EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 20. KÖIDE
FÜÜSIKA * MATEMAATIKA. 1971, NR. 2

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 20
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1971, № 2

https://doi.org/10.3176/phys.math.1971.2.24

УДК 535.34

Р. ПРЭЭМ

О НАХОЖДЕНИИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ФУНКЦИИ СПЕКТРА ПРИМЕСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

R. PREEM. LISANDITSENTRI NEELDUMISSPEKTRI KARAKTERISTLIKU FUNKTSIOONI LEIDMISEST

R. PREEM. ON THE CALCULATION OF THE CHARACTERISTIC FUNCTION OF THE IMPURITY ABSORPTION SPECTRUM

Цель настоящего сообщения — дать явное выражение для характеристической функции $I_{ba}(t)$ спектра электронно-колебательного поглощения примесного центра с учетом двух эффектов сдвига равновесного положения и изменения частоты осциллятора.

Характеристическая функция электронно-колебательного поглощения примесного центра в кристалле выражается (в приближении Кондона) следующим образом [1, 2]:

$$I_{ba}(t) = |M_{ba}|^2 e^{it\mathcal{E}_0/\hbar} \operatorname{Sp}[e^{it/\hbar\cdot\hat{H}_b} \times \\ \times e^{-it/\hbar\cdot\hat{H}_a} e^{-\beta\hat{H}_a}]/\operatorname{Sp} e^{-\beta\hat{H}_a}. \tag{1}$$

Здесь $\hat{H}_a$ и $\hat{H}_b$ обозначают колебательные гамильтонианы в основном и возбужденном электронном состояниях соответственно:

$$\hat{H}_a = {}^1\!/_2\cdot[\hat{p}^2 + \omega_a^2 q^2], \\ \hat{H}_b = {}^1\!/_2\cdot[\hat{p}^2 + \omega_b^2 (q-a)^2]; \tag{2}$$

$\mathcal{E}_0 = \mathcal{E}_{b0} - \mathcal{E}_{a0}$ — разность чисто электронных энергий в переходе; $\beta = 1/kT$, где k — константа Больцмана и T — абсолютная температура; M_{ba} — электронный матричный элемент перехода.

Собственные функции гамильтонианов (2) выражаются в нормированном виде, как известно, следующим образом:

$$\varphi_{a,m} = \frac{1}{\sqrt{m!}} \sqrt[4]{\frac{\omega_a}{\hbar\pi}} e^{-q^2\omega_a/2\hbar} \operatorname{He}_m\left(\sqrt{\frac{2\omega_a}{\hbar}}\, q\right), \\ \varphi_{b,n} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sqrt[4]{\frac{\omega_b}{\hbar\pi}} e^{-(q-a)^2\omega_b/2\hbar} \operatorname{He}_n\left(\sqrt{\frac{2\omega_b}{\hbar}}\,(q-a)\right). \tag{3}$$

Здесь $\operatorname{He}_m(x)$ обозначает эрмитовый полином m-го порядка (ассоциированный с весом $\exp(-x^2/2)$).

Покажем, что $I_{ba}(t)$ можно найти в явном виде путем вычисления шпуров в формуле (1) на собственных функциях $\varphi_{a,m}$. Имеем

$$I_{ba}(t)=|M_{ba}|^2 e^{it\mathcal{E}_0/\hbar}\cdot e^{\beta\hbar\omega_a/2}\cdot(1-e^{-\beta\hbar\omega_a})\times$$
$$\times\int_{-\infty}^{\infty}dq\sum_{m=0}^{\infty}\varphi_{a,m}(q)\,e^{it/\hbar\cdot\hat{H}_b}\,e^{-it/\hbar\cdot\hat{H}_a}\,e^{-\beta\hat{H}_a}\cdot\varphi_{a,m}(q). \tag{4}$$

Это можно переписать в виде

$$I_{ba}(t)=K\cdot\int_{-\infty}^{\infty}dq\cdot e^{it/\hbar\cdot\hat{H}_b}\cdot\sum_{m=0}^{\infty}e^{-(\beta+it/\hbar)\hbar\omega_a(m+{}^1/_2)}\cdot\varphi_m(q')\varphi_m(q), \tag{5}$$

где K — постоянная; после интегрирования следует подставить $q'=q$. С помощью формулы Мелера [3] для суммирования

$$\sum_{m=0}^{\infty}\frac{z_a^m}{m!}\mathrm{He}_m\left(\sqrt{\frac{2\omega_a}{\hbar}}\cdot q'\right)\mathrm{He}_m\left(\sqrt{\frac{2\omega_a}{\hbar}}q\right)=$$
$$=\frac{1}{\sqrt{1-z_a^2}}\cdot\exp\left\{-\frac{(q'^2+q^2)z_a^2-2q'qz_a}{\hbar(1-z_a^2)}\cdot\omega_a\right\} \tag{6}$$

представим $I_{ba}(t)$ в виде

$$I_{ba}(t)=K\cdot e^{-(\beta+it/\hbar)\cdot\hbar\omega_a/2}\cdot e^{it/\hbar\cdot\hat{H}_b}\cdot\sqrt{\frac{\omega_a}{\hbar\pi}}\times$$
$$\times\frac{1}{\sqrt{1-z_a^2}}\cdot\exp\left\{-\frac{(q'^2+q^2)(1+z_a^2)-4q'qz_a}{2\hbar(1-z_a^2)}\omega_a\right\}, \tag{7}$$

где

$$z_a=\exp[-(\beta+it/\hbar)\hbar\omega_a]. \tag{8}$$

Дальше используем соотношение

$$f(q',q)=\int_{-\infty}^{\infty}dq''\cdot f(q',q'')\cdot\sum_{n=0}^{\infty}\varphi_{b,n}(q'')\varphi_{b,n}(q), \tag{9}$$

справедливое для всякой обычной функции $f(q',q)$, разлагаемой в ряд по функциям $\varphi_{b,n}$. При помощи этого соотношения представим

$$I_{ba}(t)=|M_{ba}|^2(1-e^{-\beta\hbar\omega_a})\cdot e^{it\mathcal{E}_0'/\hbar}\cdot\frac{\sqrt{\omega_a\omega_b}}{\hbar\pi}\cdot\frac{1}{\sqrt{1-z_a^2}}\times$$
$$\times\iint_{-\infty}^{\infty}dq'dq''\cdot\exp\left\{-\frac{(q'^2+q''^2)(1+z_a^2)-4q'q''z_a}{2\hbar(1-z_a^2)}\cdot\omega_a\right\}\times$$
$$\times\exp\{-(q''-a)^2\omega_b/2\hbar-(q'-a)^2\omega_b/2\hbar\}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{z_b^n}{n!}\times \tag{10}$$
$$\times\mathrm{He}_n\left(\sqrt{\frac{2\omega_b}{\hbar}}(q''-a)\right)\mathrm{He}_n\left(\sqrt{\frac{2\omega_b}{\hbar}}(q'-a)\right),$$

где

$$\mathcal{E}_0'=\mathcal{E}_0-\hbar\omega_a/2+\hbar\omega_b/2 \tag{11}$$

и

$$z_b=\exp(i\omega_b t). \tag{12}$$

Используя формулу Мелера еще раз, получим

$$I_{ba}(t)=|M_{ba}|^2(1-e^{-\beta\hbar\omega_a})e^{it\mathcal{E}_0'/\hbar}\frac{\sqrt{\omega_a\omega_b}}{\hbar\pi}\cdot\frac{1}{\sqrt{(1-z_a^2)(1-z_b^2)}}\times$$

$$\times\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int dq'dq''\exp\left\{-\frac{(q'^2+q''^2)(1+z_a^2)-4z_aq'q''}{2\hbar(1-z_a^2)}\cdot\omega_a\right\}\times \tag{13}$$

$$\times\exp\left\{-\frac{[(q'-a)^2+(q''-a)^2](1+z_b^2)-4z_b(q'-a)(q''-a)}{2\hbar(1-z_b^2)}\cdot\omega_b\right\}.$$

Интеграл в этой формуле вычисляется элементарно и в результате получается характеристическая функция спектра примесного поглощения

$$I_{ba}(t)=2|M_{ba}|^2(1-e^{-\beta\hbar\omega_a})e^{it\mathcal{E}_0'/\hbar}\cdot\frac{\sqrt{\omega_a\omega_b}}{\omega_a+\omega_b}\cdot\frac{1}{1-z_az_b}\times$$

$$\times\frac{1}{\sqrt{1-\left(\frac{\omega_a-\omega_b}{\omega_a+\omega_b}\right)^2\left(\frac{z_a-z_b}{1-z_az_b}\right)^2}}\cdot\exp\left\{-\varkappa^2\frac{(1-z_a)(1-z_b)}{1-z_az_b}\times\right.$$

$$\left.\times\frac{1}{1-\frac{\omega_a-\omega_b}{\omega_a+\omega_b}\frac{z_a-z_b}{1-z_az_b}}\right\}, \tag{14}$$

где

$$\varkappa^2=a^2/\hbar\cdot\omega_a\omega_b/(\omega_a+\omega_b). \tag{15}$$

Это выражение для $I_{ba}(t)$ можно переписать также следующим образом:

$$I_{ba}(t)=2|M_{ba}|^2(1-e^{-\beta\hbar\omega_a})\cdot e^{it\mathcal{E}_0'/\hbar}\cdot\frac{1}{(1-z_a)(1-z_b)}\times$$

$$\times\frac{1}{\sqrt{\omega_a\frac{1+z_a}{1-z_a}+\omega_b\frac{1+z_b}{1-z_b}}}\cdot\frac{1}{\sqrt{\frac{1}{\omega_a}\frac{1+z_a}{1-z_a}+\frac{1}{\omega_b}\frac{1+z_b}{1-z_b}}}\times$$

$$\times\exp\left\{-\frac{a^2}{\hbar}\cdot\frac{1}{\frac{1}{\omega_a}\cdot\frac{1+z_a}{1-z_a}+\frac{1}{\omega_b}\frac{1+z_b}{1-z_b}}\right\}. \tag{16}$$

При $\omega_a=\omega_b$ или при $a=0$ эта формула переходит в ранее известные.

Как отмечено в [4], в фурье-спектроскопии непосредственно измеряется именно характеристическая функция (точнее, в основном варианте метода ее действительная часть). Поэтому можно надеяться, что формулы (14), (16) допускают непосредственное сравнение с экспериментом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Huang K., Rhys A., Proc. Roy. Soc. (London), A 204, 413 (1951).
2. Lax M., Chem. Phys., 20, 1752 (1952).
3. Бейтмен Г., Эрдейш А., Высшие трансцендентные функции, 2, 1966, с. 194.
4. Ребане К., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 19, 299 (1970).

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
11/I 1971