = 0,733 \frac{e^2 c_0}{(\hbar \omega_0)^2} \sqrt{\frac{kT}{2\pi M}}, \quad (136)$$

$$u'' = \frac{288 \hbar^2}{\mu e c_0 (2\pi M k T)^{1/2}}. \quad (136')$$

Действительная подвижность полярона определяется меньшей из величин u' и u'' . Чтобы лучше представить себе величины подвижностей и их соотношение, рассмотрим численный пример, задавшись типичными средними значениями параметров кристалла (см. табл. VI)

Таблица VI

$\epsilon = 5$, $n = 1,58$, $\mu = m$, $\omega_0 = 5 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$, $\hbar \omega_0 = 0,033 \text{ эв}$, $c_0 = 0,2$

	Низкие температуры $kT = \frac{1}{3} \hbar \omega_0$	Высокие температуры $kT = 3 \hbar \omega_0$
$u' \text{ см}^2/\text{сек} \cdot \text{в}$	63	40
$u'' \text{ см}^2/\text{сек} \cdot \text{в}$	1070	160

Приведённые в таблице вычисленные значения подвижностей поляронов по порядку величины совпадают с подвижностями носителей тока в полупроводниках, определёнными экспериментально по электропроводности и постоянной Холла.

Рассеяние поляронов акустическими колебаниями ионов и соответствующая подвижность рассчитаны Ю. Е. Перлиным⁴⁴. Оказалось, что при комнатных температурах главную роль играет рассеяние не акустическими, а поляризационными колебаниями. Однако при весьма низких температурах рассеяние акустическими колебаниями может доминировать. Это у большинства кристаллов наступает при столь низких температурах, когда уже вообще не существенно рассеяние поляронов тепловыми колебаниями, и когда подвижность определяется рассеянием на примесях и дефектах, ангармонизмом колебаний ионов и пр.^{9,39}

Наряду с рассмотренными выше поляронными состояниями, в которых электрон находится в основном состоянии, на уровне E_0 , существуют также поляроны, в которых электрон находится на возбуждённом уровне E_s . Далее, в результате тепловой флуктуации колебаний ионов локальная поляризация кристалла может исчезнуть или даже изменить знак. При этом поляризационная потенциальная яма электрона исчезает и последний становится обычным «зонным» электроном. Такой процесс называется тепловой диссоциацией полярона.

Как поляроны, находящиеся в основном и в возбуждённых состояниях, так и зонные электроны являются носителями тока. Возникает вопрос, какой из этих носителей тока играет главную роль в электропроводности. Концентрация поляронов с электроном в основном состоянии подавляюще превосходит концентрацию возбуждённых поляронов и зонных электронов. Отношение концентрации невозбуждённых поляронов к концентрации зонных электронов грубо приближённо можно выразить следующей простой формулой, полученной на основании равновесной статистики^{9, 39}:

$$\frac{N_{\text{пол}}}{N_{\text{зон}}} \approx \left(\frac{M}{\mu}\right)^{3/2} e^{\frac{W_p}{kT}}, \quad (137)$$

где W_p — энергия тепловой диссоциации полярона; она равна

$$W_p = 0,0544 \frac{4e^4}{\hbar^2} c_0^2 + \frac{3}{2} \hbar \omega_0. \quad (138)$$

По порядку величины W_p равно нескольким десятым электрон-вольта. Таким образом, поляронные состояния энергетически более выгодны, чем зонные, т. е. диссоциированные состояния электронов. Отношение

$\frac{N_{\text{пол}}}{N_{\text{зон}}}$ при комнатной температуре у большинства кристаллов колеблется между 10^3 и 10^6 . При низких температурах это отношение ещё больше. Зонные электроны могли бы играть существенную роль в электропроводности лишь в том случае, если бы их подвижность была по меньшей мере во столько же раз больше подвижности поляронов. Таким образом, чтобы зонные электроны могли в электропроводности конкурировать с поляронами, им пришлось бы приписать недопустимо большую подвижность, при которой даже в не очень сильном поле их скорость была бы больше скорости света. Такая большая подвижность по порядку величины резко превосходила бы подвижности носителей тока, определяемые экспериментально. Если же зонным электронам приписать подвижность разумного порядка, то в электропроводности главную роль должны играть поляроны, вследствие их концентрационного превосходства^{39, 9}. По этой же причине из различных состояний поляронов главную роль играют невозбуждённые поляроны, если только выполняется критерий применимости теории (116). Как уже упоминалось, вычисленная подвижность невозбуждённых поляронов по порядку величины совпадает с экспериментально определёнными подвижностями носителей тока.

На рис. 9 даётся сравнение температурной зависимости подвижности с опытом. Сплошная кривая представляет формулу (134) при $\hbar \omega_0 = 0,031$ эв. Крестики соответствуют экспериментальным данным Энгельгарда для Si_2O ³⁰. При температуре 150° К теоретическая кривая совмещена с экспериментальной точкой путём выбора коэффициента.

Вывод о том, что основными носителями тока являются поляроны, находит своё подтверждение и в различных применениях теории. Так, например, в § 7 были приведены вычисленные энергии тепловой диссоциации F -центров, совпадающие с опытом (см. табл. II). Эти энергии были вычислены в предположении, что в результате диссоциации F -центра образуется именно полярон, а не зонный электрон. Для образования зонного электрона потребовалась бы большая энергия.

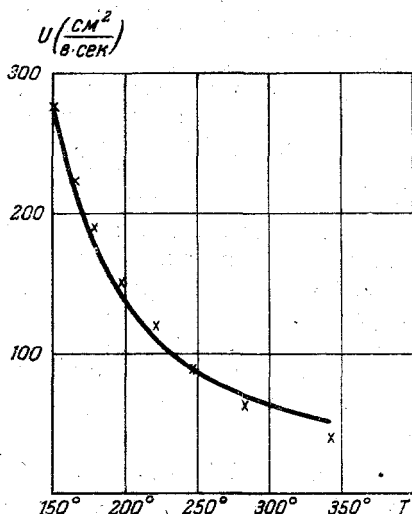


Рис. 9. Температурная зависимость подвижности носителей тока в закиси меди. Кривая—формула $u=27(e^{363/T}-1)$, крестики — экспериментальные данные Энгельгарда.

Далее, исследование показывает, что всякое локальное состояние электрона в кристалле, связанное с примесью или дефектом решётки, должно обладать бесконечным числом дискретных уровней для электрона, причём эти уровни бесконечно сгущаются по мере приближения к энергии $E_s = 0$ (к дну зоны проводимости). Это утверждение станет понятным, если учесть, что у всякого локального состояния электрона существует поляризационная потенциальная яма, которая при больших радиусах имеет кулоновский ход и, следовательно, обладает дискретным энергетическим спектром, верхняя часть которого подобна спектру электрона в атоме водорода. При поглощении света таким локализованным электроном наиболее вероятен фотопереход электрона на нижайший из p -уровней; переходы непосредственно в непрерывный спектр весьма маловероятны. Если бы носителями тока были зонные электроны, то поглощение света в области максимума коэф-

фициента поглощения не приводило бы непосредственно к фотопроводимости, а для возникновения последней необходима была бы ещё тепловая флуктуация, забрасывающая электрон с дискретного p -уровня в зону проводимости. В этом случае квантовый выход фотоэлектронов всегда существенно зависел бы от температуры и при глубоком охлаждении кристалла всегда стремился бы к нулю. Однако опыт показывает, что бывают случаи, когда квантовый выход фотоэлектронов при $T \rightarrow 0$ стремится не к нулю, а к единице⁹. В тех же случаях, когда квантовый выход при глубоком охлаждении кристалла падает экспоненциально до нуля, соответствующая энергия тепловой активации оказывается меньше той, которую следует ожидать, предполагая, что электрон должен быть заброшен в зону проводимости. Указанные факты свидетельствуют о том, что для диссоциации примесного центра с образованием свободного носителя тока необходима меньшая энергия, чем для перевода электрона из примесного центра в зону проводимости. Это подтверждает предположение о том, что носителями тока являются не зонные электроны, а поляроны, обладающие меньшей энергией. Более подробно квантовый выход фотодиссоциации F - и F' -центров рассмотрен в⁹.

Из сказанного ясно, что понятие поларона не только является основным опорным понятием в теории электропроводности, но играет важную роль и при рассмотрении многих других явлений.

10. СЛУЧАЙ СЛАБОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОНА ПРОВОДИМОСТИ С КОЛЕБАНИЯМИ ИОНОВ

После публикации основных работ по теории поляронов, основанных на адиабатическом приближении, начались попытки рассмотрения поляронов другими математическими методами. Остановимся подробнее на одном из них. Этот метод состоит в том, что в гамильтониане (102) второй член — взаимодействие электрона с колебаниями — предполагается малым и к задаче применяется обычная теория возмущений. Нулевое и первое приближения рассмотрены давно и, как известно, составляют существо обычной «зонной теории электропроводности». Эти приближения ещё совершенно не учитывают поляризацию решётки полем электрона и обратное действие этой поляризации на электрон. Для учёта упомянутой поляризации необходимо рассмотреть второе приближение теории возмущений, что и было сделано в последние^{45, 46, 47} годы.

Оказалось, что поправка энергии системы второго порядка сходится (конечно) лишь в предельном случае низких температур и только если кинетическая энергия электрона проводимости меньше $\hbar\omega_0$. Эта поправка энергии отрицательна; таким образом, учёт поляризации приводит к понижению энергетических уровней системы. Расчёт выявил и другие элементы теории поляронов. Так, например, как показал С. В. Тябликов^{46, 47}, электрон проводимости движется в сопро-

вождении локальной инерционной поляризации кристалла и поэтому эффективная масса носителя тока M больше эффективной массы электрона μ в кристалле с неподвижно закреплёнными ионами. С точностью до членов второго порядка малости

$$\frac{M}{\mu} = \left(1 - \frac{1}{12} \frac{e^2 c_0}{\hbar} \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar \omega_0}}\right)^{-1}. \quad (139)$$

Следует, однако, подчеркнуть, что количественно результаты упомянутого метода возмущений существенно отличаются от результатов § 8, основанных на адиабатическом приближении. В этом нет ничего удивительного, так как метод возмущений применим, если

$$\left. \begin{aligned} \frac{c_0 e^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{2 \hbar \omega_0}} &\ll 1, \\ \frac{|J_0|}{\hbar \omega_0} &\ll 0,1, \end{aligned} \right\} \quad (140)$$

т. е.

тогда как адиабатическое приближение применимо при соблюдении как раз обратного неравенства (см. формулу (116), в которой следует положить $n_0 = 0$). Следовательно, адиабатическое приближение и метод возмущения не имеют общей области применимости, а пригодны для рассмотрения двух противоположных предельных случаев — случаев сильного и слабого взаимодействия электрона с колебаниями ионов.

При рассмотрении ряда щёлочно-галогидных кристаллов и закиси меди⁹ (дополнение) оказалось, что во всех случаях соблюдалось неравенство, обратное (140). Таким образом, в этих кристаллах применимо адиабатическое приближение и неприменим метод возмущений. Если бы нашлись кристаллы со столь малыми c_0 , что критерий (140) соблюдался бы, то они по своим свойствам весьма приближались бы к гомеополярным кристаллам и в них, повидимому, взаимодействие электрона с поляризационными колебаниями играло бы второстепенную роль.

11. КРИТИКА ДОКАЗАТЕЛЬСТВА МОТТА И ГЕРНИ АВТОЛОКАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНА

Мотт и Герни⁴⁸ (стр. 103—106) предложили доказательство существования в идеальном кристалле самосогласованных автолокальных состояний электронов, предсказанных ранее Ландау³⁶. Их доказательство в наших обозначениях сводится к следующему. Инерционная поляризация среды определяется полем ψ -облака локализованного электрона согласно формулам (104) и (77). Соответствующая поляризационная потенциальная яма электрона имеет вид:

$$V(\mathbf{r}) = -c_0 e^2 \int \frac{|\psi_0(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau'. \quad (141)$$

В предельном случае большого r этот потенциал имеет кулоновский вид:

$$r \rightarrow \infty \quad V(r) \rightarrow -\frac{c_0 e^2}{r}. \quad (142)$$

Далее, согласно известной теореме квантовой механики, если потенциал обладает асимптотическим ходом (142), то существует бесконечное число дискретных энергетических уровней электрона, причём у состояний с достаточно большим эффективным радиусом энергетический спектр электрона приближается к спектру водородоподобного атома. Таким образом, в поляризационной потенциальной яме (141), созданной полем самого электрона, существуют дискретные уровни и, следовательно, локальные состояния электрона.

По поводу этого доказательства мы хотели бы сделать следующие замечания. Пусть r_0 — эффективный радиус ψ_0 -функции электрона, стоящей в выражении (141). Тогда легко видеть, что потенциал (141) имеет кулоновский вид лишь в области $r \gg r_0$. Вышеупомянутая теорема квантовой механики гарантирует существование локальных состояний лишь достаточно большого эффективного радиуса r_1 , точнее, состояний, в которых большая часть ψ_1 -облака электрона расположена в области кулоновского потенциала; у таких состояний должно быть $r_1 \gg r_0$. Теорема вовсе не гарантирует существования в потенциальной яме (141) стационарного состояния ψ_0 с радиусом r_0 , так как в этом случае ψ_0 -облако электрона было бы заключено в области, где потенциал существенно отличается от кулоновского.

Как бы ни был велик радиус r_0 функции ψ_0 , стоящей в (141), теорема гарантирует лишь существование в данной яме локальных состояний с гораздо большими радиусами r_1 . Таким образом, соображения Мотта и Герни не доказывают существования самосогласованных состояний.

Если предположить, что в результате флуктуации колебаний или временного вмешательства внешних сил образовалась поляризационная потенциальная яма вида (141), то согласно упомянутой теореме в ней может локализоваться электрон, попав в состояние ψ_1 . Однако, поскольку $r_1 \gg r_0$, легко показать, что ψ_1 -облако электрона будет слишком «размазано» и поэтому его поле окажется недостаточно большим для стационарного поддержания первоначальной поляризации кристалла. Следовательно, после удаления внешних сил начнётся деполяризация, от чего радиус функции ψ_1 будет ещё увеличиваться. Вопрос о том, будет ли эта деполяризация продолжаться до полного исчезновения поляризационной потенциальной ямы или же сформируется самосогласованное локальное состояние, нельзя решить на основании соображений Мотта и Герни.

Совершенно аналогичные замечания могут быть сделаны по поводу доказательства возможности присоединения к F -центру второго электрона и образования устойчивого F' -центра⁴⁸ (стр. 150).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Блохинцев и Б. И. Давыдов, ДАН, **20**, 279 (1938).
2. С. И. Пекар, ЖЭТФ, **9**, 534 (1939).
3. Н. Ф. Мотт, Proc. Roy. Soc. (A), **171**, 27 (1939).
4. Б. И. Давыдов, ЖЭТФ, **10**, 1342 (1940); Н. Ф. Мотт, Proc. Cambr. Phil. Soc., **34**, 568 (1938); С. И. Пекар, ЖЭТФ, **10**, 1210 (1940); Изв. АН СССР (сер. физ.), **5**, 422 (1941); Шоттки и Шпенке, Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus der Siemens-Werken, XVIII, 1939 г.
5. В. П. Жузе и С. М. Рывкин, ДАН, **58**, 1629 (1947); ДАН, **68**, 673 (1949), ЖЭТФ, **20**, 152 (1950); С. М. Рывкин, ЖТФ, **18**, 1521 (1948); ДАН, **68**, 487 (1949); ЖЭТФ, **20**, 139 (1950); В. Е. Лашкарев, ЖЭТФ, **18**, 917, 962 (1948); **19**, 876 (1949); ДАН, **70**, 813 (1950); Изв. АН СССР (сер. физ.), **14**, 199 (1950); Труды Института физики АН УССР, вып. 3, 3, (1952); К. Б. Толпыго, Изв. АН СССР (сер. физ.), **16**, 46 (1952); Труды Института физики АН УССР, вып. 2, 25 (1952).
6. Бете и Зоммерфельд, Электронная теория металлов, ГТТИ, 1938 г.
7. С. И. Пекар, ЖЭТФ, **18**, 525 (1948).
8. С. И. Пекар, ЖТФ, **22**, 1062 (1952).
9. С. И. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, Гостехиздат, 1951 г.
10. С. И. Пекар, ЖЭТФ, **22**, 641 (1952).
11. В. Паули, Общие принципы волновой механики, § 11, Гостехиздат, 1947 г.
12. В. Л. Лёвшин, Фотолуминесценция жидких и твердых веществ, Гостехиздат, 1951 г.
13. С. И. Пекар, ЖЭТФ, **20**, 510 (1950).
14. С. И. Пекар и М. А. Кривоглаз, Труды Института физики АН УССР, вып. 4, 37 (1953).
15. А. В. Москвин, Изв. АН СССР (сер. физ.), **9**, 429 (1945); Катоделюминесценция, Гостехиздат, 1948; H. Brinkman and Chr. C. Vlam, Physica, **14**, 650 (1949).
16. Chr. C. Vlam, Physica, **15**, 609 (1949).
17. Р. В. Поль, Proc. Roy. Soc., **49** (extra part), 3 (1937).
18. К. Б. Толпыго, ЖЭТФ, **20**, 497 (1950).
19. Г. Фонда, J. Phys. Chem., **48**, 303 (1944).
20. С. И. Пекар, ЖЭТФ, **16**, 933 (1946).
21. С. И. Пекар, ЖЭТФ, **17**, 868 (1947).
22. С. И. Пекар и М. Ф. Дейген, ЖЭТФ, **18**, 481 (1948).
23. С. И. Пекар и О. Ф. Томасевич, ЖЭТФ, **21**, 1218 (1951); Труды физического факультета КГУ № 6, 31 (1952).
24. О. Ф. Томасевич, ЖЭТФ, **21**, 1223 (1951); Труды Физического факультета КГУ № 6, 37 (1952).
25. М. Ф. Дейген, ЖЭТФ, **21**, 992 (1951).
26. Г. Е. Зильберман, ЖЭТФ, **19**, 135 (1949).
27. А. Смакула, Gött. Nachr., **1**, 55 (1934).
28. Шенвальд, Ann. d. Phys., **15**, 395 (1932).
29. Джулай, Zeits. f. Phys., **32**, 103 (1925); А. Н. Арсеньева, Ziets. f. Phys., **37**, 701 (1926).
30. Э. Энгельгард, Ann. d. Phys., **17**, 501 (1933).
31. С. И. Пекар, ЖЭТФ, **20**, 267 (1950).
32. С. И. Пекар и Ю. Е. Перлин, ЖЭТФ, **20**, 271 (1950).
33. Г. Е. Зильберман, ЖЭТФ, **19**, 146 (1949).
34. С. И. Пекар, ЖЭТФ, **16**, 341 (1946).
35. С. И. Пекар, ЖЭТФ, **16**, 335 (1946).
36. Л. Д. Ландау, Sow. Phys., **3**, 664 (1933).

37. Я. И. Френкель, Sow. Phys., **9**, 158 (1936).
38. Д. И. Блохинцев, ЖЭТФ, **6**, 1053 (1936).
39. С. И. Пекар, ЖЭТФ, **18**, 105 (1948).
40. Л. Д. Ландау и С. И. Пекар, ЖЭТФ, **18**, 419 (1948).
41. С. И. Пекар, ЖЭТФ, **19**, 796 (1949).
42. Н. Н. Боголюбов, Украинский Математический журнал, **2**, 3 (1950).
43. С. В. Тябликов, ЖЭТФ, **21**, 377 (1951).
44. Ю. Е. Перлин, ЖЭТФ, **21**, 547 (1951).
45. H. Fröhlich, H. Pelzer and S. Zienau, Phil. Mag., **41**, 221 (1950).
46. С. В. Тябликов, ЖЭТФ, **21**, 16 (1951).
47. С. В. Тябликов, ЖЭТФ, **22**, 513 (1952).
48. Н. Мотти и Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, И. Л., 1950 г.

См. рассуждения в МТФ Ренессанс
Волна.
Тябликов

и согласно Lee и др.

P.R. 90, 297, (1953)