

PACS: 78.20.-e

В.В. Румянцев, С.А. Федоров

ИНДУЦИРОВАННАЯ ВНЕШНИМ МЕХАНИЧЕСКИМ НАПРЯЖЕНИЕМ ГИРОТРОПИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: rumyants@teor.fti.ac.donetsk.ua

Исследованы особенности характеристик нормальных электромагнитных волн в молекулярном кристалле, обусловленные внешним механическим напряжением. Расчет выполнен с учетом пространственной дисперсии для однородно-деформированного (внешним механическим напряжением) молекулярного кристалла. В рамках экситонной модели получено микроскопическое выражение для тензора диэлектрической проницаемости деформированной кристаллической среды, и с его помощью найдена вращательная способность молекулярного кристалла. В случае сдвиговых напряжений проведен детальный анализ дисперсии вращательной способности для систем с примитивной решеткой.

Введение

В настоящее время значительное внимание уделяется исследованию связи кристаллической симметрии с высоким давлением и внешним механическим напряжением, изучается влияние последних на электрические и оптические свойства кристаллов [1–3].

В работах, посвященных теоретическому изучению гиротропных свойств (эффектов пространственной дисперсии) молекулярных кристаллов (см., напр., [4–12]), важное место уделено развитию микроскопического описания гиротропии, выявлению различных ее механизмов, анализу их связи с микропараметрами среды и частотной дисперсии. Последнее позволяет использовать явление гиротропии в качестве тонкого экспериментального метода изучения структурных особенностей кристаллических сред. Особый интерес в связи с этим представляют кристаллы определенных классов симметрии, для которых отдельные из эффектов пространственной дисперсии возможны лишь при наличии внешних полей или механических напряжений (индуцированная гиротропия) [13]. Прежде всего это относится к оптической активности, которая отсутствует в кристаллах симметрии C_{3v} , C_{4v} , C_{6v} , C_{3h} , D_{3h} , T_d . В ряде случаев гиротропия как чувствительный индикатор внешних воз-

действий является единственно возможным способом определения целого ряда стерео- и кристаллохимических параметров рассматриваемых кристаллов [5]. Поэтому наряду с [4–12] значительный интерес представляет микроскопическое рассмотрение всевозможных оптических эффектов в молекулярных системах, подверженных внешним механическим воздействиям.

Как известно, микроскопическое описание зависимости характеристик нормальных электромагнитных волн в кристалле от величины внешних воздействий требует решения вопросов, связанных с перестройкой энергетического спектра рассматриваемой среды и последующим расчетом оптических материальных тензоров, определяющих указанные характеристики. В настоящей работе эти задачи решены для молекулярных кристаллов, однородно-деформированных внешними механическими напряжениями. В рамках экситонной модели получено микроскопическое выражение для поперечного тензора диэлектрической проницаемости. С помощью последнего найдена важная в теории гиротропии количественная характеристика – вращательная способность $\rho(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ кристалла с произвольным числом подрешеток (здесь $\hat{\varepsilon}$ – тензор деформаций, ω – частота света, $\mathbf{s} = \mathbf{k} / k$, \mathbf{k} – волновой вектор). Полученные в работе результаты позволили провести детальный анализ частотной дисперсии вращательной способности молекулярных кристаллических систем с примитивной решеткой для однородной деформации кристалла, вызванной сдвиговыми напряжениями.

Вращательная способность однородно-деформированных молекулярных кристаллов

При известном характере деформаций гамильтониан молекулярных кристаллов (как следует из [4,14]) имеет вид

$$\hat{H}(\hat{\varepsilon}) = \sum_{\mathbf{n}\alpha} \hat{H}_{\mathbf{n}\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} \hat{V}_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta}(\hat{\varepsilon}), \quad (1)$$

где \mathbf{n} , \mathbf{m} – целочисленные векторы решетки; α , β – номера подрешеток; $H_{\mathbf{n}\alpha}$ – гамильтониан изолированной молекулы $\mathbf{n}\alpha$; $V_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta}(\hat{\varepsilon})$ – зависящий от тензора деформаций $\hat{\varepsilon}$ оператор кулоновского взаимодействия молекул $\mathbf{n}\alpha$ и $\mathbf{m}\beta$ (явный вид $V_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta}(\hat{\varepsilon})$ в диполь-дипольном приближении приведен в приложении [14]); штрих в знаке суммы означает, что в ней отсутствует слагаемое с номером $\mathbf{n}\alpha$, равным $\mathbf{m}\beta$. Очевидно, что для однородно-деформированных систем симметрия гамильтониана $\hat{H}(\hat{\varepsilon})$ описывается пространственной группой $G(\hat{\varepsilon})$, состав которой полностью определяется упругими свойствами кристалла, приложенными внешними силами и соответствующим кристаллическим классом. Нахождение $G(\hat{\varepsilon})$ в каждом конкретном случае представляет собой самостоятельную задачу и осуществляется с использованием симметричных схем подчинения, приведенных в [15].

Микроскопический расчет оптических характеристик, отвечающих экситонной области спектра, предполагает известным явный вид соответствующего гамильтониана $\hat{H}^{(ex)}(\varepsilon)$. Для молекулярных кристаллов выделение $\hat{H}^{(ex)}(\varepsilon)$ из (1) удобно осуществить, используя поэтапный метод приближенного вторичного квантования [16]. Согласно последнему, необходимые для выполнения указанной процедуры волновые функции $\varphi_{n\alpha}^f(\varepsilon)$ молекул в кристаллическом поле удовлетворяют системе самосогласованных интегро-дифференциальных уравнений, вытекающей из решения соответствующей вариационной задачи. Легко показать (пользуясь результатами [8,10,11]), что в рассматриваемом случае вышеназванная система уравнений и экситонный гамильтониан имеют вид соответственно:

$$\left[\hat{H}_{n\alpha} + \hat{W}_{n\alpha}(\varepsilon) \right] \varphi_{n\alpha}^f(\varepsilon) = \varepsilon_{f\alpha}(\varepsilon) \varphi_{n\alpha}^f(\varepsilon), \quad (2)$$

где $\hat{W}_{n\alpha}(\varepsilon) = \sum_{m\beta} \left\langle \varphi_{m\beta}^0(\varepsilon) \left| \hat{V}_{n\alpha m\beta}(\varepsilon) \right| \varphi_{m\beta}^0(\varepsilon) \right\rangle$ и

$$\begin{aligned} H^{(ex)}(\varepsilon) &= \sum_{n\alpha f} E_{f\alpha}(\varepsilon) B_{n\alpha f}^+ B_{n\alpha f} + \frac{1}{2} \sum_{n\alpha f, m\beta g} V_{n\alpha m\beta}^{fg}(\varepsilon) (B_{n\alpha f}^+ + B_{n\alpha f}) (B_{m\beta g}^+ + B_{m\beta g}) = \\ &= \sum_{\mathbf{k}} H^{(ex)}(\varepsilon, \mathbf{k}). \end{aligned} \quad (3)$$

Причем $V_{n\alpha m\beta}^{fg}(\varepsilon) = \left\langle \varphi_{n\alpha}^f(\varepsilon) \varphi_{m\beta}^0(\varepsilon) \left| \hat{V}_{n\alpha m\beta}(\varepsilon) \right| \varphi_{n\alpha}^0(\varepsilon) \varphi_{m\beta}^g(\varepsilon) \right\rangle$, $E_{f\alpha}(\varepsilon) = \varepsilon_{f\alpha}(\varepsilon) - \varepsilon_{0\alpha}(\varepsilon)$, $B_{n\alpha f}^+$, $B_{n\alpha f}$ – Бозе-операторы рождения и уничтожения молекулярных возбуждений.

Гамильтониан (3) определяет состояния кулоновских экситонов, необходимые для вычисления поперечного тензора диэлектрической проницаемости $\hat{\chi}^\perp(\varepsilon, \mathbf{k}, \omega)$, а с его помощью и всех основных оптических характеристик, включая искомую вращательную способность деформированной среды. Так как $H^{(ex)}(\varepsilon \neq 0)$ и $H^{(ex)}(\varepsilon = 0)$ по форме совпадают (в силу сохранения трансляционной инвариантности кристалла при однородных деформациях), то тензор $\hat{\chi}^\perp(\varepsilon, \mathbf{k}, \omega)$ можно найти с помощью формул (3), (5)–(7) работы [8] путем замены: $\varphi_{n\alpha}^f \rightarrow \varphi_{n\alpha}^f(\varepsilon)$, $\varepsilon_{n\alpha}^f \rightarrow \varepsilon_{n\alpha}^f(\varepsilon)$, $v_0 \rightarrow v_0(1 + Sp\varepsilon)$, где v_0 – объем элементарной ячейки свободного кристалла. В результате выполнения этой простой процедуры для зависящей от \mathbf{k} части $\hat{\chi}^\perp(\varepsilon, \mathbf{k}, \omega)$ и $\rho(\varepsilon, \mathbf{s}, \omega) = -\frac{i\omega^2}{4c^2} \left[\partial \chi_{il}^\perp(\varepsilon, \mathbf{k}, \omega) / \partial |\mathbf{k}| \right]_{|\mathbf{k}|=0} e_{ilt} S^t$ (по дважды повторяющимся декартовым индексам подразумевается суммирование, e_{ilt} – полностью антисимметричный единичный тензор) соответственно получим

$$\Delta\chi_{il}^{\perp}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{k}, \omega) = \frac{8\pi}{v(1+Sp\hat{\varepsilon})\omega^2} \sum_{\mu} \frac{E_{\mu}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{k}) \langle \psi_0(\hat{\varepsilon}) | I^i(-\mathbf{k}) | \psi_{\mathbf{k}\mu}(\hat{\varepsilon}) \rangle \langle \psi_{\mathbf{k}\mu}(\hat{\varepsilon}) | I^l(\mathbf{k}) | \psi_0(\hat{\varepsilon}) \rangle}{E_{\mu}^2(\mathbf{k}, \hat{\varepsilon}) - \hbar^2\omega^2}, \quad (4)$$

$$\rho(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}, \omega) = \frac{-2\pi i \omega^2 e_{il} S^t}{c^2 v_0 (1+Sp\hat{\varepsilon})} \left\{ 2\hbar \sum_{\mu} \frac{\langle \psi_0(\hat{\varepsilon}) | P^i | \psi_{\mathbf{s}\mu}(\hat{\varepsilon}) \rangle \langle \psi_{\mathbf{s}\mu}(\hat{\varepsilon}) | S^j Q^{jl} | \psi_0(\hat{\varepsilon}) \rangle}{E_{\mu}^2(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}) - \hbar^2\omega^2} + \right. \\ \left. + \sum_{\mu_1 \mu_2} \frac{E_{\mu_1}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}) E_{\mu_2}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}) \langle \psi_0(\hat{\varepsilon}) | P^i | \psi_{\mathbf{s}\mu_1}(\hat{\varepsilon}) \rangle \langle \psi_{\mathbf{s}\mu_2}(\hat{\varepsilon}) | P^l | \psi_0(\hat{\varepsilon}) \rangle \left[i\partial H^{(ex)2}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{k}) / \partial |\mathbf{k}| \right]_{|\mathbf{k}|=0}}{\left[E_{\mu_1}^2(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}) - \hbar^2\omega^2 \right] \left[E_{\mu_2}^2(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}) - \hbar^2\omega^2 \right]} \right\}. \quad (5)$$

Здесь $I(\mathbf{k})$ и P – операторы соответственно плотности тока и дипольного момента кристалла. Волновая функция $\psi_{\mathbf{k}\mu}(\hat{\varepsilon})$ и энергия экситона $E_{\mu}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{k})$ удовлетворяют уравнению $\hat{H}^{(ex)}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{k})\Psi_{\mathbf{k}\mu}(\hat{\varepsilon}) = E_{\mu}(\mathbf{k}, \hat{\varepsilon})\Psi_{\mathbf{k}\mu}(\hat{\varepsilon})$ (в том случае, если симметрия $\hat{H}^{(ex)}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{k})$ описывается пространственной группой $G_{\mathbf{k}}(\hat{\varepsilon})$ с нулевым блоком, содержащим более одного элемента, то все $\psi_{\mathbf{k}\mu}(\hat{\varepsilon})$ являются базисными функциями неприводимых представлений соответствующей точечной группы). Смысл остальных обозначений в (4), (5) – тот же, что и в [8,9].

Из формул (2)–(5) следует, что в общем виде зависимость вращательной способности от $\hat{\varepsilon}$ не представима в аналитическом виде и формально вопрос о нахождении этой зависимости для произвольных деформаций может решаться в каждом конкретном случае с учетом специфики рассматриваемой системы с использованием наиболее подходящей аппроксимации (с подгоночными параметрами) $V_{\alpha\alpha\mu\beta}^{fg}(\hat{\varepsilon})$. В то же время очевидно, что при достаточно малых деформациях кристалла (какими являются упругие деформации, не приводящие к необратимым изменениям его структуры) вращательная способность с достаточно хорошей точностью может быть записана в линейном по $\hat{\varepsilon}$ приближении при использовании стандартных формул теории возмущений (см. приложение в [14]). В этом случае соответствующее (приближенное) микроскопическое выражение для $\rho(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}, \omega) \cong \rho^{(0)}(\mathbf{s}, \omega) + \rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ имеет универсальный вид для каждого класса кристаллических систем с одинаковым числом подрешеток. При этом $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}, \omega)$, как видно из (5), представляется суммой слагаемых, математическая структура каждого из которых отражает соответствующий механизм индуцированной гиротропии.

Из сказанного следует, что наиболее важный в экспериментальных исследованиях анализ частотной дисперсии вращательной способности сводится к анализу каждого из этих слагаемых и проще всего осуществляется

для систем с примитивной решеткой (для которых второе слагаемое в (5) равно нулю [9]). В последнем случае функция $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ записывается таким образом:

$$\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}, \omega) = -Sp\hat{\varepsilon}\rho^{(0)}(\mathbf{s}, \omega) + \rho_M^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}, \omega) + \rho_C^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}, \omega) \equiv \frac{\omega^2}{2c} s_i s_l g_{ilpt}^\perp(\mathbf{s}, \omega) \varepsilon_{pt}. \quad (6)$$

Первое слагаемое в (6) обусловлено изменением постоянных решетки при деформации кристалла, для оптически неактивных сред оно равно нулю при \mathbf{s} , направленном вдоль оптической оси. Функция $\rho_M^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ связана с разложением молекулярных характеристик по $\hat{\varepsilon}$, она определяется в основном гиротропией молекул. Третье слагаемое в (6) обусловлено зависимостью от $\hat{\varepsilon}$ экситонных характеристик – в модели ориентированного газа оно также равно нулю. Форма псевдотензора четвертого ранга $g_{ilpt}^\perp(\mathbf{s}, \omega)$ определяется группой $G_s(\hat{\varepsilon} = 0)$. Микроскопические выражения для функций $\rho^{(0)}(\mathbf{s}, \omega)$, $\rho_M^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}, \omega)$, $\rho_C^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ и $g_{ilpt}^\perp(\mathbf{s}, \omega)$ являются предметом следующей нашей работы. Более детальный анализ $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ требует конкретизации характера внешних воздействий, ниже такой анализ проведен для систем, подверженных сдвиговым напряжениям. В этом случае тензор деформации имеет вид $\varepsilon_{il} = \sigma s_{ilrt}(p_r q_t + q_r p_t)$, где σ – напряжение, s_{ilpt} – тензор коэффициентов упругой податливости [13], \mathbf{p} , \mathbf{q} – единичные векторы, соответствующие касательным и нормальным напряжениям [13].

Дисперсия индуцированной гиротропии

Наибольший интерес в экспериментальных исследованиях индуцированной гиротропии представляет ее поведение вблизи экситонных резонансов. Из формул (5), (6) следует, что в данной области частот для произвольных (несимметричных) \mathbf{s} функция $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ всегда отлична от нуля и всегда приближенно представима в виде линейной комбинации слагаемых Друде $\rho_D^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ и Ломмеля $\rho_L^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}, \omega)$, пропорциональных соответственно $[E_\mu^2(\mathbf{s}) - \hbar^2 \omega^2]^{-1}$ и $[E_\mu^2(\mathbf{s}) - \hbar^2 \omega^2]^{-2}$. Легко показать, что первый тип слагаемых (при указанных \mathbf{s}) обусловлен всеми тремя функциями, входящими в (6), в то время как второй тип возникает только из $\rho_C^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}, \omega)$. Для $\hat{H}^{(ex)}(\mathbf{s})$, обладающего определенной симметрией, выявление микроскопической структуры $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ требует теоретико-группового анализа входящих в (5) матричных элементов (при этом для определенных симметричных \mathbf{p} , \mathbf{q} указанная функция может обращаться в нуль). Очевидно, что наибольшую актуальность такой анализ имеет для тех кристаллических классов, симметрия которых допускает существование индуцированной (механическими напря-

жениями) оптической активности. Как показано в [5–7], такими классами являются классы симметрии C_{3v} , C_{4v} , C_{6v} , C_{3h} , D_{3h} , T_d . Ниже для каждой из перечисленных групп выявлены симметричные условия обращения в нуль функции $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$, детально изучено ее поведение вблизи экситонных резонансов. Отметим, что функция $\rho^{(0)}(\mathbf{s}, \omega)$ для указанных групп равна нулю не только при \mathbf{s} , направленных вдоль оптических осей, но, как показывает теоретико-групповой анализ, также и для всех других симметричных направлений. Отсюда следует, что вклад $\rho^{(0)}(\mathbf{s}, \omega)$ в слагаемые Друде для таких \mathbf{s} равен нулю, – это и учтено ниже.

1. Группа C_{3v} .

1.1. Вектор \mathbf{s} направлен вдоль оси C_3 третьего порядка. В этом случае $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ обращается в нуль при: 1) $\mathbf{p} \parallel \mathbf{s}$ и \mathbf{q} , лежащем в одной из плоскостей симметрии; 2) $\mathbf{q} \parallel \mathbf{s}$ и \mathbf{p} – в одной из плоскостей симметрии. Для всех других \mathbf{p} , \mathbf{q} : $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) + \rho_L^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ – для вырожденных экситонных уровней и $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ – для энергий всех остальных типов симметрии. При этом вклад в $\rho_D^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ дают как $\rho_M^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$, так и $\rho_C^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$.

1.2. Вектор \mathbf{s} расположен в одной из плоскостей симметрии. Для таких \mathbf{s} $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ равна нулю при: 1) $\mathbf{q} \parallel C_3$ и \mathbf{p} , лежащем в той же плоскости, что и \mathbf{s} ; 2) $\mathbf{p} \parallel C_3$, а \mathbf{q} – в одной плоскости с \mathbf{s} . Для всех других \mathbf{p} , \mathbf{q} $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ описывается лишь слагаемыми типа Друде.

1.3. Вектор \mathbf{s} перпендикулярен одной из трех плоскостей симметрии. При таком \mathbf{s} рассматриваемая функция равна нулю при: 1) $\mathbf{q} \parallel C_3$ и $\mathbf{p} \perp \mathbf{s}$; 2) $\mathbf{p} \parallel C_3$ и $\mathbf{q} \perp \mathbf{s}$. Для остальных \mathbf{p} , \mathbf{q} всегда $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$.

2. Группа C_{4v} .

2.1. Вектор \mathbf{s} направлен вдоль оси C_4 четвертого порядка. При данном \mathbf{s} $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) = 0$ для любых \mathbf{p} , \mathbf{q} . Во втором порядке по $\hat{\epsilon}$ $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) \neq 0$ в случае деформаций с произвольными \mathbf{p} , \mathbf{q} .

2.2. Вектор \mathbf{s} перпендикулярен оси четвертого порядка и лежит в одной из плоскостей симметрии. В этом случае рассматриваемая функция равна нулю при: 1) $\mathbf{q} \parallel C_4$ и произвольном \mathbf{p} ; 2) $\mathbf{p} \parallel C_4$, \mathbf{q} – произвольном векторе. Для остальных \mathbf{p} и \mathbf{q} всегда $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$.

2.3. Вектор \mathbf{s} лежит в одной из плоскостей симметрии и не перпендикулярен C_4 . Для таких \mathbf{s} функция $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) = 0$ при: 1) $\mathbf{q} \parallel C_4$ и \mathbf{p} , лежащем в той же плоскости, что и \mathbf{s} ; 2) $\mathbf{p} \parallel C_4$ и \mathbf{q} , лежащем в рассматриваемой симметрии плоскости. В случае произвольных \mathbf{p} , \mathbf{q} $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$.

3. Группа C_{6v}

3.1. Вектор \mathbf{s} направлен вдоль оси C_6 шестого порядка. При таком \mathbf{s} $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) = 0$ при: 1) $\mathbf{q} \parallel \mathbf{s}$ и произвольном \mathbf{p} ; 2) $\mathbf{p} \parallel \mathbf{s}$ и произвольном \mathbf{q} . Для других \mathbf{p} , \mathbf{q} в случае вырожденных экситонных состояний функция $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) + \rho_L^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$, во всех остальных – $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$.

3.2. Вектор \mathbf{s} лежит в одной из плоскостей симметрии и перпендикулярен C_6 . Функция $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) = 0$ при: 1) $\mathbf{q} \parallel C_6$ и \mathbf{p} – произвольном векторе; 2) $\mathbf{p} \parallel C_6$ и произвольном \mathbf{q} . Для всех других \mathbf{q} всегда $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$.

3.3. Вектор \mathbf{s} лежит в одной из плоскостей симметрии и не перпендикулярен C_6 . Функция $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) = 0$ для таких \mathbf{s} при: 1) $\mathbf{q} \parallel C_6$ и \mathbf{p} , лежащем в рассматриваемой плоскости симметрии; 2) $\mathbf{p} \parallel C_6$ и \mathbf{q} , лежащем в той же плоскости, что и \mathbf{s} . В случае, если \mathbf{q} не параллелен C_6 $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ всегда.

4. Группа C_{3h}

4.1. Вектор \mathbf{s} направлен вдоль оси C_3 третьего порядка. В этом случае функция $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) = 0$ при \mathbf{p} и \mathbf{q} , лежащих в плоскости симметрии. Для произвольных \mathbf{p} , \mathbf{q} : $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) + \rho_L^{(2)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ – для дипольно-активных (комплексно-сопряженных) экситонных состояний, во всех остальных случаях $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) + \rho_L^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$.

4.2. Вектор \mathbf{s} расположен в плоскости симметрии. Для таких \mathbf{s} рассматриваемая функция равна нулю при $\mathbf{p} \perp C_3$ и $\mathbf{q} \perp C_3$. В случае произвольных \mathbf{p} , \mathbf{q} поведение $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ аналогично рассмотренному в п. 4.1.

5. Группа D_{3h}

5.1. Вектор \mathbf{s} направлен вдоль оси C_3 третьего порядка. В этом случае $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) = 0$ при: 1) \mathbf{q} , параллельном одной из осей второго порядка (C_2), и произвольных \mathbf{p} ; 2) \mathbf{p} , лежащем вдоль одной из осей C_2 и произвольных \mathbf{q} . Для произвольных \mathbf{p} , \mathbf{q} в случае вырожденных экситонных состояний $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) + \rho_L^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ и $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ – в любом другом случае.

5.2. Вектор \mathbf{s} направлен вдоль одной из осей C_2 второго порядка. Для данных \mathbf{s} рассматриваемая функция равна нулю при: 1) $\mathbf{q} \parallel \mathbf{s}$ и произвольном \mathbf{p} ; 2) $\mathbf{p} \parallel \mathbf{s}$ и произвольном \mathbf{q} . При произвольных \mathbf{p} , \mathbf{q} всегда $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$.

5.3. Вектор \mathbf{s} лежит в одной из вертикальных плоскостей симметрии и не перпендикулярен C_3 . Для таких \mathbf{s} $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) = 0$ при: 1) $\mathbf{q} \parallel C_3$ и \mathbf{p} , парал-

лельном соответствующей оси второго порядка; 2) $\mathbf{p} \parallel C_3$ и \mathbf{q} , лежащем в той же плоскости симметрии, что и \mathbf{s} . Во всех других случаях $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ всегда.

5.4. Вектор \mathbf{s} лежит в горизонтальной плоскости симметрии и не совпадает с C_2 . Для этих \mathbf{s} функция $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) = 0$ при: 1) \mathbf{q} , параллельном одной из осей второго порядка, и $\mathbf{p} \perp C_3$; 2) \mathbf{p} , совпадающем с одной из осей второго порядка, и $\mathbf{q} \perp C_3$. В произвольных случаях всегда $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$.

6. Группа T_d .

Для любых \mathbf{s} и \mathbf{p} , \mathbf{q} $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) = 0$. Во втором порядке по $\hat{\epsilon}$ вращательная способность отлична от нуля для произвольных \mathbf{p} , \mathbf{q} .

Заключение

В работе представлен микроскопический анализ гиротропии молекулярных кристаллов, индуцированной сдвиговыми напряжениями. Очевидно, что использованная выше модель экситонов Френкеля для микроскопического описания индуцированной гиротропии применима не только для собственно молекулярных кристаллов (в частности, простейших криокристаллов: твердого водорода, ГПУ-фазы Ar, Kr, Ne и пр. [17]), а также для кристаллов с валентными связями (алмазоподобных структур с симметрией T_d), допускающих для описания электронных возбуждений в них использование квази-молекулярной модели [18]. Кристаллы с рассмотренной симметрией в отсутствии внешних воздействий оптически неактивны. Для других типов однородной деформации тензор $\hat{\epsilon}$ имеет отличный от приведенного в работе вид и, следовательно, характер частотной дисперсии вращательной способности отличается от рассмотренного случая. Тем не менее разработанная методика позволяет осуществить микроскопический анализ гиротропии молекулярных кристаллов в экситонной области спектра также для случая всестороннего сжатия и одноосной деформации [14]. Способ экспериментальной проверки слагаемых Друде и Ломмеля описан в работе [9]. В поиске подходов экспериментального изучения индуцированной однородной деформацией оптической активности кристаллов полезной является также работа [19].

Отметим, что кроме микроскопического подхода, развиваемого в данной работе для молекулярных кристаллов, в настоящее время существует и другой [20], основанный на методе эффективного гамильтониана. В монографии [20] рассмотрены вопросы теории электронных явлений в кристаллах, искаженных слабонеоднородной деформацией. В ней представлены результаты изучения общих свойств соответствующего эффективного гамильтониана и частные задачи об энергетическом спектре и динамике электронов в деформированном кристалле, исследованы экранировка деформационного потенциала электронами проводимости в металлах и полупроводниках, а также кинетические явления в деформированных проводниках и сверхпроводниках.

1. *M. Hebbache, M. Zemzemi*, Phys. Rev. **B70**, 224107 (2004).
2. *Jian Sun, Hui-Tian Wang, Julong He et al.*, Phys. Rev. **B71**, 125132 (2005).
3. *D. Errandonea, A. Segura, F.J. Manjón*, Phys. Rev. **B71**, 125206 (2005).
4. *В.М. Агранович*, Теория экситонов, Наука, Москва (1968).
5. *В.А. Кизель, В.И. Бурков*, Гиротропия кристаллов, Наука, Москва (1980).
6. *G.S. Ranganath, S. Ramaseshan*, Proc. Indian Acad. Sci. **A70**, № 6, 275 (1969).
7. *H.V. Thapliyal, E.K. Stefanakos*, J. Phys. **C9**, 857 (1976).
8. *Л.Н. Овандер, Н.С. Тю, С.А. Федоров*, УФЖ **28**, 1476 (1983).
9. *Л.Н. Овандер, Н.С. Тю, С.А. Федоров*, УФЖ **28**, 1674 (1983).
10. *С.А. Федоров*, Кристаллография **42**, 206 (1997).
11. *С.А. Федоров*, Опт. и спектр. **85**, 790 (1998).
12. *Ю.Г. Паишевич, С.А. Федоров*, Опт. и спектр. **88**, 499 (2000).
13. *Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская*, Основы кристаллофизики, Наука, Москва (1972).
14. *С.А. Федоров, В.В. Румянцев*, Вісник Донецького університету, Сер. А: Природничі науки № 1, 241 (2003).
15. *Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус*, Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках, Наука, Москва (1972).
16. *Н.Н. Боголюбов*, Избранные труды в трех томах, Наукова думка, Киев (1970).
17. *Криокристаллы*, Б.И. Веркин, А.Ф. Приходько (ред.), Наукова думка, Киев (1983).
18. *К.Б. Толыго*, ФТТ **17**, 1769 (1975).
19. *Л.Е. Соловьев, М.О. Чайка*, ФТТ **22**, 970 (1980).
20. *И.М. Дубровский*, Теория электронных явлений в деформированных кристаллах, РИО ИМФ, Киев (1999).

V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov

MOLECULAR CRYSTAL GYROTROPY INDUCED BY EXTERNAL MECHANICAL STRESS

Features of characteristics of normal electromagnetic waves in the molecular crystal caused by an external mechanical stress are investigated. Calculation is executed in view of a spatial dispersion for a homogeneously deformed (an external mechanical stress) molecular crystal. The problems connected to energy spectrum transformation of homogeneously deformed molecular crystal, and also with calculations (with the help of corresponding quantum-mechanical states) of optical material tensors, determining characteristics of normal electromagnetic waves are solved. Thus, basically the problem on the presence of dependence of the crystal characteristics on value of the external influence is solved for the case of shear strain. Within the exciton model a microscopic expression for dielectric permeability tensor of the deformed crystal is received and with its help the rotational ability of the crystal with any number of sublattices is found.