EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 31. KOIDE
FÜÜSIKA * MATEMAATIKA. 1982, NR. 1

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

https://doi.org/10.3176/phys.math.1982.1.18

УДК 535.37

В. ХИЖНЯКОВ

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ГОРЯЧАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СИСТЕМ С КВАДРАТИЧНЫМ ВИБРОННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

V. HIZNIAKOV. VONKERELAKSATSIOON JA KUUM LUMINESTSENTS VIBROONSE INTERAKTSIOONI RUUTSÕLTUVUSE 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 существенны 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 $\varrho(t) = \exp(-itH_1)\varrho_0 \exp(itH_1)$, где ϱ_0 — колебательная матрица плотности в начальный момент времени, которая при белом возбуждении равна $\varrho_0 = \exp(-H_0/kT)\times[\mathrm{Sp}\exp(-H_0/kT)]^{-1}$, H_0 и H_1 — колебательные гамильтонианы основного и возбужденного электронных состояний, $\hbar = 1$. В пределе $t\to\infty$ $\varrho(t)\to\varrho_1 = \exp(-H_1/kT)[\mathrm{Sp}\exp(-H_1/kT)]^{-1}$.

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

$$\bar{q}_t = \mathrm{Sp}[q\varrho(t)] = \langle q(t)_1\rangle_0, \tag{1}$$

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

Здесь q — некоторый оператор системы, $\hat{q}_t = q(t)_1 - \bar{q}_t$, $q(t)_1 = \exp(itH_1)q\exp(-itH_1)$, $\langle\ldots\rangle_k = \mathrm{Sp}(\ldots\varrho_k)$, $k = 0, 1$. Если под q понимать конфигурационную координату центра, то $\bar{q}_k$ определяет релаксацию ее среднего значения, а $\langle\hat{q}_t^2\rangle_0$ — временное поведение ее квадратичной 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]

$$I(\Omega, \Omega_0) \sim \int\limits_0^\infty dt (2\pi\sigma_t^2)^{-1/2} \exp[-\gamma t - (\Omega - \Omega_t)^2/2\sigma_t^2], \tag{3}$$

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

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

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

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

$$V = V_L + A_1^+ Q + \frac{1}{2} Q^+ B Q. \tag{6}$$

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

$$Q = \overline{Q}_0 + \sum_i S_{0i} x_i = \sum_j S_{1j} y_j, \tag{7}$$

причем

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

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

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

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

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

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

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

где

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

где

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

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

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

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

Заметим, что в случае квазинепрерывного фононного спектра, как это следует из формул (23)—(25), $g_1(t)$, $g_2(t)$, $R(\omega, t) \to 0$ при $t \to \infty$. Поэтому в соответствии с отмеченным выше соотношением $\varrho(\infty) = \varrho_1$ имеем $\langle \hat{Q}_\infty \hat{Q}_\infty^+ \rangle_0 = \mathrm{Sp}\,(\hat{Q}_0 \hat{Q}_0^+ \varrho_\infty) = \langle QQ^+ \rangle_1$.

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 расчетов 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», Reinhardsbrunn 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
FÜÜSIKA * MATEMAATIKA. 1982, NR. 1

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

УДК 535.375

А. ШЕРМАН

ОБ АВТОЛОКАЛИЗАЦИИ ЭКСИТОНОВ И ДЫРОК В КРИСТАЛЛЕ КСЕНОНА

A. ŠERMAN. EKSITONIDE JA AUKUDE AUTOLOKALISATSIOON KSENOONIKRISTALLIS

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

(Представил В. Хижняков)

Как известно, в кристалле Xe 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 $\Lambda \ll R$ (Λ — высота барьера автолокализации для экситона, отсчитываемая от дна $1s$-зоны, R — постоянная Ридберга экситона), можно