

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

на правах рукопису

ТЮ МИКОЛА САН-СУЄВИЧ

ТЕОРІЯ ЕКСИТОНІВ ТА ЕФЕКТИ ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ В
ЕЛЕКТРОДИНАМІЦІ МОЛЕКУЛЯРНИХ КОНДЕНСОВАНИХ СЕРЕДОВИЩ

01.04.02 - теоретична фізика

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття вченого ступеня
доктора фізико-математичних наук

Київ - 1996

30.1
Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Донецькому
інституті імені О.О. Галкі
Донецькому державному тех

№. 36. 441
ЛННБ України ім.В.Стефаника



00760708 (S)

Науковий консультант засл
техніки доктор технічних наук, професор Пак В.В.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
професор Агранович В.М.
доктор фізико-математичних наук,
Слободянюк О.В.
доктор фізико-математичних наук,
Тележкин В.О.

Провідна організація: Інститут теоретичної фізики імені
Н.Н.Воголюбова НАН України, м.Київ

Захист дисертації відбудеться 21 січня 1997 р. о 14 годи-
ні на засіданні Спеціалізованої Ради Д.01.01.26 при Київ-
ському університеті імені Тараса Шевченка (252127, м.Ки-
їв, проспект Академіка Глушкова, 6, фізичний факультет).

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці
Київського університету ім. Тараса Шевченка (м.Київ, вул. Во-
лодимирська, 62).

Автореферат розісланий "16" *серпень* 1996 р.

Вчений секретар Спеціалізованої Ради
доктор фізико-математичних наук Поперенко Л.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Дослідження фізичних властивостей молекулярних середовищ на цей час є одною з фундаментальних проблем фізики конденсованого стану. Підвищений інтерес до цих речовин пояснюється можливістю їх широкого застосування в науці та техніці. Вивчення процесів у органічних молекулярних сполуках дозволить, певно, зрозуміти деякі явища, що відбуваються в живих організмах, і використовувати їх в нових біотехнологіях.

З усіх молекулярних середовищ найбільш вивченими є ідеальні кристали. Ця обставина пов'язана з наявністю в них трансляційної симетрії та широким використанням концепції квазічастинок - екситонів Френкеля. В межах екситонних уявлень вдалося побудувати теорію ефектів просторової дисперсії та передбачити існування додаткових світлових хвиль (Пекар 1957, Гінебург 1958), дати послідовний квантовомеханічний опис розповсюдження електромагнітних хвиль (Norfield 1958, Агранович 1959), виявити особливості поглинання в кристалах з домішками (Рашба 1961), побудувати теорію нелінійних оптичних ефектів (Овандер 1965) і т.д. Однак існує ряд питань, теоретичне дослідження яких до останнього часу було відсутнє або недостатньо повне. Зокрема, лишалася не ясною роль загальної взаємодії молекул (Толпиг 1986), не було теорії комбінаційного розсіяння (КР) світла на орієнтаційних фонах і т.д.

Крім теорії екситонів, в останні роки при дослідженні оптичних властивостей молекулярних середовищ широко використовується метод діючого поля (МДП). Основна ідея цього метода зводиться до врахування ефекта внутрішнього (локального) поля, який полягає в тому, що електричне поле, яке діє на окрему молекулу, відрізняється від макроскопічного електричного поля в середовищі. МДП базується на деяких співвідношеннях, що пов'язують характеристики конденсованого середовища з відповідними характеристиками структурних одиниць, з яких утворене середовище, що розглядається. Їх виведення раніше проводилося або методом Евальда або в межах феноменологічного підходу, до того ж в дипольному наближенні й без урахування просторової дисперсії. Зі зростанням складності досліджуваних об'єктів і явищ ці засоби стають громіздкими, неефективними й часто призводять до помилок. В цьому зв'язку актуальним стає завдання виведення вказаних співвідношень з мікроскопіч-

ної теорії, межі застосування якої ширші, ніж МДП. У випадку молекулярних кристалів основою такої мікроскопічної теорії може бути теорія екситонів, основні положення якої надійно встановлені та перевірені на величезному експериментальному матеріалі.

Метою даної роботи є теоретичне вивчення деяких лінійних і нелінійних оптичних явищ з урахуванням просторової дисперсії та довірливих мультипольних переходів молекул, а також дослідження ефектів внутрішнього поля в цих явищах. Об'єктами дослідження є ідеальні молекулярні кристали, надтонкі плівки та органічні надграти.

Реалізація поставленої мети приводить до необхідності вирішення наступних конкретних завдань:

- вирахувати тензор діелектричної проникності кристалу з урахуванням процесів перекидання та з'ясувати роль короткодіючої загальної взаємодії зарядів середовища;
- побудувати екситонну теорію оптичної активності в ідеальних молекулярних кристалах;
- узагальнити теорію ефектів внутрішнього поля на випадок урахування просторової дисперсії та вирахувати тензор гіротропії;
- дослідити розсіяння світла на звукові в молекулярних кристалах, виявити особливості спектрів поглинання й пружного розсіяння світла в просторово модульованих структурах;
- побудувати теорію КР світла в молекулярних кристалах і розглянути особливості поглинання і розсіювання світла в надтонкій молекулярній плівці;
- дослідити ефекти внутрішнього поля в органічних надгратах, вирахувати тензор діелектричної проникності.

Основна ідея роботи полягає в обчисленні діючого на структурну одиницю середовища електричного поля й знаходженні зв'язку між ним і макроскопічним електричним полем, яке задовольняє феноменологічні рівняння Максвелла.

Результати, отримані в даній роботі являють собою підсумок оригінальних досліджень, виконаних у Донецькому фізико-технічному інституті НАН України та Донецькому державному технічному університеті за період з 1977 р. до 1995 р. Основна їх частина отримана особисто автором або за його активної участі. Особливий внесок автора полягає у фізичному та математичному формулюванні завдань, розробці та виборі методів їх вирішення, а також у виконанні обчислень і обговоренні результатів досліджень.

Наукова новизна роботи обумовлюється тим, що автором уперше:

- знайдено тензор діелектричної проникності кристалу з урахуванням короткохвильової загальної взаємодії зарядів середовища;
- отримано формулу, що пов'язує обертальну властивість кристалів зі структурою екситонних зон;
- розвинуто теорію ефектів внутрішнього поля з урахування просторової дисперсії й на її основі для тензора гіротропії довільного молекулярного кристалу знайдено аналог класичних співвідношень Лорентц-Лоренца;
- побудовано мікротеорію КР світла в молекулярних кристалах, вказано засіб виділення електрооптичного тензора розсіювання шляхом поляризаційних вимірів, досліджено ефекти внутрішнього поля;
- побудовано теорію об'ємних і поверхневих екситонів у плоскопаралельній плівці, досліджені особливості спектрів поглинання і розсіювання в надтонкій молекулярній плівці, отримані рівняння для діючих полів у органічних надгратах.

Наукова та практична цінність роботи полягає в тому, що запропонована в роботі уточнена теорія просторової дисперсії усуває розбіжність між теорією екситонів і МДП, яка зумовлена процесами перекидання. МДП, узагальнений на випадок урахування просторової дисперсії та довільних мультипольних переходів молекул, дає простий засіб дослідження оптичних ефектів поблизу квадрупольних, октупольних і т.д. резонансів. Він дозволяє прослідкувати вплив структурних одиниць на оптичні властивості середовища, що може виявитися корисним при створенні матеріалів з заданими фізичними властивостями. Методика дослідження непружного розсіювання світла, розвинена в даній роботі, становить значний інтерес, оскільки без суттєвих змін вона може бути використана й при розгляді інших нелінійних оптичних ефектів. Отримані в роботі висновки, а також вирази для інтенсивностей і тензорів розсіювання, є основою для експериментальних досліджень КР в молекулярних кристалах. Розвинена теорія елементарних збуджень в обмежених кристалах і МДП, запропонований для надтонких плівок й органічних надграт, можуть бути корисні для подальших теоретичних й експериментальних досліджень оптичних властивостей цих сполук.

Вірогідність і обґрунтованість отриманих результатів і висновків досягнена за рахунок використання чітких загальнофізичних уявлень про природу вивчуваних явищ, широкого застосування загальних принципів симетрії та добре розвинених методів квантової електродинаміки й математичної фізики. Багато з них виведені різ-

ними засобами й у граничних випадках переходять в результати, які раніше були отримані іншими авторами. Наявні експериментальні дані підтверджують результати й висновки даної роботи. На захист виносяться наступні положення:

1. В ідеальних діелектричних кристалах процеси перекидання описують короткохвильову загану взаємодію зарядів середовища, яку необхідно враховувати при дослідженні ефектів просторової дисперсії другого й більш високих порядків. У випадку молекулярних кристалів вираз для тензора діелектричної проникності, отриманий в рамках МДП, залежить від поляризованостей молекул при врахуванні довільних мультипольних моментів переходу та від узагальнених коефіцієнтів діючого поля, які, крім поздовжньої, вміщують ще й малу поперечну частину.

2. У довільних молекулярних кристалах, що володіють природньою оптичною активністю, тензор гіротропії складається з молекулярної та кристалічної складової, причому остання виражається через похідні фур'є - образу матриці резонансної взаємодії молекул. Обертальна властивість кристалів, вирахована МДП, визначається першою похідною коефіцієнтів діючого поля і тензорами дипольної поляризованості та гіротропії окремих молекул.

3. Непружне розсіяння світла в молекулярних кристалах суттєво залежить від величини резонансної міжмолекулярної взаємодії. З цієї причини інтенсивності розсіяння на поздовжньому та поперечному звуці мають різні частотні залежності, а в КР світла на зовнішніх коливаннях при наближенні частоти падаючого випромінювання до області екситонного резонансу інтенсивність розсіяння на трансляційних оптичних фонах зростає швидше, ніж на орієнтаційних.

4. Анггармонізм у системі кулоновських екситонів описує ефекти внутрішнього поля в нелінійних оптичних ефектах. В КР світла вони можуть бути враховані введенням поправкових множників у тензор розсіяння, причому як для падаючих, так і розсіяних електромагнітних хвиль. В анізотропних кристалах, зумовлений вказаним анггармонізмом, електрооптичний механізм розсіяння в КР світла на внутрішньомолекулярних дипольно-активних фонах може бути виділений шляхом поляризаційних вимірів.

5. В нескінченній плоскопаралельній платівці кінцевої товщини L існують розмірно квантовані об'ємні екситони й поверхневі екситони двох типів. При $k_1 L \gg 1$, де k_1 - хвильовий вектор збудження, орієнтований вздовж площини розділу середовищ, виникають поверх-

неві екситони, повільно спадні при віддаленні від кордонів платівки. В іншому граничному випадку $k_L \ll 1$ реалізуються поверхневі екситони з довжиною локалізації порядку декількох сталих ґрат.

6. У конденсованих середовищах, утворених з окремих моношарів, локальне поле залежить від довго- й короткохвильових електричних полів, які індукуються всіма моношарами середовища, за виключенням того, що розглядається. У надтонких молекулярних плівках перші з них визначають макроскопічне електричне поле, яке залежить від вектора нормалі до поверхні плівки, а не від вектора напрямку розповсюдження електромагнітної хвилі, як в об'ємних зразках. Що стосується короткохвильових індукованих полів, то в плівках вони формують механічні екситони, а в органічних надґратах приводять до змішування молекулярних конфігурацій інтерфейсних моношарів.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались і обговорювались на III та X Республіканських школах-семінарах "Спектроскопія молекул і кристалів" (Мукачєво 1977, Суми 1991); II, III, IV Всесоюзних конференціях зі спектроскопії КРС (Москва 1978, Душанбе 1986, Ужгород 1989); XVIII та XIX Всесоюзних з'їздах зі спектроскопії (Горький 1977, Томськ 1983); I Всесоюзній конференції з управління параметрами лазерного випромінювання (Ташкент 1978); XIII Всесоюзній конференції з фізики магнітних явищ (Донецьк 1985); II Всесоюзній конференції з квантової хімії твердого тіла (Лієлупа 1985); XII, XVI, XXI Європейських конгресах з молекулярної спектроскопії (Франкфурт 1979, Софія 1983, Відень 1992); XIV Міжнародній конференції з Раман спектроскопії в плівках і надтонких шарах (Гуанчжоу 1994); XVI Пекаровській конференції з теорії напівпровідників (Одеса 1994), а також на наукових семінарах у ДонФТІ НАН України (Донецьк), Інституті спектроскопії РАН (Москва) та Інституті фізики СВРАН (Красноярськ), Київському держуніверситеті.

Публікації. Основні результати, отримані в дисертації, викладені в 30 статтях, список яких наведено в кінці автореферату.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається зі вступу, семи глав, висновку, трьох додатків і списку літератури з 237 найменувань. Робота викладена на 288 сторінках і містить 8 малюнків. Кожна глава вміщує розділи, які розбиті на підрозділи. Виклад починається з короткої анотації матеріалу, що розглядається в даній главі; літературний огляд обговорюваного питання й постановка завдання вміщені на початку кожного розділу.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі подається обґрунтування актуальності теми дисертації, формулюються її цілі та завдання, викладається наукова новизна, обговорюються наукова та практична цінність отриманих результатів, а також наводяться основні положення, що виносяться на захист.

Перша глава роботи присвячена теорії елементарних збуджень діелектричних кристалів без урахування загальної взаємодії зарядів середовища. Спочатку розглядається довільна квантовомеханічна система, що складається з N однакових молекул. Відомо (Демиденко 1961), що якщо вторинне квантування гамільтоніану цієї системи H_m виконувати з допомогою хвильових функцій вільних молекул, то в ньому виникають лінійні та квадратичні по операторах збуджень доданки, що відносяться до одної молекули. У першому розділі глави показано, що ці доданки описують взаємодію молекул з кристалічним полем найближчого оточення й відповідні самопогоджені рівняння на визначення квантових стаціонарних станів молекул в цьому полі мають вигляд [1]:

$$(H_n + \bar{W}_n) \bar{\varphi}_n^f = \bar{\varepsilon}_n^f \bar{\varphi}_n^f \quad (1)$$

де

$$W_n = \sum_{m \neq n} \int |\bar{\varphi}_m^0(\xi)|^2 V_{nm}(\xi, \xi) d\xi, \quad (2)$$

H_n - гамільтоніан вільної молекули; V_{nm} - оператор кулоновської взаємодії молекул n і m ; ξ і ξ' - сукупність їх внутрішніх змінних; 0 - основний стан молекули; $\bar{\varepsilon}_n^f$ - енергія її збудження в стані f . Якщо тепер вторинне квантування гамільтоніану середовища виконати на хвильових функціях молекул $\bar{\varphi}_n^f$, в яких враховано вплив кристалічного поля, то H_m приймає вигляд [2]:

$$H_m = \sum_{fn} \bar{\varepsilon}_n^f B_{fn}^+ B_{fn} + W_m^{\text{II}} + W_m^{\text{III}} + \dots \quad (3)$$

де $W_m^{\text{II}}, W_m^{\text{III}}, \dots$ - доданки другого, третього та більш високих порядків за бозівськими операторами збуджень B_{fn}, B_{fn}^+ , зумовлені міжмолекулярною взаємодією.

Далі розглянуто деякі питання теорії екситонів Френкеля в нескінченних молекулярних кристалах, які будуть безпосередньо використані в подальшому. Зокрема, обговорюються межі гайтлер-лондо-

новського наближення, що широко застосовується в літературі; дається виведення рівнянь для t - і d - коефіцієнтів канонічного перетворення гамільтоніану екситонів, вираховуються спектр і хвильові функції кулоновських і механічних екситонів у кристалах достатньо високої симетрії.

І, нарешті, в останньому, третьому розділі глави викладається теорія слабкого кристалічного поля (КП) з урахуванням поляризованості лігандів [3,4]. Сполуки, в яких реалізується слабе кристалічне поле, подібні до молекулярних кристалів у тому розумінні, що в них можна виділити структурні одиниці - парамагнітні іони з недобудованою f - або d - оболонкою та ліганди, що є джерелом електростатичного поля. Структура енергетичних рівнів іонів, як відомо, може бути визначена з допомогою параметрів КП B_m^e , кількість яких через симетрію задачі невелика. В ряді рідкісноземельних сполук, знайдені з експериментальних даних, значення B_m^e виявилися залежними від квантових чисел рівнів іонів $\gamma = 1^n \gamma^{2S+1} L_J$ (Джад 1979). У зв'язку з цим у [3,4] були вираховані поправки до параметрів КП, зумовлені індукованими поляризованостями лігандів. Гамільтоніан задачі обирався у вигляді суми гамільтоніанів вільного іону H_i та оточуючих його лігандів H_λ , а також оператора їх електростатичної взаємодії V_λ . Через малість обмінної взаємодії $4f$ електронів з електронами лігандів, хвильова функція системи шукалася в хартієвському наближенні. Далі, варіюванням функціоналу енергії знаходилися рівняння для хвильових функцій іону Ψ_i та лігандів φ_λ , що містять усереднення оператора V_λ по лігандних та іонних змінних відповідно. Після виключення лігандних змінних методом послідовних наближень, виходить нелінійне інтегро-диференціальне рівняння для знаходження хвильових функцій рідкісноземельного іону, що є аналогом рівняння (1). Фігуруючий в ньому потенціал КП виражається параметрами $\bar{B}_m^e$, які можна записати у вигляді суми двох доданків:

$$\bar{B}_m^e = B_m^e + \Delta B_m^e. \quad (4)$$

Перший з них B_m^e відповідає моделі точкових іонів-лігандів і здобутий для нього вираз співпадає з приведеним у літературі. Що стосується другого доданку ΔB_m^e , то він зумовлений поляризованостями лігандів і його зручно зобразити у вигляді:

$$\Delta B_m^e = \Delta B_m^e(1) + \Delta B_m^e(2). \quad (5)$$

Поправки $\Delta B_m^e(1)$ та $\Delta B_m^e(2)$ зв'язані з електричними полями, що створюються на лігандах відповідно позитивним зарядом іону як цілого та електронною підсистемою цього іону. З цієї причини в $\Delta B_m^e(2)$ входять середні за станами рідкісноземельного іону ν , що визначають залежність параметрів КП від квантових чисел рівнів, причому не тільки від орбітального моменту L (Ван Сиклен 1982), але й від повного моменту стану іону J . Експериментальні дані (Волошин та ін. 1982) однозначно вказують на існування такої залежності. Наприклад, в етилсульфаті празеодиму параметри B_0^e , визначені з рівнів $^3P_1$ та $^3P_2$, різняться між собою на 6 см^{-1} , що можна порівняти за значенням з різницею цих параметрів (16 см^{-1}), знайдених з рівнів $^1D_2$ та $^3P_2$. Крім того, залежність поправки ΔB_0^e від ν дозволяє пояснити експериментально досліджуване зрушення центрів ваги компонент мультиплетів під дією високого гідростатичного тиску. Оцінки внесків дипольних поляризованостей показують, що

$$\Delta B_m^e(1)/\Delta B_m^e(2) \approx z_i \langle r_e \rangle / R_\lambda, \quad \Delta B_m^e/B_m^e \approx \alpha / R_\lambda^3, \quad (6)$$

де z_i - заряд рідкісноземельного іону; $\langle r_e \rangle$ - середній радіус $4f$ - оболонки; R_λ - відстань від центру іону до ліганда. Для етилсульфатів рідкісних земель з (6) випливає, що внесок поляризованостей лігандів у параметри слабкого КП приблизно на порядок менше основного внеску, який дає модель точкових іонів, що узгоджується з експериментальними даними.

У другій главі дисертації викладається теорія екситонів з урахуванням заганяння та методика дослідження ефектів внутрішнього поля в дипольному наближенні. У першому розділі розглянуто нормальні електромагнітні хвилі в довільних діелектричних кристалах. Оскільки кристалічні середовища є періодично неоднорідними, то при розповсюдженні в них електромагнітних хвиль можливі процеси з незбереженням хвильового вектора - процеси перекидання. Якщо врахувати цю обставину, то рівняння зв'язку між Фур'є - компонентами індукції та поля має вигляд (Агранович, Гінзбург 1979):

$$D_i(\vec{k} + \vec{b}, \omega) = \sum_{\vec{b}'} \varepsilon_{ie}^{\vec{b}\vec{b}'}(\vec{k}\omega) \mathcal{E}_e(\vec{k} + \vec{b}', \omega), \quad (7)$$

де $\varepsilon_{ie}^{\vec{b}\vec{b}'}(\vec{k}\omega) = \varepsilon_{ie}(\vec{k} + \vec{b}, \vec{k} + \vec{b}', \omega)$ - узагальнений тензор діелектричної проникності; $\vec{b}$ та $\vec{b}'$ - вектори обернених ґрат; $\vec{k}$ - хвильовий вектор електромагнітної хвилі, який лежить у першій зоні Бріллюена; за декартовими індексами, що повторюються, тут і далі мається на увазі підсумовування. З рівнянь Максвелла й співвідношення (7)

впливає нескінченна система лінійних алгебраїчних рівнянь для $\tilde{\epsilon}_e(\vec{k}+\vec{B}', \omega)$. Виключаючи з неї короткохвильові компоненти поля $\tilde{\epsilon}_e(\vec{k}+\vec{B}', \omega)$, $\vec{B}' \neq 0$ і виражаючи довгохвильове поле через її поперечну частину $\tilde{\epsilon}_e^{\perp}(\vec{k}, \omega)$, отримуємо рівняння Френеля макроскопічної електродинаміки, в якому фігурує ефективний поперечний тензор діелектричної проникності кристалу за врахування процесів перекидання [5]:

$$\tilde{\epsilon}_{ie}^{\perp}(\vec{k}, \omega) = \delta_{ie} + 4\pi \tilde{\alpha}_{ie}^{\perp}(\vec{k}, \omega), \quad (8)$$

$$\tilde{\alpha}_{ie}^{\perp}(\vec{k}, \omega) = \alpha_{ie}^{\perp}(\vec{k}, \omega) +$$

$$+ \sum_{\vec{B}, \vec{B}'} \alpha_{is}^{\perp \vec{B}}(\vec{k}, \omega) \left\{ \frac{\hat{I}}{[c^2(\vec{k}+\vec{B})^2 - \omega^2] \hat{I} - 4\pi\omega \tilde{\alpha}^{\perp}(\vec{k}, \omega)} \right\}_{st} \alpha_{te}^{\perp \vec{B}'}(\vec{k}, \omega) \quad (9)$$

де $[\alpha^{\perp}(\vec{k}, \omega)]_{ie}^{\vec{B}\vec{B}'} = \alpha_{ie}^{\perp \vec{B}\vec{B}'}(\vec{k}, \omega)$ - тензор поляризованості кристалу з урахуванням короткохвильових компонентів; $\hat{I}$ - одинична матриця; c - швидкість світла; штрих означає, що підсумовування виконується за всіма $\vec{B}$, $\vec{B}' \neq 0$. Перший доданок в (9) являє собою тензор поляризованості кристалу, що звичайно використовується в кристалооптиці середовищ з просторовою дисперсією. Що стосується другого доданку, то він зумовлений процесами перекидання і його внесок порядку $(ka)^2$, де a - постійна ґрат. Якщо вираз у хвилястих дужках розкласти за ступенями $\tilde{\alpha}^{\perp}(\vec{k}, \omega)$, то кожен член отриманого ряду буде містити функцію Гріна поперечних фотонів $G_{\lambda\lambda'}(\vec{k}+\vec{B}, \omega) = 2\omega \delta_{\lambda\lambda'}(\omega^2 - c^2(\vec{k}+\vec{B})^2)$. Отже, процеси перекидання описують короткохвильову заґаюну взаємодію зарядів середовища, яка є ще одним джерелом просторової дисперсії, яке не враховувалося раніше.

Наступний розділ глави присвячений послідовному виведенню гамільтоніану взаємодії електромагнітного поля з довільною молекулярною системою [6]. Отримано вираз для квадратичних і нелінійних доданків цього гамільтоніану. Показано, що константи, які входять до них, задовольняють певні співвідношення, що витікають з інваріантності системи відносно обертання часу. Їх використання суттєво спрощують розрахунки різних оптичних ефектів у рамках мікротеорії.

У третьому розділі викладена квантова теорія нормальних електромагнітних хвиль у нескінченних молекулярних кристалах. Шляхом діагоналізації квадратичної частини повного гамільтоніану системи кристал + поле випромінювання отриманий гамільтоніан невазаємодіючих поляритонів. На відміну від інших робіт з метою врахування короткохвильової заґаюної взаємодії зарядів до уваги приймалися і

поперечні фотони з довжиною хвилі $\lambda \ll a$. Показано, що отриманий у рівняннях теорії поляритонів тензор співпадає з ефективним тензором діелектричної проникності (8), що підтверджує результати, отримані в першому розділі глави в рамках феноменології. Далі розглянуто питання про коефіцієнти канонічного перетворення екситон - фотонного гамільтоніану. Показано, що останні виражаються через коефіцієнти $t_{jp}(\vec{k}) = u_{jp}(\vec{k}) + v_{jp}(\vec{k})$, які можуть бути записані у вигляді

$$t_{jp}(\vec{k}) = Z_p(\vec{k}) \bar{t}_{jp}(\vec{k}), \quad (10)$$

де $\bar{t}_{jp}(\vec{k})$ - двовимірний властивий вектор рівняння Френеля; $Z_p(\vec{k})$ - множник, що визначається з умови канонічності вказаного перетворення. У випадку просторової дисперсії першого порядку вираз для $Z_p(k)$ має вигляд [7]:

$$Z_p(\vec{k}) = (\bar{v}_p \bar{s})^{1/2} \left\{ 1 - \frac{\omega_p^2}{2k^2 c^2} \sum_{jj'} \bar{t}_{jp}^*(\vec{k}) \left(\frac{\partial \varepsilon_{jj'}}{\partial k} \right) \bar{t}_{jp}(\vec{k}) \right\}^{1/2}, \quad (11)$$

де $\bar{v}_p(\vec{k}) = d\omega_p(\vec{k}) / d\vec{k}$ - групова швидкість поляритонів вітки p ; $\omega_p(\vec{k})$ - їх частота; $\bar{s} = \vec{k} / |\vec{k}|$ - вектор напрямку розповсюдження електромагнітної хвилі. Величини $\bar{t}_{jp}(\vec{k})$ визначають вектор поляризації поляритону $\vec{e}_p(\vec{k}) = \sum_j \vec{e}_j(\vec{k}) \bar{t}_{jp}(\vec{k})$, квадрат модуля якого $\mathcal{Z}_p(\vec{k}) = |\vec{e}_p(\vec{k})|^2$ дозволяє судити про поляризацію поляритонних збуджень: якщо $\mathcal{Z}_p(\vec{k}) = 1$, то поляризація є лінійною, при $\mathcal{Z}_p(\vec{k}) = 0$ - круговою, а при $0 < \mathcal{Z}_p(k) < 1$ - еліптичною. При неврахуванні просторової дисперсії з (10), (11) впливає $t_{jp}(\vec{k}) = (\bar{v}_p \bar{s} / c)^{1/2} \bar{t}_{jp}(\vec{k})$. Аналіз показує, що при співпадаючих показниках заломлення поляризації поляритонів можуть бути довільними. У невиродженому ж випадку при неврахуванні просторової дисперсії власна поляризація поляритонів може бути лише лінійною.

Останній четвертий розділ глави присвячений дослідженню ефектів внутрішнього пол в лінійній електродинаміці молекулярних кристалів [8]. З цієї метою поперечний тензор діелектричної проникності $\varepsilon_{ij}^+(\vec{k}, \omega)$, вирахований у дипольному наближенні, записаний через резольвенту кулоновських екситонів

$$\Lambda_{\alpha\beta}^{pq}(\vec{k}, \omega) = \sum_{\mu} \frac{E_{\mu}(\vec{k}) t_{p\alpha\mu}(\vec{k}) t_{q\beta\mu}^*(\vec{k})}{E_{\mu}(\vec{k}) - \hbar^2 \omega^2} \quad (12)$$

Остання з допомогою тотожностей дайсонівського типу виражена через резольвенту механічних екситонів $\Lambda_{\alpha\beta}^{pq}(\vec{k}, \omega)$, яка зумовлена короткохвильовою частиною кулоновської взаємодії молекул. У результаті виходить співвідношення

$$\varepsilon_{ie}^{(1)}(\vec{k}\omega) = \varepsilon_{ie}(\vec{k}\omega) B_{te}(\vec{k}\omega), \quad (13)$$

в якому $\varepsilon_{ie}(\vec{k}\omega)$ - тензор діелектричної проникності кристалу, врахований на станах механічних екситонів, а $B_{te}(\vec{k}\omega)$ - множник, який зв'язує повне макроскопічне поле в середовищі $\vec{\mathcal{E}}(\vec{k}\omega)$ та її поперечну частину $\vec{\mathcal{E}}^{\perp}(\vec{k}\omega)$. Далі з допомогою згаданих вище тотожностей у $\varepsilon_{ie}(\vec{k}\omega)$ виконаний перехід до станів окремих молекул. Рівність, що при цьому отримується, може бути записана у вигляді:

$$\varepsilon_{ie}(\vec{k}\omega) = \delta_{ie} + 4\pi \sum_{\alpha} a_{it}^{(\alpha)}(\omega) A_{te}^{(\alpha)}(\vec{k}\omega), \quad (14)$$

де $a_{it}^{(\alpha)}(\omega)$ - тензор поляризованості молекули α ; $A_{te}^{(\alpha)}(\vec{k}\omega)$ - множник, що зв'язує діюче на цю молекулу поле $\vec{\mathcal{E}}^{(\alpha)}(\vec{k}\omega)$ з повним макроскопічним полем у середовищі. Аналіз явного виразу для $A_{te}^{(\alpha)}(\vec{k}\omega)$ показує, що цей тензор має нулі на частотах електронних переходів молекул $\omega = E_{p\alpha} / \hbar$ і полюса першого порядку при $\omega = E_m / \hbar$. Переходячи в ньому до станів окремих молекул, отримуємо рівняння

$$A_{ie}^{(\alpha)}(\vec{k}\omega) = \delta_{ie} - \sum_{\beta} Q_{\alpha\beta}^{it}(\vec{k}) a_{tr}^{(\beta)}(\omega) A_{re}^{(\beta)}(\vec{k}\omega), \quad (15)$$

які є вихідними у феноменологічному МДП (Ворн, Хуан Кунь 1958). Використовуючи їх, можна пояснити давидівське розщеплення, сильну поляризацію смуг домішкового поглинання тощо в рамках МДП (Агранович 1974). Розглядаючи коефіцієнти внутрішнього поля $Q_{\alpha\beta}^{ie}(\vec{k})$ як матричні елементи квадратної матриці $\hat{Q}$ вимірності 3σ , де σ - число молекул в елементарній комірни, рішення рівнянь (15) можна записати у вигляді:

$$A_{ie}^{(\alpha)}(\vec{k}\omega) = \sum_{\beta} \{ (\hat{I} + \hat{Q} \hat{a})^{-1} \}_{\alpha\beta}^{ie} \quad (16)$$

де $(\hat{I})_{\alpha\beta}^{ie} = \delta_{ie} \delta_{\alpha\beta}$, $(\hat{a})_{\alpha\beta}^{ie} = a_{\alpha\beta}^{ie}(\omega)$. Знаючи тензори локального поля $A_{ie}^{(\alpha)}(\vec{k}\omega)$, з допомогою формули (14) можна знайти тензор діелектричної проникності кристалу. Зокрема, для кубічних кристалів з примітивними ґратами з (14), (16) витікає відоме співвідношення Лорентц-Лоренца:

$$\frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2} = \frac{4\pi \alpha(\omega)}{3v_0} \quad (17)$$

де v_0 - об'єм елементарної комірки кристалу. На закінчення розглянута можливість застосування МДП до електрооптичного ефекту в молекулярних кристалах. Отримані результати свідчать про правильність розвинутої методики дослідження ефектів внутрішнього поля в рамках теорії екситонів.

Третя глава дисертації, в якій розглянуто ефект обертання пло-

щини поляризації електромагнітних хвиль, складається з двох розділів. Перший з них присвячено мікроскопічній теорії природної оптичної активності молекулярних кристалів [7,9-11]. Виклад починається з дослідження поляритонних збуджень, яке ґрунтується на спільних результатах, отриманих у п.2.3.2. Показано, що в довільному випадку власна поляризація поляритонів є еліптичною, і тільки в кристалах кубічної симетрії або в одноосових кристалах вздовж напрямку оптичної вісі - круговою [7].

Основною величиною, яка визначає гіротропні властивості середовища, є тензор гіротропії $\gamma_{iet}^{\pm}(\vec{s}, \omega) = -i \lim_{\vec{k} \rightarrow 0} \partial \epsilon_{ie}^{\pm} / \partial k_t$. В рамках тих або інших наближень його дослідження проводилося в багатьох роботах, головним недоліком яких було те, що в них похідні від екситонних характеристик кристалу не вираховувалися, а вважалися параметрами теорії. Найбільш послідовно й точно розрахунок тензора гіротропії виконано в [9,10].

Обертання площини поляризації є ефектом просторової дисперсії першого порядку, тому при вирахуванні $\gamma_{iet}^{\pm}(\vec{s}, \omega)$ можна обмежитися тензором діелектричної проникності без урахування процесів перекидання. Записавши його через матричні елементи оператора струму окремих молекул $\vec{j}_{\vec{p};0}^{(\alpha)}(\vec{k})$ та резольвенту кулоновських екситонів (12) вирахуємо відповідні похідні. В результаті тензор гіротропії можна уявити у вигляді суми двох доданків: $\gamma_{iet}^{\pm} = \gamma_{iet}^{\pm M} + \gamma_{iet}^{\pm C}$. Перший з них (молекулярна складова гіротропії) виникає за диференціювання матричних елементів $\vec{j}_{\vec{p};0}^{(\alpha)}(\vec{k})$ і тому містить малий параметр kR , де R - розмір молекули. Що стосується другого доданку (кристалічна складова гіротропії), то він зумовлений просторовою дисперсією кулоновських екситонів і містить параметр ka , де a - постійна ґрат. Вирахування показують [9], що молекулярна складова тензора гіротропії має вигляд:

$$\gamma_{iet}^{\pm M} = \frac{8\pi i \hbar}{v_0} \sum_{\mu} \frac{P_{0;\vec{s}\mu;0}^i D_{\vec{s}\mu;0}^{\pm t} + D_{0;\vec{s}\mu}^i P_{\vec{s}\mu;0}^{\pm e}}{E_{\mu}^2(\vec{s}) - \hbar^2 \omega^2} \quad (18)$$

де $D_{\vec{s}\mu;0}^{\pm t}$ - матричні елементи деякого оператора, який виражається через оператори квадрупольного та магнитодипольного моментів окремих молекул. Що стосується кристалічної складової гіротропії, то вона описується формулою

$$\gamma_{iet}^{\pm C} = \frac{8\pi}{v_0} \sum_{\mu_1, \mu_2} \frac{E_{\mu_1}(\vec{s}) E_{\mu_2}(\vec{s}) P_{0;\vec{s}\mu_1}^i W_{\mu_1, \mu_2}^t(\vec{s}) P_{\mu_2;0}^{\pm e}}{(E_{\mu_1}^2(\vec{s}) - \hbar^2 \omega^2)(E_{\mu_2}^2(\vec{s}) - \hbar^2 \omega^2)}, \quad (19)$$

де

$$W_{\mu_1, \mu_2}^t(\vec{s}) = 2 \sum_{\alpha, \beta} (E_{\alpha} E_{\beta})^{1/2} t_{\mu_1, \mu_2}(\vec{s}) (dV_{\alpha\beta}^{\dagger g}(\vec{k}) / i d\vec{k}_i) \Big|_{\vec{k}=0} t_{\mu_1, \mu_2}^t(\vec{s}), \quad (20)$$

$V_{\alpha\beta}^{\dagger g}(\vec{k})$ - аналітична частина матриці резонансної міжмолекулярної взаємодії молекул. Використовуючи властивості величин $D_{\vec{s}; 0}^{te}$ та $W_{\mu_1, \mu_2}^t(\vec{s})$, можна показати, що тензор гіротропії довільного молекулярного кристалу є дійсним і симетричним за двома першими індексами, що узгоджується з принципом симетрії кінетичних коефіцієнтів і ермітовістю поперечного тензора діелектричної проникності.

Формули (11) та (19) дозволяють пов'язати обертальну властивість кристалів зі структурою екситонних зон. Зокрема, у кристалах з примітивними ґратами або симетричною елементарною коміркою матриця $V_{\alpha\beta}^{\dagger g}$ є парною функцією $\vec{k}$, тому в цьому випадку кристалічна складова гіротропії дорівнює нулю і весь ефект обертання площини поляризації, якщо він має місце, зумовлений молекулярною складовою. З допомогою (18) та (19) проаналізовано вплив змішування молекулярних конфігурацій на гіротропні властивості середовища. Показано, що змішуючою взаємодією молекул можна знехтувати, якщо частота електромагнітного випромінювання достатньо віддалена від області екситонного резонансу.

Далі в першому розділі третьої глави досліджено частотну дисперсію питомого кута обертання $\rho(\vec{s}, \omega)$ [10]. З ермітовості матриці $V_{\alpha\beta}^{\dagger g}(\vec{k})$ випливає, що $W_{\mu_1, \mu_2}^t(\vec{s})$ змінює знак при заміні $\mu_1 \leftrightarrow \mu_2$, тому подвійне підсумовування в (19) проводиться за неспівпадаючими екситонними зонами. Отже, поблизу невідродженого екситонного резонансу μ вираз для $\rho(\vec{s}, \omega)$ має вигляд:

$$\rho(\vec{s}, \omega) = \frac{\omega^2 [K_1^N(\vec{s}, \mu) + K_2^c(\vec{s}, \mu)]}{\Omega_\mu^2(\vec{s}) - \omega^2} + \rho_0 \quad (21)$$

де $K_1^N(\vec{s}, \mu)$ і $K_2^c(\vec{s}, \mu)$ певні константи, зумовлені відповідно молекулярною та кристалічною складовою гіротропії.

У кристалах достатньо високої симетрії, в яких дипольно-активні екситони є дворазово-виродженими, формула для $\rho(\vec{s}, \omega)$ поблизу ізольованого екситонного резонансу може бути записана у вигляді:

$$\rho(\vec{s}, \omega) = \frac{\omega^2 [K_1^N(\vec{s}, \mu) + K_2^c(\vec{s}, \mu)]}{\Omega_\mu^2(\vec{s}) - \omega^2} + \frac{\omega^2 K_3^c(\vec{s}, \mu)}{(\Omega_\mu^2(\vec{s}) - \omega^2)^2} + \rho_0 \quad (22)$$

Наявність першого доданку в (22) повинна приводити до асиметричної залежності питомого кута обертання при переході частоти падаючого випромінювання через область резонансу.

В заключній частині першого розділу розглянуто оптичну активність кристалів, утворених з негіротропних молекул. Гіротропні властивості таких сполук описуються, очевидно, формулою (19). Вва-

жаючи електромагнітну хвилю такою, що розповсюджується вздовж однієї з головних вісей тензора діелектричної проникності, перейдемо в ній від екситонних станів до молекулярних. У результаті отримаємо наступний вираз для кристалічної складової тензора гіротропії [11]:

$$\gamma_{iel}^{ze} = \frac{4\pi}{\epsilon_0} \sum_{\alpha\beta} A_{it}^{(\alpha)\top}(\omega) a_{ie}^{(\alpha)}(\omega) Q_{\alpha\beta}^{e'it} a_{iq}^{(\beta)}(\omega) A_{qe}^{(\beta)}(\omega), \quad (23)$$

де $Q_{\alpha\beta}^{e'it}$ - перша похідна коефіцієнтів внутрішнього поля при $\vec{k} \rightarrow 0$. Узагальнення цієї формули на випадок довільних молекулярних кристалів і докладне її обговорення викладене в наступній главі.

Другий розділ третьої глави присвячено феноменологічному дослідженню лінійних магнітооптичних ефектів у діелектричних кристалах. Прийнято вважати, що якщо електромагнітна хвиля розповсюджується вздовж напрямку магнітного поля $\vec{H}$, то в кубічному непоглинаючому кристалі відбувається магнітне кругове двопроміnezаломлення, тобто обертання площини поляризації (ефект Фарадея). Якщо ж вектори $\vec{k}$ та $\vec{H}$ перпендикулярні, то має місце магнітне лінійне двопроміnezаломлення (ефект Коттона-Мутона). Теоретично ефекти Фарадея та Коттона-Муттона описуються відповідно лінійними та квадратичними доданками в розкладанні тензора діелектричної проникності за ступіннями $\vec{H}$. В роботах [12,13] показано, що в кубічних кристалах сумісний врахування цих доданків приводить до анізотропії вказаних ефектів, тобто їх залежності від орієнтації відносно кристалографічних вісей. При $\vec{H} \parallel \vec{z}$ електромагнітні хвилі в середовищі будуть лінійно поляризованими й величина індукованої магнітним полем оптичної анізотропії визначається різницею показників заломлення Δn , якщо вектор $\vec{z}$ направлений за віссю Z - одною з кристалографічних осей кристалу, то [13]:

$$\Delta n = H^2 \left\{ [(\beta_1 - \beta_2 + \alpha^2/\epsilon_0) \cos^2 \varphi - (\beta_1 - \beta_4 + \alpha^2/\epsilon_0) \sin^2 \varphi]^2 + (\beta_3 + \alpha^2/\epsilon_0)^2 \sin^2 2\varphi \right\}^{1/2} / 2\epsilon_0, \quad (24)$$

де φ - кут між віссю X та вектором $\vec{H}$; $\beta_1, \dots, \beta_4$ - магнітооптичні константи другого порядку. Для кубічних кристалів симетрії T_d, O та O_h $\beta_2 = \beta_4$, тому (24) приймає вигляд:

$$\Delta n = H^2 \left\{ (\beta_1 - \beta_2 + \alpha^2/\epsilon_0)^2 \cos^2 \varphi + (\beta_2 + \alpha^2/\epsilon_0) \sin^2 2\varphi \right\} / 2\epsilon_0. \quad (25)$$

І, нарешті, для ізотропних середовищ, у яких ще й $\beta_2 = \beta_1 - \beta_3$, з (25) впливає:

$$\Delta n = H^2(\beta_3 + \alpha^2/\epsilon_0). \quad (26)$$

В геометрії Фарадея, коли $\vec{H} \parallel \vec{z}$, уявна частина тензора діелектричної проникності відмінна від нуля і антисиметрична по двом першим індексам. Що стосується речовинної частини, то при врахуванні квадратичних магнітооптичних констант вона не зводиться до скаляру. Це означає, що нормальні електромагнітні хвилі в загальному випадку є еліптично поляризованими. Зокрема, якщо вектори $\vec{z}$ та $\vec{H}$ направлені вздовж одної з кристалографічних осей кубічного кристалу, то ступені еліптичності право та лівополяризованих визначаються формулою [12]:

$$\rho_{\pm} = i((\beta_2 - \beta_4)H\alpha^{-1} \pm 1). \quad (27)$$

У кристалах O_h , O_k та T_d $\beta_2 = \beta_4$, тому вздовж напрямків $[1,0,0]$ та $[111]$ еквівалентних у цьому випадку повинно відбуватися магнітне кругове двопромінезаломлення. Крім того, як показують розрахунки [12], у всіх кубічних кристалах електромагнітні хвилі будуть поляризовані по колу, якщо вони розповсюджуються вздовж просторових діагоналей куба.

В ефекті Коттона-Мутона було б цікаво дослідити експериментально залежність різниці показників заломлення від орієнтації магнітного поля відносно кристалографічних осей, а в ефекті Фарадея перевірити наявність слабкої еліптичності нормальних електромагнітних хвиль при довільній орієнтації $\vec{H}$ відносно осей симетрії кристалу.

Четверта глава роботи присвячена узагальненню МШП на випадок врахування просторової дисперсії та довільних мультипольних моментів переходів молекул [14-17]. На відміну від попередніх робіт, в яких аналогічні питання розглядалися лише для окремих випадків, розвинуто загальний підхід, що ґрунтується на переході від екситонних станів кристалу до молекулярних.

Виходним є вираз для ефективного поперечного тензора діелектричної проникності (8), що враховує процеси перекидання. У випадку молекулярних кристалів фігуруючі в ньому узагальнені тензори поляризованості кристалу обчислюються на станах кулоновських екситонів, які визначаються матричними елементами оператора кулоновської взаємодії молекул довільної мультипольності $V_{\alpha\beta}^{pq}(\vec{K})$. Для виділення повздовжнього макрополя суми за векторами прямих ґрат, що містять у $V_{\alpha\beta}^{pq}(\vec{K})$ перетворювалися у відповідні суми за векторами тривимірних обернених ґрат b . Виникаючі при цьому фур'є-компо-

нти густини заряду $\rho_{\alpha;f}^{(\alpha)}(\vec{k}+\vec{b})$ з допомогою рівняння безперервності виражалися через фур'є-компоненти густини току $\vec{j}_{\alpha;f}^{(\alpha)}(\vec{k}+\vec{b}) = (\sum_{\nu} e_{\nu} \vec{p}_{\nu} \exp(-i(\vec{k}+\vec{b})\vec{r}_{\nu})/m_{\nu})_{\alpha;f}$, де e_{ν} , m_{ν} , $\vec{p}_{\nu}$ - відповідно заряд, маса та імпульс ν -частки в молекулі α . Далі з допомогою отриманих співвідношень у формулі для ефективного поперечного тензора діелектричної проникності $\hat{\epsilon}_{ie}^{\pm}(\vec{k}\omega)$ проводився перехід до станів механічних екситонів. Обчислення показують, що також як і в дипольному наближенні, у випадку довільних мультипольних переходів молекул виходить співвідношення (13), в якому фігурує ефективний повний тензор діелектричної проникності $\hat{\epsilon}_{ie}^{\pm}(\vec{k}\omega)$. Повні тензори поляризованості кристалу $\hat{\alpha}_{ie}^{\pm}(\vec{k}\omega)$, які містяться в ньому, обчислюються на станах механічних екситонів, які визначаються короткохвильовою частиною міжмолекулярної взаємодії. Якщо в них перейти до станів окремих молекул, то виходить співвідношення

$$\hat{\alpha}_{ie}^{\pm}(\vec{k}\omega) = \sum_{\alpha} e^{-i\vec{b}\vec{r}_{\alpha}} \sum_{\vec{b}''} a_{it}^{(\alpha)\vec{b}\vec{b}''}(\vec{k}\omega) A_{te}^{(\alpha)\vec{b}''\vec{b}}(\vec{k}\omega), \quad (28)$$

в якому $a_{it}^{(\alpha)\vec{b}\vec{b}''}(\vec{k}\omega)$ - поляризованість молекули α за врахування всіх мультипольних моментів переходу; $A_{te}^{(\alpha)\vec{b}\vec{b}''}(\vec{k}\omega)$ - тензори локального поля, що переводять фур'є-компонент повного поля $\vec{E}(\vec{k}+\vec{b}',\omega)$. Рівняння для цих тензорів мають вигляд, аналогічний (15). Фігуруючі в них узагальнені коефіцієнти діючого поля містять крім позовжної ще й поперечну частину, яка зумовлена короткохвильовою загальною взаємодією зарядів середовища. Таким чином, і в найзагальнішому випадку тензор діелектричної проникності кристалу визначається поляризованостями молекул і деякими геометричними характеристиками середовища.

Далі в першому розділі четвертої глави розглянуто напівкласичне виведення загальних співвідношень МДП [16]. Хай в ідеальному кристалі розповсюджується електромагнітна хвиля $\vec{E}_{en}(\vec{r}t) = \vec{E}_{en}^{(0)}(\vec{k}\omega) \exp i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)$, що створюється зовнішніми джерелами. Під дією цієї хвилі в кристалі виникають індуковані струми, що генерують нові електромагнітні хвилі з хвильовими векторами $\vec{q}$, які в силу періодичності середовища будуть відрізнятися від хвильового вектора початкового електромагнітного поля на цілочисловий вектор обернених ґрат $\vec{b}$. Нові електромагнітні хвилі знову міняють струми, що в свою чергу приводить до зміни полів. У результаті виникає самоузгоджений процес розповсюдження електромагнітних хвиль, для опису якого використовуються класичні рівняння Максвелла. Розв'язуючи їх фур'є перетворенням за координатами й часом, знаходимо ви-

раз для амплітуди повного електричного поля:

$$\mathcal{E}_i(\vec{q}\omega) = E_{\text{ext}}^{(0)i}(\vec{k}\omega) \delta_{\vec{k}\vec{q}} + \frac{4\pi}{i\omega} \left[\frac{q_i q_e}{q^2} + \frac{\omega^2 \delta_{ie}^{(1)}(\vec{q})}{\omega^2 - c^2 q^2} \right] \sum_{\alpha\beta} J_e^{(\alpha\beta)}(\vec{q}\omega), \quad (29)$$

з якого видно, що $\mathcal{E}_i(\vec{q}\omega)$ визначається індукованими струмами всіх молекул кристалу $J_e^{(\alpha\beta)}(\vec{q}\omega)$. Якщо в (29) виключити внесок певної молекули α , то формула, яка вийде, буде описувати електричне поле $\mathcal{E}_i^{(\alpha)}(\vec{q}\omega)$, під дією якого в молекулі виникають струми

$$J_i^{(\alpha)}(\vec{q}\omega) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}'} e^{-i(\vec{q}-\vec{q}')(\vec{r}_\alpha + \vec{r}_\alpha')} \sigma_{ie}^{(\alpha)}(\vec{q}, \vec{q}'; \omega) \mathcal{E}_e^{(\alpha)}(\vec{q}\omega), \quad (30)$$

де V - об'єм кристалу; $\sigma_{ie}^{(\alpha)}(\vec{q}, \vec{q}'; \omega)$ - тензор електропровідності молекули α . Підставимо (30) в (29) і з рівенства, яке виходить, знайдемо рівняння для тензорів локального поля. Якщо виразити $\sigma_{ie}^{(\alpha)}$ через тензори поляризовності молекул $a_{ie}^{(\alpha)}$ і врахувати періодичність кристалічних ґрат, то вказане рівняння точно співпадає з відповідним рівнянням, яке виникає в теорії екситонів. Таким чином, запропонований у [16] засіб дослідження ефектів внутрішнього поля, має простоту й наочність, не вимагає використання перетворення Евальда й приводить до вірних відповідей.

В роботах [14-16] електромагнітне поле вважалося класичним. У [17] запропоновано виведення рівнянь діючого поля, в якому електромагнітне поле наравне з речовиною розглядалося в якості динамічної підсистеми. При цьому використовувався метод матриці густини, який дозволяє врахувати статистичні властивості речовини й поля випромінювання. Отримано самоузгоджені інтегро-диференціальні рівняння для середніх значень фур'є-компонент діючого поля і струмів окремих молекул. Показано, що якщо знехтувати кореляцію в розташуванні й орієнтації сусідніх молекул, то у випадку кристалічних середовищ ці рівняння зводяться до співвідношень, які раніше були отримані в [14-16].

Наступний, другий розділ глави присвячено дослідженню ефектів просторової дисперсії в рамках МДП. В якості приклада розглянуто природну оптичну активність довільного молекулярного кристалу. Отримано вираз для тензора гіротропії, який має вигляд [15,16]:

$$\gamma_{iet}(\omega) = 4\pi \sum_{\alpha\beta} A_{ii'}^{(\alpha)17}(\omega) \{ -\delta_{\alpha\beta} \gamma_{ie't}^{(\alpha)}(\omega) + a_{i'q'}^{(\alpha)}(\omega) Q_{\alpha\beta}^{q'p'e} a_{p'e'e'}^{(\beta)}(\omega) \} A_{e'e}^{(\beta)}(\omega) / \epsilon_0, \quad (31)$$

де $Q_{\alpha\beta}^{q'p'e}$ - похідні коефіцієнтів діючого поля; $\gamma_{iet}^{(\alpha)}(\omega)$ - тензор оптичної активності молекули α . Перший доданок у (31) зумовлений оптичною активністю молекул, з яких утворений кристал. Отже, він явл-

яє собою молекулярну складову тензора гіротропії. Другий же доданок залежить від розташування молекул в елементарній комірці, тому він описує кристалічну складову. Якщо молекули, які утворюють кристал, не гіротропні, то (31) переходить у формулу (23). Коефіцієнти $Q_{\alpha\beta}^{qr}$, що входять до неї, антисиметричні по індексах α, β , тому оптична активність таких сполук зумовлена асиметричним розташуванням молекул в елементарній комірці. Припустимо тепер, що елементарна комірка кристалу симетрична. Тоді другий доданок у хвильстих дужках (31) обертається на нуль і з цієї формули випливає, що в даному випадку тензор гіротропії кристалу адитивно складається з відповідних тензорів окремих молекул, підправлених множниками $A_{i\ell}^{(\alpha)}(\omega)$, які враховують відмінність макроскопічних і діючих полів. Особливо простий вигляд приймає (31) у випадку кубічних кристалів з примітивними ґратами

$$\gamma_{iet}(\omega) = -4\pi ((\epsilon(\omega) + 2)/9) \gamma_{iet}^{(\alpha)}(\omega)/\epsilon_0. \quad (32)$$

Цю рівність, певно, легко перевірити експериментально. Що стосується загального випадку, то для обчислення компонент тензора гіротропії, згідно (31), необхідно знати тензори поляризованості та гіротропії окремих молекул, а також коефіцієнти діючого поля та їх похідні за хвильовим вектором $\vec{k}$. У цьому розумінні ця формула є аналогом рівності (14) і впливаючих з неї класичних співвідношень Лорентц-Лоренца. Таким чином, у МДП кінцеві формули виражаються не через екситонні хвильові функції кристалу, а відразу через оптичні характеристики окремих молекул, які можуть бути визначені з незалежних експериментів, а також через величини, залежні від геометричної структури середовища. В цьому полягає, безсумнівно, перевага МДП порівняно з теорією екситонів.

У п'ятій та шостій главах дисертації розглянуто непружне розсіяння світла на коливаннях кристалічних ґрат. З квантової точки зору це явище зумовлене взаємодією квантів електромагнітного поля - поляритонів - з фононною підсистемою кристалу й у випадку однофононного розсіяння описується гамільтоніаном взаємодії [18, 21-24]:

$$W_{pk}^m = \frac{2\pi\hbar}{\epsilon_0 c^2 N^{1/2}} \sum_{\vec{k}_p, \vec{k}_i, \vec{q}} \left\{ (\vec{e}(\vec{k}) (\vec{e}_{p,i}, \vec{s}_i) / (k k_i)) \right\}^{1/2} \Delta(\vec{k} - \vec{k}_i \pm \vec{q}) \left\{ \sum_{i\ell} e_p^i(\vec{k}) a_{i\ell}^{\lambda}(\omega, \omega_i) e_{p,i}^{\ell}(\vec{k}_i) \xi_{p,i}^+(\vec{k}_i) \xi_j^-(\vec{k}) (\delta_{\vec{q}, \vec{k}_i}^+ + \delta_{\vec{q}, \vec{k}}^-) \right\} \quad (33)$$

де $\Delta(\vec{k} - \vec{k}_i \pm \vec{q})$ - дельта-символ Кронкера, який відбиває закон збереження хвильових векторів квазічастинок, що беруть участь у розсіян-

ні; $\hat{b}_{\vec{q}\lambda}^+, \hat{b}_{\vec{q}\lambda}$ - оператори народження та знищення фононів вітки λ з хвильовим вектором $\vec{q}$; $\xi_{\vec{p}}^+(\vec{k}), \xi_{\vec{p}}(\vec{k})$ - аналогічні оператори для поляритонних збуджень; α_{ie}^{λ} - тензор розсіяння на цих коливаннях. Використовуючи (33) неважко отримати вираз для інтенсивності або перерізу розсіяння. Відзначимо, що поляритонна картина непружного розсіяння світла має універсальний характер, тому вираз для $W_{pe}^{\frac{M}{\rho}}$ (33) однаковий для всіх типів коливань, наявних у кристалі; специфічні особливості ефекту містяться в тензорі розсіяння α_{ie}^{λ} . У першому розділі п'ятої глави показано, що у випадку мандельштам-бріллуєнівського розсіяння (МБР), тобто розсіяння на акустичних фононах α_{ie}^{λ} складається з трьох доданків [18]: $\alpha_{ie}^{\lambda}, \alpha_{2ie}^{\lambda}$ та α_{3ie}^{λ} . Перший з них зумовлений міжмолекулярною взаємодією, а другий і третій - відповідно лінійним і квадратичним доданками в гамільтоніані взаємодії випромінювання з речовиною. Якщо знехтувати просторову дисперсію й обмежитися дипольним наближенням, то

$$\alpha_{ie}^{\lambda} = \pm i q \omega^2 v_0 (\hbar/2 M \Omega_{\vec{q}\lambda})^{1/2} B_{il'}^T(\vec{s}) (\tilde{\alpha}_{ie}^{\lambda} + \tilde{\alpha}_{2ie}^{\lambda} + \tilde{\alpha}_{3ie}^{\lambda}) B_{el'}(\vec{s}) / 4\pi, \quad (34)$$

де $B_{el'}(\vec{s}, \omega)$ - множник, що враховує анізотропію середовища; M - маса елементарної комірки; $\Omega_{\vec{q}\lambda}$ - частота фонона $\vec{q}\lambda$. Тензори $\tilde{\alpha}_{ie}^{\lambda}$, $\tilde{\alpha}_{2ie}^{\lambda}$ та $\tilde{\alpha}_{3ie}^{\lambda}$ обчислюються на станах механічних екситонів і у випадку кристалів з одною молекулою в елементарній комірці можуть бути записані через тензор поляризовності кристалу χ_{ie} :

$$\tilde{\alpha}_{ie}^{\lambda} = 16 \chi_{ie}^2 \chi_{ir} Q^{rmtp} \chi_{re} e_{\vec{q}\lambda}^+ \gamma^p, \quad (35)$$

$$\tilde{\alpha}_{2ie}^{\lambda} + \tilde{\alpha}_{3ie}^{\lambda} = -4\pi \chi_{ie} (\vec{\gamma} \vec{e}_{\vec{q}\lambda}), \quad (36)$$

де $\vec{\gamma} = \vec{q} / |\vec{q}|$; $\vec{e}_{\vec{q}\lambda}$ - вектор поляризації фонона; Q^{rmtp} - тензор четвертого рангу, залежний від просторової структури кристалу. З цих формул випливає, що розсіяння на чисто поперечних акустичних фононах зумовлене тензором розсіяння $\tilde{\alpha}_{ie}^{\lambda}$, а в розсіянні на поздовжніх фононах роблять внесок як $\tilde{\alpha}_{ie}^{\lambda}$, так і $\tilde{\alpha}_{2ie}^{\lambda} + \tilde{\alpha}_{3ie}^{\lambda}$. У спектрах МБР ця обставина повинна проявлятися в різній частотній залежності інтенсивностей розсіяння на поздовжніх і поперечних акустичних фононах. Відзначимо також, що в області слабкої частотної дисперсії, коли залежність χ_{ie} від ω можна знехтувати, інтенсивність розсіяння змінюється за релеевським законом, тобто пропорційно ω_i^4 .

Далі в першому розділі глави розглянуто фотопружний ефект у молекулярних кристалах [19]. Припускаючи, що деформації відомі,

зміна тензора діелектричної проникності шукається у вигляді:

$$\Delta \varepsilon_{ie}^{\perp} = -4\pi \varepsilon_{ie}^{\perp} S_p \hat{\sigma} + 4\pi \Delta \varepsilon_{ie}^{\perp}, \quad (37)$$

де $\hat{\sigma}$ - тензор деформації; $\varepsilon_{ie}^{\perp}$ - поперечний тензор діелектричної проникності кристалу без деформації. Перший доданок у цій формулі зумовлений зміною об'єму елементарної комірки, а другий - зміною станів кулоновських екситонів. Для обчислення $\Delta \varepsilon_{ie}^{\perp}$ гамільтоніан деформованого кристалу розкладений за ступенями тензора деформації $\hat{\sigma}_{tr}$ з точністю до лінійних членів, а потім на його станах обчислено поперечний тензор діелектричної проникності $\bar{\varepsilon}_{ie}^{\perp}$. Якщо виконати в ньому перехід від станів кулоновських екситонів деформованого кристалу до відповідних станів кристалу без деформації, то поправка до $\varepsilon_{ie}^{\perp}$ у матричній формі запису має вигляд:

$$\Delta \varepsilon_{ie}^{\perp} = -4\pi \varepsilon_{ie}^{\perp} S_p \hat{\sigma} + 16\pi^2 \hat{x}^{\perp} \hat{M} (1 - 4\pi \hat{x}^{\perp} \hat{M})^{-1} \hat{x}^{\perp}, \quad (38)$$

де $\hat{M}$ - певна матриця, матричні елементи якої у випадку кристалів з одною молекулою в елементарній комірці визначаються співвідношенням: $(\hat{M})_{ie} = Q^{iet} \hat{\sigma}_{tr}$. Оцінки показують, що в смужі прозорості $4\pi \hat{x}^{\perp} \hat{M} \approx 0.16 \ll 1$, тому $\Delta \varepsilon_{ie}^{\perp}$ лінійне за деформаціями. З наближенням частоти до області резонансу вираз у круглих дужках другого доданку (38) росте й залежність $\Delta \varepsilon_{ie}^{\perp}$ від $\hat{\sigma}_{tr}$ стає нелінійною. З допомогою (38) отримано формулу для різниці показників заломлення, індукована зовнішнім одновісним тиском. Розглянуто можливість її експериментальної перевірки.

В заключній частині першого розділу зроблено порівняння поляритонної теорії МБР з феноменологічною теорією розсіяння світла на звукові (Мотулевич 1950). Показано, що в кубічних кристалах ці теорії співпадають. Що стосується анізотропних середовищ, то тензор МБР, отриманий в рамках мікротеорії, відрізняється від тензора розсіяння феноменологічної теорії на величину

$$\Psi_{ie}^{\lambda} = 16\pi^2 \varepsilon_{ie} Q^{rs[tr]} \varepsilon_{se} (e_{\vec{q}\lambda}^t \gamma^p - e_{\vec{q}\lambda}^p \gamma^t), \quad (39)$$

де $Q^{rs[tr]}$ - вищезгаданий тензор Q^{rstp} , антисиметризований за двома останніми індексами. Аналогічні доданки виникають й у феноменологічній теорії МБР в анізотропних кристалах, якщо врахувати повороти малих елементів об'єму середовища при проходженні звукової хвилі (Nelson, Lax 1970). Однак ці доданки, на відміну від (39), пропорційні тензору поляризованості кристалу. Ця обставина дозволить, очевидно, експериментально перевірити правильність або

мікроскопічної або феноменологічної теорії в частотній залежності інтенсивності розсіяння.

У другому розділі п'ятої глави розглянуто лінійні оптичні ефекти в просторово модульованих структурах [20,21], які виникають у деяких молекулярних кристалах у результаті структурних фазових переходів (Gaillean, Moussa, Mons 1979). Такого роду структури можна уявити як суперпозицію ідеального кристалу та замороженої хвилі зміщень $\vec{u}_n = \vec{u}_0 \sin \vec{q}\vec{r}_n$, де $\vec{u}_0$ - амплітуда зміщень, $\vec{q}$ - $1x$ хвильовий вектор. Тому в спектрах поглинання цих кристалів повинні спостерігатися нові лінії, які зумовлені порушенням закону збереження хвильових векторів і поглинанням випромінювання на частотах $E(\vec{k}+\vec{q}) / \hbar$, $E(\vec{k}+2\vec{q}) / \hbar$ тощо. Якщо період модуляції порядку 10-100 постійних ґрат, то модульовану структуру зручно розглядати як ідеальний кристал зі збільшеною в $Q = 2\pi / qa$ разів елементарною коміркою. У цьому випадку з вихідного екситонного рівня виникають Q нових екситонних зон, перехід у які з основного стану кристалу можна інтерпретувати як появу нових ліній. Обчислення показують [20], що найближча нова лінія знаходиться на відстані від основної частоти поглинання на величину порядку $\Delta\omega \approx V_\mu / Q$, де V_μ - характерне значення ширини екситонної зони ідеального кристалу. Для достатньо широких зон $V_\mu \approx 10^3 \text{ см}^{-1}$ і $Q = 100$ $\Delta\omega \approx 10 \text{ см}^{-1}$, що цілком може бути виявлено експериментально. Що стосується відношення інтенсивностей, то воно визначається параметром $(u_0/a)^2$ і для характерних значень амплітуди зміщень не перевищує одного відсотка.

У просторово модульованих структурах, період модуляції яких порівнянний з довжиною хвилі випромінювання, розщеплення ліній повинно бути малим і воно повинно проявлятися лише в розширенні ліній екситонного поглинання. Більш цікавим у цій ситуації є ефект пружного розсіяння світла на неоднорідностях середовища, створюваних хвильовою модуляцією. Якщо останні розглядати як "заморожену" акустичну хвилю, то для теоретичного опису пружного розсіяння світла можна скористатися формулами (33) - (36), в яких слід покласти $\omega = \omega_s$. З цих формул випливає [21], що інтенсивність розсіяння J_s , по-перше, пропорційна $(\vec{u}_0 \cdot \vec{q})^2$, по-друге, підкоряється релеевському закону, тобто $J_s \sim \omega_s^4$ і, по-третє, відмінна від нуля як поздовжньої, так і за поперечної модуляції кристалу. Отримані в [21] результати дозволяють встановити просторову структуру модульованого кристалу з допомогою простих оптичних

вимірів, без використання рентгеноструктурного аналізу.

У шостій главі роботи, яка складається з трьох розділів, викладено теорію КР світла в молекулярних кристалах. У першому розділі дано критичний огляд існуючих теорій КР у довільних кристалах-діелектриках і коротко розглянуто особливості динаміки ґрат молекулярних кристалів. Другий розділ глави присвячено розсіянню світла на міжмолекулярних оптичних коливаннях [22-24].

Маючи передумовою те, що взаємодія між орієнтаційними та трансляційними фононами відсутня, обчислені тензори КР світла на цих елементарних збудженнях. Показано, що інтенсивність розсіяння на трансляційних оптичних коливаннях визначається тензором $a_{1ie}^{\lambda}(\text{тр})$, що зумовлений резонансною міжмолекулярною взаємодією. Що стосується розсіяння на орієнтаційних коливаннях, то основний внесок у нього дають тензори $a_{1ie}^{\lambda}(\text{ор})$ та $a_{2ie}^{\lambda}(\text{ор})$, які виникають з оператора міжмолекулярної взаємодії та лінійних за електромагнітним полем доданків гамільтоніана взаємодії випромінювання з речовиною. З явного виразу для цих тензорів випливає, що поблизу екситонного рівня їх відношення визначається формулою:

$$a_{1ie}^{\lambda}(\text{ор}) / a_{2ie}^{\lambda}(\text{ор}) \approx \hbar^2 \omega^2 V_{\mu} / E_{\mu} (E_{\mu}^2 - \hbar^2 \omega^2), \quad (40)$$

де V_{μ} - ширина екситонної зони. Порівняння ж тензорів $a_{1ie}^{\lambda}(\text{тр})$ та $a_{1ie}^{\lambda}(\text{ор})$ виявляє, що у всій спектральній області вони є величинами одного порядку мализни. Зі сказаного випливає, що в області поглинання інтенсивність КР світла на трансляційних та орієнтаційних коливаннях порівнянні, а в смузі прозорості інтенсивність КР на орієнтаційних фононах повинна бути більшою, ніж на трансляційних [22]. Цей висновок був експериментально підтверджений у кристалі метаклорнітробензолу за частотною залежністю інтенсивності КР (Шабанов, Шестаков 1979).

Далі досліджено правила відбору в КР світла на зовнішніх коливаннях молекулярних кристалів, що мають точкову групу симетрії G. Встановлено, що якщо виключити ефекти двопромінезаломлення, то форма тензора розсіяння виявляється такою ж, як і в КР на ізольованих молекулах симетрії G. Відзначено, що змішуюча взаємодія повинна приводити до вирівнювання інтенсивностей розсіяння на трансляційних й орієнтаційних фононах.

Проведено порівняння поляритонної теорії КР з феноменологічною теорією Руссе-Кастлера, що ігнорує ефекти внутрішнього поля. З цією метою в тензорі розсіяння на орієнтаційних коливаннях про-

ведений перехід до станів окремих молекул. Вираз для $a_{ie}^{\lambda}(\text{op})$, що виходить, може бути записаний у вигляді [23,24]:

$$a_{ie}^{\lambda}(\text{op}) = -\omega_i^2 \left\{ \frac{n_{\lambda}}{n_{\lambda+1}} \right\}^{1/2} \sum_{\alpha} A_{ie}^{(\alpha)\tau}(\omega_i) (\partial a_{ie}^{(\alpha)} / \partial Q_{\lambda}) A_{ie}^{(\alpha)}(\omega_i), \quad (41)$$

де n_{λ} - числа заповнення фононів вітки λ ; нижнє число береться для стоксової компоненти розсіяння, а верхнє для антистоксової; Q_{λ} - нормальна координата обертальних коливань; $a_{ie}^{(\alpha)}$ - тензор поляризованості молекули, що знаходиться в α -ому місці елементарної комірки кристалу. З порівняння формул для інтенсивностей і тензорів розсіяння, отриманих у рамках мікротеорії та теорії Руссе-Кастлера, впливає, що в останній не враховується оптична анізотропія кристалу й відмінність між діючими та макроскопічними полями. Ця обставина може привести до помилок, досягаючих кількох десятків відсотків.

У заключному третьому розділі глави розглянуто КР світла на внутрішньомолекулярних коливаннях [25, 26]. Показано, що в загальному випадку тензор розсіяння на коливальних екситонах $\vec{q}\nu$ є сумою тензорів $a_{ie}^{\vec{q}\nu}$ та $a_{nie}^{\vec{q}\nu}$, які обумовлені відповідно взаємодією поля поперечних фотонів й ангармонізмом у підсистемі кулоновських екситонів. Отримано їх явні вирази, причому обчислення екситонних станів у електронній області спектра виконувалися без використання наближення Гайтлера-Лондона. Обчислення показують, що якщо розсіяння відбувається на дипольно-активних коливаннях $q\nu$, то $a_{nie}^{\vec{q}\nu}$ складається з двох доданків: $c_{ie}^{\vec{q}\nu}$ та $d_{ie}^{\vec{q}\nu}$. При неврахуванні просторової дисперсії перший з них $c_{ie}^{\vec{q}\nu}$, як і тензор $a_{ie}^{\vec{q}\nu}$, містить матричні елементи оператора дипольного моменту для переходів зі збудженого екситонного стану $|\vec{s}\mu\rangle$ у коливальний $|\vec{q}\nu\rangle$. Тому тензор $\tilde{a}_{ie}^{\vec{q}\nu} = a_{ie}^{\vec{q}\nu} + c_{ie}^{\vec{q}\nu}$ описує розсіяння на бездипольних коливальних збудженнях і в довгохвильовій границі після виключення ефектів двопромінезаломлення підкоряється звичайним правилам відбору. Що стосується доданку $d_{ie}^{\vec{q}\nu}$, то він є згортокою електрооптичного тензора $\mathcal{P}_{ie}^t$ та вектора макроскопічного електричного поля $\vec{\mathcal{E}}(\vec{q}\nu)$, що створюється полярними коливаннями [25]. Отже, тензор $d_{ie}^{\vec{q}\nu}$ робить внесок лише в розсіяння на дипольно-активних фононах. Відзначимо, що в поляритонній теорії КР світла електрооптичний механізм розсіяння виникає автоматично, без залучення будь-яких додаткових міркувань. Вираз для $\vec{\mathcal{E}}(\vec{q}\nu)$ містить неаналітичні доданки хвильового вектора коливань $\vec{q}$, тому в розсіянні на полярних фононах має місце порушення правил відбору. В кубічних кристалах воно виявля-

ється в асиметрії індикатриси розсіяння, у частковому розщепленні триразово-вироджених коливань тощо (Пуле 1955). В анізотропних же кристалах, як показує аналіз, воно приводить до появи додаткових компонент у тензорі розсіяння, які можуть бути виділені експериментально шляхом поляризаційних вимірів.

Далі в третьому розділі глави досліджено ефекти внутрішнього поля в КР світла на внутрішньомолекулярних коливаннях. З цією метою у формулі для повного тензора КР $\tilde{a}_{ie}^{(v)}$ спочатку зроблено перехід від станів кулоновських екситонів до станів механічних екситонних збуджень. При цьому аналогічно до (34) у ньому виникають множники $B_{ii'}(\vec{S})$, що враховують анізотропні властивості середовища для падаючої та розсіяної електромагнітних хвиль. Якщо тепер у тензорі світла $\tilde{a}_{ie}^{(v)}$, записаному через механічні екситони, перейти до станів окремих молекул, то цей тензор приймає вигляд [26]:

$$\tilde{a}_{ie}^{(v)} = \sum A_{ii'}^{(\alpha)T}(\omega_i) \left\{ - \sum_{\alpha} u_{\alpha \rightarrow v}^*(\vec{q}) a_{ie'}^{(\alpha)v} + \tilde{\mathcal{F}}_{ie'}^{(\alpha)t} \tilde{\mathcal{E}}_{\vec{q}v}^{(\alpha)t} \right\} A_{e'e}^{(\alpha)}(\omega), \quad (42)$$

де $\tilde{\mathcal{F}}_{ie}^{(\alpha)t}$ - електрооптичні постійні молекули; $\tilde{\mathcal{E}}_{\vec{q}v}^{(\alpha)}$ - електричне поле, створюване коливаннями $\vec{q}v$ на цій молекулі; $u_{\alpha \rightarrow v}(\vec{q})$ - коефіцієнти переходу від коливання v молекули α до нормальних коливань кристалу $\vec{q}v$; $a_{ie}^{(\alpha)v}$ - тензор КР світла окремої молекули. Як впливає з формули (42), множники діючого поля в тензорі КР виникають як для падаючої, так і розсіяної електромагнітних хвиль. У випадку повносиметричних коливань у кубічних кристалах з однією молекулою в елементарній комірці $u_{\alpha \rightarrow v}(\vec{q}) = 1$, $\tilde{\mathcal{E}}_{\vec{q}v}^{(\alpha)} = 0$, $A_{ii'}^{(\alpha)}(\omega) = (\mathcal{E}(\omega) + 2)/3$, тому (42) переходить у співвідношення

$$\tilde{a}_{ie}^{(v)} = \frac{\mathcal{E}(\omega_i) + 2}{3} a_{ie}^{(v)} \frac{\mathcal{E}(\omega) + 2}{3}, \quad (43)$$

яке часто використовується в літературі (Nestor, Lippincott 1975). Підкреслимо, що саме вказаним вище окремим випадком обмежена придатність формули (43).

Тензор КР $a_{ie}^{(\alpha)v}$ та електрооптичні постійні $\tilde{\mathcal{F}}_{ie}^{(\alpha)t}$ мають полюси на частотах електронних переходів молекул $E_{\beta\alpha}/\hbar$. Однак особливостей в околі $E_{\beta\alpha}/\hbar$ спостерігатися не буде, оскільки множники $A_{ie}^{(\alpha)}(\omega)$ мають нулі на цих частотах. Так як останні мають ще й полюси на частотах механічних екситонів, то й повний тензор КР світла (42) буде мати полюси на цих частотах.

Експериментальну перевірку формули (42) зручно почати з бездипольних коливань, для яких $\tilde{\mathcal{E}}_{\vec{q}v}^{(\alpha)} = 0$. У цьому випадку $\tilde{a}_{ie}^{(v)}$ являє собою лінійну комбінацію тензорів окремих молекул, помножених на

множники діючого поля. Обчисливши $A_{it}^{(\infty)}$, $u_{\pm\alpha\nu}$ і маючи в своєму розпорядженні значення $a_{ie}^{(\infty)}$ з незалежних вимірів, можна знайти компоненти тензора КР світла в кристалі, а потім й інтенсивність розсіяння, яку слід порівняти з тою, що знаходиться під експериментальним спостереженням. У випадку дипольно-активних коливань на додаток до вищезгаданої інформації необхідно мати значення електрооптичних постійних молекул і сили осциляторів дипольних переходів. Найбільш ефективно перевірка загальної формули (42) може бути здійснена у високосиметричних кристалах, в яких симетрія місцевої групи співпадає з симетрією молекул у вільному стані й різниця між тензорами розсіяння молекул у кристалі й газі настільки мала, що її можна знехтувати. Вказаним умовам, як видно, задовільняють кристали гексаметилентетраміну й адамантану, які мають примітивні ґрати й належать до кристалічного класу Т.

Заклучна сьома глава роботи присвячена дослідженню оптичних властивостей молекулярних плівок і органічних надґрат. У першому розділі викладено теорію екситонів у нескінченній плоскопаралельній платівці, утвореній з N_3 однакових молекулярних моношарів [27 28]. В якості останніх розглянуто плоскі правильні ґрати, що знаходяться на однакових відстанях одні від одних й орієнтовані перпендикулярно осі Z. Показано, що гамільтоніан внутрішньомолекулярних збуджень платівки може бути представлений у вигляді суми гамільтоніану ідеального кристалу H_0^H , на який накладено циклічні граничні умови, й оператора поверхневих збурень $W_{\text{поф}}^H$. Через порушення трансляційної симетрії вздовж Z цей оператор недиагональний за проекцією k_z хвильового вектора на цю вісь. Фігуруюча в ньому константа $W(\vec{k}_\perp; k_z; \mu; k'_z; \mu')$ зумовлена кінцевістю платівки й у відповідності до характеру залежності від поперечної частини хвильового вектора $\vec{k}_\perp$ може бути записана у вигляді суми двох доданків W_g и W_δ . Перший з них пов'язаний з далекодіючою частиною міжмолекулярної взаємодії, а другий - з короткодіючою, а також зі зміною енергій молекул і їх резонансних взаємодій поблизу меж платівки. Оцінки показують [27], що

$$W_g \approx \frac{\pi}{v_0} \rho^2 \frac{1 - \exp(-k_\perp L)}{k_\perp L} (k_\perp / k)^2, \quad W_\delta \approx \frac{\pi}{v_0} \rho^2 \frac{1}{N_3} \quad (44)$$

де ρ - характерне значення дипольного моменту екситонів; L - товщина платівки; v_0 - об'єм елементарної комірки.

Для знаходження екситонних станів гамільтоніан внутрішньомолекулярних збуджень платівки $H_0^H + W_{\text{поф}}^H$ приведений до діагонального

вигляду. Рівняння для визначення енергій екситонів, яке при цьому виходить, є інтегральним за k_z . З його аналізу випливає, що наявність меж кристалу приводить до слабкої за параметром $1/N_z$ деформації об'ємних збуджень і появи поверхневих станів, локалізованих поблизу меж. У загальному вигляді рішення вказаного рівняння і знаходження цих станів неможливе, тому в [28] розглянуто граничні випадки.

А) Припустимо, що поперечна частина хвильового вектора $\vec{k}_\perp$ задовольняє нерівностям $1/L \ll k_\perp \ll 1/a$. Тоді в константі взаємодії, згідно (44), домінуючим є доданок W_g . У цьому випадку рівняння для визначення екситонних станів зводиться до інтегрального рівняння з виродженим ядром, яке припускає вирішення в явному вигляді. У випадку ізолюваного рівня дипольно-активних екситонів у кристалах кубічної симетрії воно має вигляд

$$E_- = E_m + 2\pi P_{0;m}^2 (1 - \exp(-k_\perp L)) / \varepsilon_0, \quad (45)$$

$$E_+ = E_m + 2\pi P_{0;m}^2 (1 + \exp(-k_\perp L)) / \varepsilon_0. \quad (46)$$

З цих формул випливає, що при фіксованому $k_\perp$ і $L \rightarrow \infty$, тобто у напівнескінченному кристалі, енергії поверхневих станів знаходяться посеред області повздовжно-поперечного розщеплення. При зменшенні товщини платівки або $k_\perp \rightarrow 0$ енергії поверхневих екситонів переходять в енергії повздовжених або поперечних екситонів. У загальному випадку довжина локалізації цих збуджень за порядком величини дорівнює $1/k_\perp$.

Б) Хай тепер поперечні складові хвильового вектора такі, що $k_\perp \leq 1/L$. Тоді згідно оцінки (44) переважаючий внесок у константу взаємодії дає доданок W_g . Рівняння для визначення екситонних станів у даному випадку зводиться до системи лінійних алгебраїчних рівнянь, що ідентична рівнянням теорії домішкових екситонів. Умова обернення на нуль її головного визначника приводить до дисперсного рівняння для знаходження поверхневих збуджень. Якщо обмежитися розглядом одного невиродженого молекулярного рівня f і знехтувати зміну резонансної взаємодії граничних молекул, то в наближенні найближчих сусідів воно має вигляд [28]:

$$\exp(-i\varphi N_z) = \pm (\Delta_f \exp(-i\varphi) + V) / (V \exp(-i\varphi) + \Delta_f), \quad (47)$$

де V - величина резонансної взаємодії сусідніх молекул; Δ_f - зсув енергії граничної молекули; $\varphi = \arccos(E - E_f / 2V)$. Аналіз показує,

що в платівці кінцевої товщини є два невироджених стани, зумовлені наявністю двох меж. При збільшенні товщини платівки їх енергії зближуються і при $L \rightarrow \infty$ вони переходять в енергію виродженого поверхневого екситона в напівнескінченному кристалі (Сугаков 1963). У випадку, що розглядається, поверхневі збудження локалізовані поблизу меж платівки на відстанях порядку кількох постійних ґрат.

У наступному розділі глави розглянуто особливості спектрів поглинання та КР світла у надтонких молекулярних плівках, занурених у діелектричне середовище [29]. Засіб дослідження, що використовується, ґрунтується на МПП, який для обмежених середовищ розвинутий у [30]. Для простоти припускається, що плівка й середовище утворені з плоских правильних ґрат, у вузлах яких вміщено молекули сорту α та β . Якщо в середовищі розповсюджується початкове електромагнітне поле, то воно індукуює на кожному моношарі змінний дипольний момент $\vec{P}_\alpha$, який у свою чергу генерує нові електромагнітні поля. Обчислення цих полів здійснено фур'є-перетворенням рівняння Пуасона, в якому густина заряду $\rho = -\operatorname{div} \vec{P}_\alpha$. Електричне поле, що діє на моношар плівки αn , складається з початкового та індукованого полів, які генеруються власними моношарами плівки $\vec{E}_{in}(\alpha n)$ та моношарами середовища $\vec{E}_{out}(\alpha n)$. Їх явні вирази містять підсумовування як за номерами шарів, так і за векторами двовимірних обернених ґрат $\vec{b}$. Виділяючи в цих виразах доданки з $\vec{b} = 0$, розіб'ємо власні та невластні індуковані поля на довгохвильові й короткохвильові частини. Обчислення показують, що якщо знехтувати просторову дисперсію, то формули для амплітуд довгохвильових частин мають вигляд:

$$\vec{E}_{in}^{(e)i}(\vec{k}, \alpha n) = -4\pi n_\alpha n_e P_{\alpha m}^e / v_\alpha, \quad (48)$$

$$\vec{E}_{out}^{(e)i}(\vec{k}, \alpha n) = 4\pi (-s_\beta s_e + n_\beta n_e) P_{\beta m}^e / v_\beta, \quad (49)$$

де $\vec{P}_{\beta m}$ - дипольний момент моношару βm ; $\vec{n}$ - вектор нормалі до поверхні плівки; $\vec{s}$ - вектор напрямку розповсюдження електромагнітної хвилі; v_α та v_β - об'єми елементарних комірок плівки й середовища. Що стосується короткохвильових частин, то їх амплітуди описуються виразами:

$$\vec{E}_{in}^{(s)i}(\vec{k}, \alpha n) = \sum_m Q_{\alpha n \alpha m}^{ie}(\vec{k}) P_{\alpha m}^e, \quad (50)$$

$$\vec{E}_{out}^{(s)i}(\vec{k}, \alpha n) = \sum_m Q_{\alpha n \beta m}^{ie}(\vec{k}) P_{\beta m}^e, \quad (51)$$

в яких $Q_{\alpha n \beta m}^{ie}(\vec{k})$ - певні коефіцієнти, що швидко зменшуються зі збільшенням відстані між моношарами. У [29] показано, що з формул

(48), (49) впливають стандартні граничні умови Максвелла для макроскопічних електричних полів та їх індукцій у плівці та середовищі.

Короткохвильові власні поля (50) відповідають за формування механічних екситонів плівки, а невласні електричні поля (51) описують близькодіючу взаємодію збуджень плівки й середовища, зокрема, утворення поверхневих станів, локалізованих на малих відстанях. Під дією власного довгохвильового поля (48) у надтонких плівках формуються кулоновські екситони. Так наприклад, у плівках кубічної симетрії виникає невироджений екситон ϵ з енергією $E_{\epsilon\epsilon} = E_{\sigma\sigma} + 4\pi P_{\epsilon\epsilon}^2 / v_{\epsilon}$ і напрямком дипольного моменту $\vec{P}_{\epsilon\epsilon}$ вздовж $\vec{n}$ та два екситона ρ і σ з однаковою енергією $E_{\sigma\sigma}$, дипольні моменти яких орієнтовані в площині плівки. Що стосується невласного довгохвильового поля (49), то воно приводить до змішання кулоновських екситонів плівки й середовища. Таким чином, макроскопічне поле у надтонкій плівці знижує симетрію кулоновських екситонів і приводить до розщеплення вироджених станів. Цей ефект визначається вектором нормалі $\vec{n}$, а не вектором напрямку розповсюдження електромагнітної хвилі $\vec{S}$, як в об'ємних зразках.

Для експериментальної перевірки отриманих результатів припустимо, що в області дипольного поглинання плівки середовище прозоре. Якщо падаюче випромінювання поляризоване перпендикулярно до площини падіння, то в спектрі поглинання повинна спостерігатися одна лінія, відповідна екситону ρ . Якщо ж випромінювання поляризоване в площині падіння, то в загальному випадку будуть спостерігатися дві лінії, що відповідають поглинанню на ϵ та σ екситонах. Зі зміною кута падіння φ їх інтенсивність повинна мінятися за законом $J_{\epsilon} \sim \sin^2 \varphi$, $J_{\sigma} \sim \cos^2 \varphi$. Як відомо, в об'ємних зразках кубічних кристалів завжди спостерігається лише одна лінія, зумовлена переходами в двохкратно вироджені стани.

Далі розглянуто особливості КР світла в кубічних плівках симетрії T_d , зв'язані зі вказаною залежністю екситонних станів від вектора $\vec{n}$. Хай падаюче випромінювання направлене за виссю Z , яка є перпендикулярною площині плівки, а напрям розсіяного випромінювання утворює кут θ з цією віссю. Розташуємо вісь Y у площині падіння, а вісь X - перпендикулярно до неї. Тоді інтенсивність КР на коливаннях симетрії F , поляризовані в площині розсіяння, визначаються рівностями:

$$J_{\alpha, \rho}^{\parallel} = B_1 \sin^2 \theta, \quad J_{\alpha}^{\parallel} = B_2 \cos^2 \theta, \quad (52)$$

де B_1 та B_2 - певні, не рівні меж собою через електрооптичний механізм розсіяння, константи. Якщо ж розсіяне випромінювання поляризоване перпендикулярно площині розсіяння, то

$$J_{\alpha, \rho}^{\perp} = 0, \quad J_{\alpha}^{\perp} = B_2 e_{\rho}^2, \quad (53)$$

де $\vec{e}_\rho$ - вектор поляризації падаючого випромінювання, який лежить у площині XOY. Формули (52), (53) суттєво відрізняються від відповідних формул, які описують КР світла на поляричних коливаннях в об'ємних кристалах симетрії Т.

Останній розділ сьомої глави присвячено дослідженню ефектів внутрішнього поля в органічних надгратках, які являють собою періодичні структури, утворені шарами молекулярних плівок, які чергуються (So, Forrest 1991; Imanishi & al 1993). Так само, як і в розділі 7.2, кожен шар надграт вважається утвореним з окремих моношарів. Індуковане електричне поле, що діє на певну виділену моноплощину $n_3 \alpha n$ (n_3 - номер елементарної комірки, α - номер шару, n - номер моношару в цих підгратах), складається з власного $\vec{\mathcal{E}}_{in}$ та невласного $\vec{\mathcal{E}}_{out}$ полів, кожне з яких наводиться у вигляді суми довго- й короткохвильових частин. Для власних індукованих полів таке наведення було подане у розділі 7.2 і воно визначається формулами (48), (50). Що стосується невласних полів, то обчислення показують, що їх короткохвильова частина $\vec{\mathcal{E}}_{out}^{(s)}$ описується формулою (51), а вираз для довгохвильової частини має вигляд [30]:

$$\vec{\mathcal{E}}_{out}^{(e)i}(\vec{k}) = -\frac{4\pi}{\epsilon_0} \frac{k_i k_e}{k^2} \sum_p (\rho_{pm}^e / \epsilon_p) + \frac{4\pi}{\epsilon_0} \delta_{iz} \sum_p (\rho_{pm}^z / \epsilon_p), \quad (54)$$

в якому перший доданок описує поздовжню частину макроскопічного електричного поля надграт $\vec{E}_{mac}^{\parallel}$. Крім вказаних полів, на моноплощину $n_3 \alpha n$ будуть діяти ще початкове й індуковане поперечні поля. Якщо знехтувати процеси перекидання, то останні можна вважати довгохвильовими. Об'єднавши їх з $\vec{\mathcal{E}}_{out}^{(e)i}(\vec{k})$, отримаємо вираз для амплітуди повного довгохвильового поля E_{act}^i , яке буде зовнішнім стосовно шару $n_3 \alpha$. У результаті повне діюче на моноплощину $n_3 \alpha n$ електричне поле визначається формулою:

$$\vec{\mathcal{E}}_{act}^{(an)i} = E_{act}^i - 4\pi \delta_{iz} \rho_{\alpha n}^z / \epsilon_{\alpha} + \sum_m' Q_{\alpha n \alpha m}^{ie} \rho_{\alpha m}^e + \sum_{\beta m} Q_{\alpha n \beta m} \rho_{\beta m}^e, \quad (55)$$

в якій штрих означає підсумовування за $m \neq n$. Під дією цього поля в моношарі $n_3 \alpha n$ наводиться дипольний момент:

$$p_{\alpha n}^i = a_{ie}^{(\alpha n)} \tilde{G}_{act}^{(\alpha n)2} \quad (56)$$

де $a_{ie}^{(\alpha n)}$ - тензор поляризованості моношару, який обчислюється на станах 2D екситонів. Цей дипольний момент робить внесок у діюче поле інших моношарів, які в свою чергу міняють діюче поле в моношарі $n, \alpha n$. Таким чином відбувається самоузгоджений процес розповсюдження електромагнітних хвиль у надгратах, який описується рівняннями (55) та (56). Вирішення цих рівнянь приводить до наступного виразу для тензора діелектричної проникності надграт [30]:

$$\epsilon_{ie}^{SL} = \delta_{ie} + 4\pi \left(\sum_{\alpha n} a_{it}^{(\alpha n)} \tilde{G}_{ts}^{(\alpha n)} \right) T_{se} / v_o, \quad (57)$$

в якому

$$T_{se}^{-1} = \delta_{ie} - 4\pi \delta_{iz} \sum_{\alpha n} a_{zt}^{(\alpha n)} \tilde{G}_{ts}^{(\alpha n)} / v_o, \quad (58)$$

$\tilde{G}_{ts}^{(\alpha n)}$ - обернена матриця коефіцієнтів системи рівнянь (55), (56). Залежність тензорів поляризованості $a_{ie}^{(\alpha n)}$ від номера площини визначається кристалічним полем оточення та зміною рівноважних положень моноплосин поблизу інтерфейсів. Якщо ця залежність є слабкою, то можна скористатися теорією збурень, вважаючи в нульовому наближенні шари не взаємодіючими. У цьому наближенні (57) приймає вигляд [30]:

$$\epsilon_{ie}^{SL} = \overline{\epsilon_{it}^{(\alpha)}} \cdot \overline{A_{tj}^{(\alpha)}} \cdot \overline{A_{jt}^{(\alpha)-1}} \quad (59)$$

де $A_{ie}^{(\alpha)-1} = \delta_{ie} + \delta_{iz}(\epsilon_{ze}^{(\alpha)} - \delta_{ze})$, $\epsilon_{it}^{(\alpha)}$ - тензор діелектричної проникності шару α ; риса над відповідним виразом означає усереднення цієї величини по всіх шарах елементарної комірки надграт. Відзначимо, що формула (59) співпадає з відповідним виразом, який виходить у рамках феноменологічного підходу (Агранович 1991).

Далі в третьому розділі глави розглянуто особливості поглинання, зумовлені взаємодією шарів. У наближенні найближчих сусідів отримано рівняння для поправок до дипольних моментів моношарів. Показано, що через змішання молекулярних конфігурацій у поглинанні може мати місце порушення правил відбору, аналогічне ефекту домішкового поглинання в молекулярних кристалах.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ.

У дисертаційній роботі на основі теорії екситонів вирішено проблему дослідження ефектів внутрішнього поля в електродинаміці молекулярних конденсованих середовищ і розвинуто МДП для опису

оптичних властивостей надтонких молекулярних плівок і органічних надграт, що дозволяє виразити характеристики середовища через відповідні характеристики структурних одиниць, з яких утворене середовище. Основні результати роботи полягають у наступному.

1. Дано послідовне виведення гамільтоніану внутрішньомолекулярних збуджень у зображення вторинного квантування. Отримано рівняння кристалічного поля, що описують стани молекул у цьому полі. Методом самоузгодженого поля досліджено вплив індукованих поляризованостей лігандів на параметри слабого кристалічного поля. Показано, що останні мають додатки, залежні від квантових чисел рівнів парамагнітних іонів. Ця обставина пояснює залежність цих параметрів від повного момента рівня J , яка спостерігається експериментально, а також зсуви центрів ваги компонент, які відбуваються під дією високого гідростатичного тиску.

2. Розвинуто феноменологічну теорію нормальних електромагнітних хвиль з урахуванням процесів перекидання. Показано, що ці процеси описують короткохвильову загальну взаємодію зарядів середовища і їх необхідно враховувати при дослідженні ефектів просторової дисперсії порядку $(ka/c)^2$ і вище, де $\vec{k}$ - хвильовий вектор, a - постійна ґрат, c - швидкість світла. У рамках моделі молекулярного кристалу побудовано мікроскопічну теорію поляритонів з урахуванням короткохвильових поперечних фотонів. Встановлено, що фігуруючий у цій теорії тензор співпадає з ефективним тензором діелектричної проникності який виходить у рамках феноменології. Запропоновано методику дослідження ефектів локального поля в рамках теорії екситонів, з допомогою якої в дипольному наближенні отримано узагальнення класичних співвідношень Лоренца-Лоренца на випадок довільних молекулярних кристалів.

3. Розвинуто екситонну теорію оптичної активності в гіротропних молекулярних кристалах. Обчислено тензор гіротропії в екситонній області спектра. Встановлено, що в загальному випадку він складається з молекулярної χ_{iet}^{M1} та кристалічної χ_{iet}^{1c} складових, до того ж перша зумовлена квадрупольними та магнітодипольними переходами молекул, а друга залежить від похідних матриці міжмолекулярної взаємодії за хвильовим вектором. Показано, що тензори χ_{iet}^{M1} та χ_{iet}^{1c} мають різні частотні залежності, завдяки чому можливе їх експериментальне розділення поблизу екситонних резонансів. Проаналізовано вплив змішування молекулярних конфігурацій на обертальну здатність кристалів.

У рамках феноменологічної теорії досліджено сумісний вплив лінійних і квадратичних магнітооптичних констант на ефекти Фарадея та Коттона-Мутона. Показано, що в кубічних кристалах чисто колове двопроміnezаломлення має місце лише вздовж напрямків достатньо високої симетрії, а в ефекті Коттона-Мутона різниця показників заломлення є функцією кутів орієнтації магнітного поля відносно кристалографічних осей.

4. Дано узагальнення МДП на випадок врахування просторової дисперсії та довільних мультипольних переходів молекул. Отримано рівняння для тензорів діючого поля й показано, що узагальнені коефіцієнти діючого поля, крім поздовжньої мають ще й малу поперечну частину, яка зумовлена короткохвильовою загаяною взаємодією зарядів середовища. Запропоновано феноменологічний та квантово-статистичний засоби виведення вказаних рівнянь, що припускають узагальнення й на випадок неупорядкованих конденсованих середовищ. У рамках розвинутої теорії отримано вираз для тензора гіротропії довільного молекулярного кристала, що є аналогом відомих співвідношень Лорентц-Лоренца.

5. Розвинуто поляритонну теорію МЕР світла в анізотропних молекулярних кристалах. Отримано формули для інтенсивності та тензорів розсіяння. Показано, що розсіяння на чисто поперечних фонах зумовлене резонансною міжмолекулярною взаємодією, а в розсіяння на поздовжніх акустичних фонах внесок роблять як міжмолекулярна взаємодія, так і взаємодія поля випромінювання з речовиною. Побудовано теорію фотопружного ефекту в молекулярних кристалах. Знайдено вираз для пружнооптичних констант, з якого випливає, що залежність різниці показників заломлення, індукована зовнішнім тиском, поблизу екситонних резонансів є нелінійною. Виконано порівняння мікроскопічної та феноменологічної теорій розсіяння світла на звуці. Встановлено, що в тензорі розсіяння анізотропних молекулярних кристалів існує додатковий доданок, антисиметричний за акустичними індексами.

Досліджено лінійні оптичні ефекти в синусоїдально модульованих кристалах. Показано, що в енергетичному спектрі кулоновських екситонів є розриви, які пов'язані з дисперсією екситонних зон і порушенням закону збереження хвильових векторів. Експериментально вони повинні проявлятися в спектрах поглинання у вигляді розщеплення ліній дипольного поглинання. Розглянуто пружне розсіяння світла в просторово модульованих структурах. Встановлено, що амплі-

літуда розсіяння пропорційна хвильовому вектору "замороженої" хвилі змiнень і відмінна від нуля як при поздовжній, так і при поперечній модуляції кристалу.

6. Розвинуто теорію КР світла на міжмолекулярних коливаннях молекулярних кристалів. Розглянуто різні механізми розсіяння, оцінено їх відносний внесок. Показано, що в області прозорості інтенсивність розсіяння на трансляційних оптичних фонах набагато менша інтенсивності розсіяння на орієнтаційних коливаннях. Проведено порівняння поляритонної теорії КР світла на зовнішніх коливаннях з напівкласичною теорією Руссе-Кастлера. Встановлено, що в цій теорії не враховуються ефекти внутрішнього поля і ця обставина може привести до значних помилок при обчисленнях абсолютних інтенсивностей розсіяння.

Досліджено КР світла на внутрішньомолекулярних фонах. Встановлено, що у випадку розсіяння на дипольно-активних коливаннях у тензорі КР, крім електронно-коливального, є доданок, який являє собою згортку електрооптичного тензора з вектором електричного поля коливань. Показано, що в анізотропних кристалах електрооптичний механізм розсіяння може бути виділений шляхом поляризаційних вимірів. Досліджено ефекти внутрішнього поля в КР світла на внутрішньомолекулярних фонах. Встановлено, що тензор розсіяння на бездипольних коливаннях може бути поданий у вигляді лінійної комбінації тензорів КР окремих молекул, домножених на тензори діючого поля як для падаючої, так і розсіяної електромагнітних хвиль.

7. Розвинуто теорію екситонів у нескінченній плоскопаралельній платівці. Отримано рівняння для визначення спектра поверхневих станів і з їх допомогою показано, що за певних умов реалізуються екситони, локалізовані на малих і великих відстанях від поверхні платівки.

Зпропоновано метод дослідження ефектів локального поля в обмежених середовищах, що являють собою набір плоских молекулярних шарів. Отримано формулу для електричного поля, що утворюється двовимірними правильними ґратами з заданим розподілом диполів. З її допомогою обчислено довго-й короткохвильові поля в надтонкій плівці, вміщеній у діелектричне середовище. Показано, що власне макроскопічне поле в плівці залежить від вектора нормалі до поверхні розділу середовищ, а не від вектора напрямку розповсюдження електромагнітної хвилі, як в об'ємних зразках. Ця обставина повинна проявлятися в розщепленні ліній дипольного поглинання й не-

звичної кутової залежності інтенсивності КР.

Досліджено ефекти локального поля в органічних надгратах. Сформульовано систему самоузгоджених рівнянь для локальних полів і дипольних моментів, яка описує розповсюдження електромагнітних хвиль. Отримано формулу для тензора діелектричної проникності надграт, яка враховує спотворення граничних моношарів та їх короткохвильову кулоновську взаємодію.

Основні результати дисертації опубліковані в роботах:

1. Гончарук А.Н., Тю Н.С. Учет кристаллического поля в теории экситонов Френкеля.-Деп.Укр.ВИНИТИ N.492-88 Деп.Киев, 1988.- 3с.
2. Ехилевский С.Г., Овандер Л.Н., Тю Н.С. Экситонные и поляритонные возбуждения в молекулярных кристаллах. Гамильтониан задачи, кулоновские и механические экситоны // Препринт N.21 (90). ДонФТИ АН УССР. Донецк.-1990.-46 с.
3. Сухаревская Н.В., Тю Н.С. Вклад поляризуемостей лигандов в параметры слабого кристаллического поля // Изв.вузов.-1990.-10.- С.107-108.
4. Сухаревская Н.В.,Тю Н.С.К теории слабого кристаллического поля при учете поляризуемостей лигандов // Физика и техника высоких давлений. -1991.-2.-С.46-52.
5. Ekhilevsky S.G., Tyu N.S. On Umklapp Processes in the Electrodynamics of Crystals // Phys.Lett.A - 1991. - 158.- P.258-260.
6. Ехилевский С.Г., Овандер Л.Н., Тю Н.С. Экситонные и поляритонные возбуждения в молекулярных кристаллах. Спектры поляритонов и тензоры диелектрической проницаемости // Препринт N. 22(90). ДонФТИ АН УССР. Донецк - 1990.- 48 с.
7. Гончарук А.Н., Тю Н.С., Федоров С.А. Поляритонные возбуждения в гиротропных кристаллах // УФЖ.-1983.-29.вып.9.- С.1338-1342.
8. Овандер Л.Н., Пашкевич Ю.Г., Тю Н.С. Метод действующего поля и теория экситонов Френкеля // Опт. и спектр.- 1981.- 50.вып.6.- С.1129-1136.
9. Овандер Л.Н., Тю Н.С., Федоров С.А. К теории естественной оптической активности молекулярных кристаллов. 1.Тензор гиротропии // УФЖ. -1983.-28. N.10.- С.1476-1480.
- 10.Овандер Л.Н., Тю Н.С., Федоров С.А. К теории естественной оптической активности молекулярных кристаллов. 2. Дисперсия оптической активности // УФЖ.-1983.-23.N.11.-С.1674-1677.

11. Кочергин Е.В., Тю Н.С., Федоров С.А. Об оптической активности кристаллов, образованных из негитропных молекул // Опт. и спектр. - 1988. - 64. вып. 2. - С. 450-452.
12. Овандер Л.Н., Тю Н.С. Об эффекте Фарадея в диэлектрических кристаллах // Кристаллография. - 1986. - 31. вып. 2. - С. 410.
13. Тю Н.С. Анизотропия линейных магнитооптических эффектов в высокосимметричных диэлектрических кристаллах // Опт. и спектр. - 1986. - 60. вып. 2. - С. 313-317.
14. Ехилевский С.Г., Тю Н.С. Эффекты внутреннего поля при учете пространственной дисперсии. Общие соотношения // Опт. и спектр. - 1992. - 72. - вып. 3. - С. 678-685.
15. Ехилевский С.Г., Тю Н.С. Эффекты внутреннего поля при учете пространственной дисперсии. Теория оптической активности // Опт. и спектр. - 1992. - 72. вып. 3. - С. 686-693.
16. Tyu N.S. and Ekhilevsky S.G. On the local field method with the account of spatial dispersion. Application to the optical activity theory // Sol. St. Com. - 1992. - V. 83. - No. 2. - P. 153-157.
17. Tyu N.S., Goncharuk A.N. and Ekhilevsky S.G. On the local field method in the electrodynamics of condensed media // J. Mol. Structure. - 1993. - 294. - P. 83-86.
18. Овандер Л.Н., Тю Н.С. Манделштам - бриллюэновское рассеяние и фотоупругий эффект в молекулярных кристаллах // Препринт N.11 (80). ДонФТИ АН УССР. Донецк. - 1980. - 33 с.
19. Овандер Л.Н., Тю Н.С. Теория фотоупругого эффекта в молекулярных кристаллах // УФЖ. - 1981. - 26. N. 4. - С. 566-571.
20. Тю Н.С. О релеевском рассеянии света в пространственно модулированных кристаллах // ФТТ. - 1985. - 27. вып. 7. - С. 2155-2156.
21. Ехилевский С.Г., Тю Н.С. Экситон Френкеля, возмущенный синусоидальной сверхструктурой кристалла // Опт. и спектр. - 1993. - 75. вып. 3. - С. 617-623.
22. Овандер Л.Н., Тю Н.С. Теория комбинационного рассеяния света на внешних колебаниях молекулярных кристаллов // Опт. и спектр. - 1977. - 42. вып. 3. - С. 511-515.
23. Тю Н.С. Применимость теории Руссе-Кастлера в комбинационном рассеянии света на внешних колебаниях молекулярных кристаллов. // Журн. прикл. спектр. - 1980. - 32. вып. 4. - С. 718-724.
24. Ovander L.N., Tyu N.S. Theory of Raman Scattering on Polar Phonons // Phys. Stat. Sol. (b). - 1979. - 31. - P. 763-772.
25. Овандер Л.Н., Пашкевич Ю.Г., Тю Н.С. Метод действующего поля и

- комбинационное рассеяние на внутримолекулярных колебаниях в молекулярных кристаллах // Опт. и спектр. - 1981. - 51. вып. 5. - С. 816-821.
26. Ovander L.N., Pashkevich Yu.G., Tyu N.S. Local Field Effect on Raman Light Scattering (RS) in Molecular Crystals // J. Mol. Struct. - 1980. - 61. - P. 215-220.
27. Тю Н.С. К теории экситонов в ограниченных молекулярных кристаллах: гамильтониан задачи // ПОВЕРХНОСТЬ : физ. хим. мех. - 1989. - 12. - С. 7-14.
28. Тю Н.С. К теории поверхностных экситонов в молекулярных кристаллах: спектр возбуждений // ПОВЕРХНОСТЬ : физ. хим. мех. - 1990. - 1. - С. 5-12.
29. Тю Н.С. Макроскопическое поле в сверхтонких молекулярных пленках и его проявление в спектрах поглощения и комбинационного рассеяния // Опт. и спектр. - 1995. - 79. вып. 6. - С. 966-972.
30. Tyu N.S. Local Field Effects and Tensors of Dielectric Permeability in Organic Superlattices // Sol. St. Com. - 1994. - V. 90. - No. 10. - P. 667-675.

Ключові слова: екситон, поляритон, кристал, гіротропія, анізотропія, комбінаційне розсіяння світла, локальне поле, плівка, надгратка.

SUMMARY

Tyu N.S. Theory of Excitons and Local Field Effects in the Electrodynamics of Condensed Media.

Thesis submitted for Doctor's degree in Physics and Mathematics (topical field: 01.04.02 theoretical physics, ...). Taras Shevchenko Kyiv University, Kyiv, 1996.

On the base of the exciton theory local field effects in the electrodynamics of condensed molecular media are investigated. The features of inelastic light scattering in arbitrary molecular crystals are considered. Method of investigation of the local field effects in the superthin molecular films and organic superlattices is suggested.

Key words: exciton, polariton, crystal, gyrotropy, anisotropy, Raman scattering, local field, film, superlattice.

АННОТАЦИЯ

Тю Н.С. Теория экситонов и эффекты локального поля в электродинамике конденсированных сред.

Диссертация, представленная на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальностям: 01.04.02 - теоретическая физика

Киевский университет им. Тараса Шевченко, Киев, 1996 г.

На основе теории экситонов исследованы эффекты внутреннего поля в электродинамике молекулярных конденсированных сред. Рассмотрены особенности неупругого рассеяния света в произвольных молекулярных кристаллах. Предложен метод исследования эффектов локального поля в сверхтонких пленках и органических сверхрешетках.

Ключевые слова: экситон, поляритон, кристалл, гиротропия, анизотропия, комбинационное рассеяние, локальное поле, пленка, сверхрешетка.

439350

Ав 36.441

Подп. в печать 19.10.96г.	Формат 60x84 $\frac{1}{16}$.	Бумага тип. №2 .
Ризографическая печать.	Усл. печ. л. 2,1 .	Усл. кр.-отт. 2,2 .
Уч.-изд. л. 2,0 .	Тираж 100 экз.	Заказ № 59 / 96

МЧП "ЛИК", г. Донецк, 230-й стрелковой дивизии, 16