

В. ХИЖНЯКОВ

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ГОРЯЧАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СИСТЕМ С КВАДРАТИЧНЫМ ВИБРОННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

V. HIZNJAKOV. VONKERELAKSATSIOON JA KUUM LUMINESTSENTS VIBROONSE INTERAKTSIOONI RUUTSOLTUVUSE KORRAL

V. HIZHNYAKOV. VIBRATIONAL RELAXATION AND HOT LUMINESCENCE IN SYSTEMS WITH QUADRATIC VIBRONIC COUPLING

В кристаллах и молекулярных системах электронные и колебательные степени свободы существенно связаны. Поэтому первичные электронные переходы, возникающие при различных физических процессах в них, сопровождаются возбуждением колебаний. Последующая колебательная релаксация влияет, в свою очередь, на вторичные электронные переходы. В ряде случаев это влияние имеет определяющее для процесса значение. В качестве конкретных примеров электронных переходов в неравновесном (горячем) колебательном состоянии можно привести горячую люминесценцию [1, 2] и горячую передачу электронного возбуждения [3]. Можно думать, что такие переходы существенны в некоторых химических превращениях.

Из сказанного ясно, что разработка теории колебательной релаксации, сопровождающей электронные переходы, и изучение ее проявлений представляют собой актуальную задачу. Особенность этой задачи в том, что в ней существенно колебательные характеристики центра в двух разных электронных состояниях — в конечном (возбужденном), в котором происходит колебательная релаксация, и в исходном (основном), от которого зависит начальное условие релаксации. Сказанное следует уже из общего определения колебательной матрицы плотности релаксирующей системы $\rho(t) = \exp(-itH_1)\rho_0 \exp(itH_1)$, где ρ_0 — колебательная матрица плотности в начальный момент времени, которая при белом возбуждении равна $\rho_0 = \exp(-H_0/kT) \times [\text{Sp} \exp(-H_0/kT)]^{-1}$, H_0 и H_1 — колебательные гамильтонианы основного и возбужденного электронных состояний, $\hbar = 1$. В пределе $t \rightarrow \infty$ $\rho(t) \rightarrow \rho_1 = \exp(-H_1/kT) [\text{Sp} \exp(-H_1/kT)]^{-1}$.

Простейшими характеристиками релаксирующей электронно-колебательной системы, определяемыми матрицей плотности $\rho(t)$, являются величины

$$\bar{q}_t = \text{Sp}[q\rho(t)] = \langle q(t) \rangle_0, \quad (1)$$

$$\overline{\delta q_t^2} = \text{Sp}[(q - \bar{q}_t)^2 \rho(t)] = \langle \hat{q}_t^2 \rangle_0. \quad (2)$$

Здесь q — некоторый оператор системы, $\hat{q}_t = q(t)_1 - \bar{q}_t$, $q(t)_1 = \exp(itH_1)q \exp(-itH_1)$, $\langle \dots \rangle_h = \text{Sp}(\dots \rho_h)$, $k = 0, 1$. Если под q понимать конфигурационную координату центра, то \bar{q}_h определяет релаксацию ее среднего значения, а $\langle \hat{q}_t^2 \rangle_0$ — временное поведение ее квадра-

точной флуктуации. Аналогичным образом можно определить и временную зависимость флуктуаций более высокого порядка, а также произведений различных операторов.

Если возмущение, вызывающее электронный переход, не белое, то существенно знать и величины типа $\langle q(t)_1 q' \rangle_0$. В частности, при монохроматическом возбуждении огибающая суммарного спектра горячей и обычной люминесценции равна [4]

$$I(\Omega, \Omega_0) \sim \int_0^{\infty} dt (2\pi\sigma_t^2)^{-1/2} \exp[-\gamma t - (\Omega - \Omega_t)^2 / 2\sigma_t^2], \quad (3)$$

где Ω_0 и Ω — частоты возбуждения и излучения, γ — константа радиационного распада,

$$\Omega_t = \bar{V}_t + (\Omega_0 - \bar{V}_0) \langle \{\hat{V}_t, \hat{V}_0\} \rangle_0 / 2 \langle \hat{V}_0^2 \rangle_0, \quad (4)$$

$$\sigma_t^2 = \langle \hat{V}_t^2 \rangle_0 - \langle \{\hat{V}_t, \hat{V}_0\} \rangle_0^2 / 4 \langle \hat{V}_0^2 \rangle_0, \quad (5)$$

фигурные скобки означают антикоммутатор, $V = H_1 - H_0$. Отметим, что величины типа фигурирующих в (4) и (5) определяют и огибающую зависящего от времени (переходного) спектра резонансного вторичного свечения [5].

Приведенные выше величины описывают колебательную релаксацию, если система имеет неограниченное число колебательных степеней свободы и обладает квазинепрерывным спектром колебательных возбуждений (предполагается, что гамильтонианы H_0 и H_1 эрмитовы и не зависят от времени). В противном случае, как известно, система не релаксирует, а совершает циклы Пуанкаре. В случае примесного центра нужным свойством обладает уже гармоническая решетка с квазинепрерывным фононным спектром. Эта простая модельная система, допускающая последовательное динамическое рассмотрение релаксации, и будет использоваться в данной работе.

Приведенные выше релаксационные характеристики (3)–(5) в случае гармонической решетки и линейного вибронного взаимодействия легко вычисляются [5]. Такое приближение достаточно хорошо оправдано, если вибронное взаимодействие слабое. Если же это не так, то необходим учет и членов, квадратичных по смещениям. При этом задача расчета релаксационных характеристик существенно усложняется из-за перепутывания нормальных колебаний при электронном переходе (называемого также вращением Душинского). В данной работе мы покажем, что эффект перепутывания нормальных координат в рассматриваемой задаче может быть точно учтен, если основное и возбужденное электронные состояния не вырождены.

Без ограничения общности квадратичное по смещениям ядер Q вибронное взаимодействие можно представить в виде

$$V = V_L + A_1^+ Q + \frac{1}{2} Q^2 + BQ. \quad (6)$$

Если электронные состояния не вырождены, то A_1 и Q — одностолбцовые матрицы с n элементами, A_1^+ и Q^+ — соответствующие сопряженные матрицы, B — эрмитова матрица $n \times n$, n — число учитываемых конфигурационных координат. Разложение матрицы конфигурационных координат Q по нормальным координатам x_i и y_j основного и возбужденного электронных состояний имеет вид

$$Q = \bar{Q}_0 + \sum_i S_{0i} x_i = \sum_j S_{1j} y_j, \quad (7)$$

причем

$$y_j = y_{0j} + \sum_i x_i c_{ij}, \quad (8)$$

S_{0i} и S_{1j} — одностолбцовые матрицы с n элементами, связанные соотношением $S_{0i} = \sum_j S_{1j} c_{ij}$, где

$$c_{ij} = S_{1j}^+ B S_{0i} (\omega_j^2 - \omega_i^2)^{-1}, \quad (9)$$

$$\sum_i S_{0i} S_{0i}^+ (\omega_j^2 - \omega_i^2)^{-1} = \sum_j S_{1j} S_{1j}^+ (\omega_j^2 - \omega_i^2)^{-1} = B^{-1}, \quad (10)$$

ω_i и ω_j — частоты колебаний, соответствующие нормальным координатам x_i и y_j . Подставим формулы (5) — (9) в (4) и (5). После простых вычислений получим

$$\Omega_t = \bar{V}_t + (\Omega_0 - \bar{V}_0) \langle \{A_t^+ \hat{Q}_t, \hat{Q}_0^+ A_0\} \rangle_0 / 2A_0^+ \langle \hat{Q}_0 \hat{Q}_0^+ \rangle_0 A_0, \quad (11)$$

$$\sigma_t^2 = A_t^+ \langle \hat{Q}_t \hat{Q}_t^+ \rangle_0 A_t - \langle \{A_t^+ \hat{Q}_t, \hat{Q}_0^+ A_0\} \rangle_0^2 / 4A_0^+ \langle \hat{Q}_0 \hat{Q}_0^+ \rangle_0 A_0, \quad (12)$$

где

$$\bar{V}_t = V_L + A_1^+ \bar{Q}_t + \frac{1}{2} \bar{Q}_t^+ B \bar{Q}_t, \quad (13)$$

$$\bar{Q}_t = \sum_j S_{1j} S_{1j}^+ A_0 \omega_j^{-2} \cos \omega_j t \quad (14)$$

— классические зависимости V и Q от времени, $A_t = A_1 + B \bar{Q}_t$,

$$\langle \hat{Q}_t \hat{Q}_t^+ \rangle_0 = \sum_i \omega_i^{-1} (\bar{n}_i + 1/2) D_i^+(t) S_{0i} S_{0i}^+ D_i(t), \quad (15)$$

$$\langle \{A_t^+ \hat{Q}_t, \hat{Q}_0^+ A_0\} \rangle_0 = \sum_i \omega_i^{-1} (2\bar{n}_i + 1) A_t^+ S_{0i} S_{0i}^+ \text{Re } D_i(t) A_0, \quad (16)$$

$\bar{n}_i = [\exp(-\omega_i/kT) - 1]^{-1}$. Здесь введена матричная функция

$$D_i(t) = B \sum_j S_{1j} S_{1j}^+ (\omega_j^2 - \omega_i^2)^{-1} (\cos \omega_j t + i(\omega_i/\omega_j) \sin \omega_j t).$$

Эту функцию можно вычислить, если перейти от суммирования по j к интегрированию по частоте. При этом вклад полюса подынтегрального выражения следует определить из второго уравнения в (10). Переходя также от суммирования по i к интегрированию по частоте, получим

$$\bar{Q}_t = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega t} \omega^{-1} \text{Im } \mathfrak{G}_1(\omega) A_0, \quad (17)$$

$$\langle \hat{Q}_t \hat{Q}_t^+ \rangle_0 = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega (2n(\omega) + 1) D^+(\omega, t) [\text{Im } \mathfrak{G}_0(\omega)] D(\omega, t), \quad (18)$$

$$\langle \{A_t^+ \hat{Q}_t, \hat{Q}_0^+ A_0\} \rangle_0 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega (2n(\omega) + 1) A_t^+ [\text{Im } \mathfrak{G}_0(\omega)] \text{Re } D(\omega, t) A_0, \quad (19)$$

где $n(\omega) = [\exp(-\omega/kT) - 1]^{-1}$,

$$D(\omega, t) = e^{i\omega t} (I + B\mathfrak{G}_1(\omega)) - R(\omega, t), \quad (20)$$

$$R(\omega, t) = iBe^{i\omega t} \operatorname{Im} \mathfrak{G}_1(\omega) + \frac{1}{\pi} B \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' (\omega^2 - \omega'^2)^{-1} (|\omega'| \cos \omega' t + \\ + i\omega \sin \omega' t) \operatorname{Im} \mathfrak{G}_1(\omega'). \quad (21)$$

Здесь введены матрицы динамических функций Грина в основном и возбужденном электронных состояниях, равные

$$\mathfrak{G}_0(\omega) = \sum_i S_{0i} S_{0i}^+ (\omega^2 - \omega_i^2 - i\omega\varepsilon)^{-1},$$

$$\mathfrak{G}_1(\omega) = \sum_j S_{1j} S_{1j}^+ (\omega^2 - \omega_j^2 - i\omega\varepsilon)^{-1}$$

(ε — бесконечно малая положительная величина); они связаны между собой уравнением Дайсона

$$\mathfrak{G}_1(\omega) = \mathfrak{G}_0(\omega) (I + B\mathfrak{G}_1(\omega)), \quad (22)$$

где I — единичная матрица $n \times n$.

Используя интегральное представление резольвенты

$$(\omega^2 - \omega'^2)^{-1} = \omega^{-1} \int_0^{\infty} \sin(\omega\tau) \cos(\omega'\tau) \exp(-\varepsilon\tau) d\tau,$$

$R(\omega, t)$ можно преобразовать к виду

$$R(\omega, t) = B \int_0^{\infty} d\tau \sin(\omega\tau) [g_1(t+\tau) + \omega^{-1}g_2(t+\tau)] \exp(-\varepsilon\tau), \quad (23)$$

где

$$g_1(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \operatorname{Im} \mathfrak{G}_1(\omega) d\omega, \quad (24)$$

$$g_2(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \omega \operatorname{Im} \mathfrak{G}_1(\omega) d\omega. \quad (25)$$

Подставляя эти формулы в (18) и учитывая (22), получаем

$$\langle \hat{Q}_t \hat{Q}_t^+ \rangle_0 = \langle QQ^+ \rangle_1 + \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega (2n(\omega) + 1) \{ R^+(\omega, t) [\operatorname{Im} \mathfrak{G}_0(\omega)] R(\omega, t) - \\ - 2 \operatorname{Re} e^{i\omega t} R^+(\omega, t) [\operatorname{Im} \mathfrak{G}_0(\omega)] (I + B\mathfrak{G}_1(\omega)) \}. \quad (26)$$

Заметим, что в случае квазинепрерывного фононного спектра, как это следует из формул (23) — (25), $g_1(t)$, $g_2(t)$, $R(\omega, t) \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$. Поэтому в соответствии с отмеченным выше соотношением $Q(\infty) = Q_1$ имеем $\langle \hat{Q}_{\infty} \hat{Q}_{\infty}^+ \rangle_0 = \operatorname{Sp} (\hat{Q}_0 \hat{Q}_0^+ Q_{\infty}) = \langle QQ^+ \rangle_1$.

Формулы (11), (12), (17), (19) — (26) решают рассматриваемую задачу. Действительно, зная $\mathfrak{G}_0(\omega)$ (нахождение этой функции есть задача локальной динамики решетки, решаемая методом Лифшица), по формуле (22) можно найти $\mathfrak{G}_1(\omega)$, а затем по формулам (11), (12), (17), (19), (20), (23) — (26) — и все искомые величины. Следует, однако, отметить, что использование полученных формул для конкретных рас-

четов возможно, если при электронном переходе в примесном центре силовые постоянные изменяются лишь для небольшого числа $\sim n$ сфер вокруг центра. Это предположение обычно выполняется.

Автор признателен Г. Завту за обсуждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rebane, K., Hizhnyakov, V., Tehver, I., ENSV TA Toimet., Füüs. Matem., 16, № 2, 207—232 (1967).
2. Saari, P., Rebane, K., Solid State Communs, 7, № 12, 887—890 (1969); Rebane, K., Saari, P., J. Luminescence, 16, № 3, 223—243 (1978).
3. Техвер И. Ю., Хижняков В. В., Ж. эксперим. и теор. физ., 69, вып. 2(8), 599—610 (1975).
4. Hizhnyakov, V., Kink, R., Selg, M., Sherman, A., In: Proceedings of the Second International Symposium «Ultrafast Phenomena in Spectroscopy», Reinhardtsbrunn G.D.R., 2, 1980, p. 468—472.
5. Хижняков В., Ребане И., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 26, № 3, 260—280 (1977).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
26/X 1981

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 31. KÕIDE
FÜSIKA * МАТЕМАТИКА. 1982, NR. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 31
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1982, № 1

А. ШЕРМАН

УДК 535.375

ОБ АВТОЛОКАЛИЗАЦИИ ЭКСИТОНОВ И ДЫРОК В КРИСТАЛЛЕ КСЕНОНА

A. SERMAN. EKSITONIDE JA AUKUDE AUTOLOKALISATSIOON KSENOONIKRISTALLIS

A. SERMAN. ON THE SELF-TRAPPING OF EXCITONS AND HOLES IN XENON CRYSTAL

(Представил В. Хижняков)

Как известно, в кристалле Хе имеет место явление автолокализации экситонов (в качестве обзора см., напр., [1]). Автолокализации же дырок в этих кристаллах до последнего времени обнаружить не удавалось [2]. Этим фактам можно дать простое объяснение, если предположить, что константы деформационного потенциала электрона σ_e и дырки σ_h имеют одинаковый знак. В этом случае перекрытие областей деформации кристалла вокруг электрона и дырки приводит к усилению взаимодействия с фононами каждой из квазичастиц, т. е. связывание их в экситон создает более благоприятные условия для автолокализации. При значительном перекрытии областей деформации, $\sigma_e = \sigma_h$ и равенстве эффективных масс электрона и дырки, $m_e = m_h$, константа деформационного потенциала экситона примерно вдвое превышает σ_h . Полагая $\Delta \ll R$ (Δ — высота барьера автолокализации для экситона, отсчитываемая от дна $1s$ -зоны, R — постоянная Ридберга экситона), можно