

УДК 535.34

В. ХИЖНЯКОВ

ФАЗОВАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

1. При исследовании фазовой релаксации возбужденного состояния вещества в качестве модельной системы рассматривается квазиспин, квадратично взаимодействующий с большим числом N гармонических осцилляторов. Примером физической реализации этой системы может служить примесный центр в кристалле, в котором квазиспину соответствует оптический электрон с двумя уровнями, а осцилляторам соответствуют нормальные колебания кристалла. Важным эвристическим достоинством этой модели является возможность точного рассмотрения в рамках относительно простой гамильтоновой системы. Фазовая релаксация в этой системе возникает как естественное свойство временного развития возбужденного состояния в физически актуальной области времен $t \ll T_0$ (T_0 — характерный период циклов Пуанкаре). Она проявляется, в частности, в затухании (при $t \ll T_0$) фурье-образа спектра электронно-колебательных переходов с ростом фурье-переменной t , причем скорость затухания определяет ширину γ бесфононной линии (БФЛ).

После работ Д. Е. МакКамбера [1] и М. А. Кривоглаза [2], использовавших для расчета γ приближение слабого квадратичного электрон-фононного взаимодействия, было проведено значительное число исследований, имеющих цель выйти за рамки отмеченного приближения (см., напр., [3-6]). Во всех этих работах использовался общий подход — суммирование T -упорядоченного ряда возмущений, каждый член которого вычисляется в пределе $t \rightarrow \infty$; полученное выражение для γ (оно впервые было найдено Г. Е. Левенсоном [3] и И. С. Осадько [4]) также оказалось одинаковым (соответствующую формулу см. ниже).

Недавно автор настоящей статьи [7, 8] предложил новый метод учета квадратичного вибронного взаимодействия, не использующий T -упорядоченного разложения. Этот метод позволил найти временное поведение фурье-образа при конечных t . Было показано, что в физически актуальной области $t \ll T_0$ закон затухания фурье-образа определяется иным, чем в [3-6], параметром.

Существенное отличие метода [7, 8] от метода T -упорядоченного разложения, использованного в предыдущих работах, затрудняет выяснение причин расхождения полученных результатов. С целью устранения этой трудности в данной работе дается вывод найденного в [7, 8] соотношения с использованием метода T -упорядоченного разложения. При этом мы, в отличие от авторов работ [3-6], не переходим к пределу $t \rightarrow \infty$ до суммирования членов ряда (наше рассмотрение выполнено при произвольных t). Это позволило в рамках одного подхода получить результаты обеих теорий и выяснить причину их расхождения: оно обусловлено некорректной заменой в [3-6] порядка операций бесконечного суммирования и предельного перехода $t \rightarrow \infty$. Ре-

зультат работы [3-6] может быть также получен, если в формулах точного суммирования поменять порядок предельных переходов $N \rightarrow \infty$ и $t \rightarrow \infty$, взяв вначале предел $t \rightarrow \infty$, а затем $N \rightarrow \infty$ (правильно вначале взять предел $N \rightarrow \infty$ и лишь затем $t \rightarrow \infty$, что соответствует выполнению условия $t \ll T_0$).

2. Как известно, (см., напр., [1, 2]), фурье-образ спектра электронно-колебательных переходов в рассматриваемой модели в адиабатическом приближении и в приближении Кондона имеет вид

$$F(t) = \langle \hat{T} \exp [i \int_0^t ds V(-s)] \rangle, \quad (1)$$

где $V = H_2 - H_1$ — оператор электрон-фононного взаимодействия, H_1 и H_2 — колебательные гамильтонианы кристалла в основном и в возбужденном электронных состояниях центра, $V(-s) = \exp(-isH_1) \times \times V \exp(isH_1)$, $\langle \dots \rangle$ — знак квантово-статистического усреднения по колебаниям в исходном электронном состоянии, \hat{T} — оператор хронологического упорядочения;

$$H_1 = \sum_{i=1}^N \omega_i (a_i^\dagger a_i + 1/2),$$

$$V = V_0 + (aQ) + \frac{1}{2} (QbQ),$$

$$Q = \sum_i e_i (2\omega_i)^{-1/2} (a_i^\dagger + a_i)$$

— конфигурационные координаты, $e_i \sim N^{-1/2}$, $\sum_i (e_i^2) = 1$, a_i^\dagger и a_i

— операторы рождения и уничтожения фона частоты ω_i , $\hbar = 1$ (в гармоническом приближении слагаемое (aQ) не дает вклад в ширину БФЛ и в дальнейшем не учитывается). Мы считаем, что фононный спектр квазинепрерывный: $\omega_{i+1} - \omega_i \sim \bar{\omega} N^{-1}$, где $\bar{\omega}$ — средняя частота фононов и $N \gg 1$. В этом случае в рассматриваемой модели квадратичного электрон-фононного взаимодействия V при отличной от нуля температуре T бесфононная квазилиния есть огибающая большого числа дискретных линий, отстоящих друг от друга на расстоянии $\sim T_0^{-1}$. При больших N (в кристалле $N \geq 10^{20}$) T_0 астрономически велико и структура не разрешается. Поэтому бесфононная квазилиния фактически является бесфононной линией с шириной γ . При низких температурах γ мало (при $T \rightarrow 0$ $\gamma \sim T^7$ [1, 2]), а БФЛ является наиболее узкой линией в спектре. Поэтому γ может быть найдена по скорости затухания фурье-образа $F(t)$ с ростом t в области $\bar{\omega}^{-1} \ll t \ll T_0$. В рассматриваемой модели для этого следует вначале вычислить $F(t)$ при конечных t , затем взять предел $F(t) \equiv F(t; N)$ при $N \rightarrow \infty$, а тогда определить скорость затухания $F(t; \infty)$ при $t \rightarrow \infty$.

3. В данной работе, как и в [5], в целях упрощения расчета используется приближение вращающейся волны

$$V = \omega_0 + bA + A,$$

где ω_0 — частота чисто-электронного перехода, $A = \sum_i e_i (2\omega_i)^{-1/2} a_i$ (это приближение хорошо выполняется, например, в случае узких псевдолокальных мод). Тогда

$$F(t) = \exp \left[i \bar{\omega}_0 t + \int_0^t dt' l(t') \right],$$

где $\bar{\omega}_0 = \omega_0 + b \langle A + A \rangle$,

$$l(t) = \sum_{n=1}^{\infty} (ib)^{n+1} \int_0^t ds_1 \int_0^{s_1} ds_2 \dots \int_0^{s_{n-1}} ds_n \langle A^+(-t) A(-t) \times \\ \times A^+(-s_1) A(-s_1) A^+(-s_2) A(-s_2) \dots A^+(-s_n) A(-s_n) \rangle_c, \quad (2)$$

c — индекс, означающий, что учитываются только связанные диаграммы. При низкой температуре основной вклад в $l(t)$ дают диаграммы с циклическим спариванием операторов; такие диаграммы содержат один «малый» коррелятор $g_1(s_n - t) = \langle A^+(-t) A(-s_n) \rangle$ и n «больших» корреляторов $g(s_k - s_{k-1}) = \langle A(-s_{k-1}) A^+(-s_k) \rangle$:

$$l(t) \simeq \sum_{n=1}^{\infty} (ib)^{n+1} \int_0^t ds_1 \int_0^{s_1} ds_2 \dots \int_0^{s_{n-1}} ds_n g_1(s_n - t) g(s_1 - t) g(s_2 - s_1) \dots \\ \dots g(s_n - s_{n-1}). \quad (2a)$$

Учтем, что при $t > 0$

$$l(t) = (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega t} \lambda(\omega), \quad (3)$$

где

$$\lambda(\omega) = \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t} l(t). \quad (4)$$

Подставим (2a) в (4) и поменяем порядок интегрирования на обратный

$$\lambda(\omega) = \sum_{n=1}^{\infty} (ib)^{n+1} \int_0^{\infty} ds_n \int_{s_n}^{\infty} ds_{n-1} \dots \\ \dots \int_{s_1}^{\infty} dt e^{-i\omega t} g_1(s_n - t) g(s_1 - t) g(s_2 - s_1) \dots g(s_n - s_{n-1}). \quad (5)$$

Учтем, что

$$g_1(s) = \pi^{-1} \int_0^{\infty} d\omega' \varphi_1(\omega') e^{i\omega' s}, \quad (6)$$

где

$$\varphi_1(\omega) = n(\omega) \operatorname{Im} G_1(\omega), \\ n(\omega) = (\exp(\omega/kT) - 1)^{-1}, \\ G_1(\omega) = \sum_i e_i^2 (\omega^2 - \omega_i^2 - i\varepsilon\omega)^{-1}, \quad \varepsilon \rightarrow 0,$$

— динамическая функция Грина в основном электронном состоянии. Подставляя (6) в (5) и переходя к переменным интегрирования $\tau = s_n$, $\tau_1 = t - s_1$, $\tau_2 = s_1 - s_2$, ... $\tau_n = s_{n-1} - s_n$, получаем

$$\lambda(\omega) = (i/2\pi) \int_0^{\infty} d\tau \int_0^{\infty} d\omega' e^{-i\omega'\tau} \varphi_1(\omega') \sum_{n=1}^{\infty} b^{n+1} \varphi^n(\omega + \omega'),$$

где

$$\varphi(\omega) = i \int_0^{\infty} d\tau e^{-i\omega\tau} g(\tau) = (n(\omega) + 1) G_1(\omega). \quad (7)$$

Суммирование по n дает

$$\lambda(\omega) = (ib^2/2\pi) \int_0^{\infty} d\omega' \int_0^{\infty} d\tau e^{-i\omega\tau} \varphi_1(\omega') \varphi_2(\omega + \omega'), \quad (8)$$

где

$$\varphi_2(\omega) = \varphi(\omega) / (1 - b\varphi(\omega)) \simeq (n(\omega) + 1) G_2(\omega), \quad (9)$$

$G_2(\omega) = G_1(\omega) / (1 - bG_1(\omega))$ — динамическая функция Грина в воз-

бужденном состоянии центра. Здесь учтено, что $G_1(\omega) \rightarrow 0$, $\omega \rightarrow 0$; поэтому в случае низких температур $|n(\omega)G_1(\omega)| \ll |1 - bG_1(\omega)|$. Формулу (9) можно переписать также в виде

$$\varphi_2(\omega) \simeq i \int_0^{\infty} ds e^{-i\omega s} g_2(s), \quad (9a)$$

где

$$g_2(s) = \pi^{-1} \int_0^{\infty} d\omega (n(\omega) + 1) e^{i\omega s} \text{Im } G_2(\omega). \quad (10)$$

Подставим формулы (8) и (9a) в (3). Интеграл по ω дает $2\pi\delta(s + \tau - t)$. Последующее интегрирование по s приводит к выражению

$$l(t) \simeq -b^2 \int_0^t d\tau g_1(\tau - t) g_2(t - \tau) = -b^2 \int_0^t d\tau g_1(-\tau) g_2(\tau). \quad (11)$$

Скорость $(\gamma/2)$ фазовой релаксации электронного возбуждения и ширина БФЛ определяются асимптотическим значением действительной части $-l(t)$ при $t \gg \bar{\omega}^{-1}$, но $t \ll N\bar{\omega}^{-1}$:

$$\frac{\gamma}{2} = b^2 \text{Re} \int_0^t d\tau g_1(-\tau) g_2(\tau), \quad \bar{\omega}^{-1} \ll t \ll N\bar{\omega}^{-1}. \quad (12)$$

Если вначале взять предел $N \rightarrow \infty$, соответствующий переходу к непрерывным (затухающим при $|\tau| \rightarrow \infty$) корреляционным функциям $g_1(-\tau)$ и $g_2(\tau)$, то формула (12) приводится к виду

$$\frac{\gamma}{2} = b^2 \text{Re} \int_0^t d\tau g_1(-\tau) g_2(\tau), \quad t \rightarrow \infty. \quad (12a)$$

При этом асимметрия БФЛ оказывается равной

$$\alpha = b^2 \text{Im} \int_0^t d\tau (l(\tau) - l(t)) = \frac{b^2}{2} \text{Im} \int_0^t \int_0^t d\tau d\tau' g_1(-\tau - \tau') g_2(\tau + \tau'), \quad t \rightarrow \infty. \quad (13)$$

Формулы (12) и (13) согласуются с аналогичными формулами (29) и (30) из работы [8] (во второй строке формулы (30) из работы [8] опущена $1/2$), где они были получены иным методом в более общей модели.

4. В целях сравнения с теорией [2-4] перепишем формулу (12) в виде суммы по фононам

$$\frac{\gamma}{2} = b^2 \text{Re} \sum_{ij} \frac{e_{1i}^2 e_{2j}^2}{4\omega_{1i}\omega_{2j}} \bar{n}_i (\bar{n}_j + 1) \int_0^t e^{i(\omega_j - \omega_i)\tau} d\tau, \quad \bar{\omega}^{-1} \ll t \ll N\bar{\omega}^{-1}. \quad (14)$$

Основной вклад в γ дает область $|\omega_{2j} - \omega_{1i}| \sim \gamma \ll \bar{\omega}$, где $\bar{n}_j \approx \bar{n}_i$ ($e_{1i} \equiv e_i$, $\omega_{1i} \equiv \omega_i$, $e_{2j}^2 = (2\omega_{2j}/\pi) \int_{\omega_{2j}-\varepsilon}^{\omega_{2j}+\varepsilon} d\omega \text{Im } G_2(\omega)$, $\varepsilon \rightarrow 0$, ω_{2j} — частота колебаний в возбужденном состоянии; см. [7, 8]). Область $|\omega_{1i} - \omega_{2j}| \sim N^{-1}\bar{\omega}$, в которой существен дискретный характер частот ω_{1i} и ω_{2j} при рассматриваемых $t \ll N\bar{\omega}^{-1}$, не дает вклад в γ . Поэтому в (13) можно сразу перейти к пределу $N \rightarrow \infty$, заменив суммы на интегралы по частотам ω и ω' и сместив последние в комплексную плоскость на $\pm i\varepsilon$, $\varepsilon \rightarrow 0$ таким образом, чтобы отсутствовали расходящиеся при $t \rightarrow \infty$ члены. Перейдем вначале от суммы по i к интегралу по ω

$$\frac{\gamma}{2} \simeq \frac{b^2}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega n(\omega) (n(\omega) + 1) \operatorname{Im} \bar{G}_1^*(\omega) \times \\ \times \operatorname{Im} \sum_j \frac{e_{2j}^2 \{1 - \exp [i(\omega^2_j - \omega)t - \varepsilon t]\}}{2\omega_{2j}(\omega - \omega_{2j} - i\varepsilon)}, \quad (15)$$

$\varepsilon \rightarrow 0$, $N, t \rightarrow \infty$ ($t \ll N\bar{\omega}^{-1}$). Здесь функция Грина $\bar{G}_1^*(\omega) = \lim_{N \rightarrow \infty} \bar{G}_1^*(\omega)$, $N \rightarrow \infty$, является аналитической функцией, содержащей полюсы только в нижней части комплексной плоскости. В формуле (15) область интегрирования можно замкнуть в контур, охватывающий комплексную плоскость снизу. Тогда

$$\frac{\gamma}{2} \simeq \pi^{-1} b^2 \operatorname{Re} \oint d\omega n(\omega) (n(\omega) + 1) \bar{G}_1^*(\omega) G_2(\omega), \quad (15a)$$

причем $\bar{G}_2(\omega) = \lim_{N \rightarrow \infty} G_2(\omega)$, $N \rightarrow \infty$ (при таком интегрировании второе слагаемое в (15) в квадратных скобках затухает с ростом t и поэтому не дает вклад в γ). Формула (15a) отличается от соответствующей низкотемпературной формулы из [4-6]

$$\frac{\gamma_1}{2} = \pi^{-1} b^2 \int_0^{\infty} d\omega n(\omega) (n(\omega) + 1) \operatorname{Im} \bar{G}_1(\omega) \operatorname{Im} \bar{G}_2(\omega). \quad (16)$$

Последняя может быть получена из формулы (15), если вначале перейти к пределу $t \rightarrow \infty$ (при этом второе слагаемое в (15) в квадратных скобках обращается в нуль), а затем взять предел $N \rightarrow \infty$. Как отмечалось выше, эта процедура неверна.

В [4-6] для получения формулы (16) был использован иной, но также неверный путь: в исходной формуле (2) вначале вычислялись пределы $t, N \rightarrow \infty$ и лишь после этого проводилось суммирование по всем порядкам n взаимодействия. В рассматриваемом случае низких температур этот путь прослеживается особенно просто. Действительно, в этом случае (см. 2a)

$$l(\infty) \simeq \sum_{n=1}^{\infty} (ib)^{n+1} \int_0^{\infty} dx_1 \int_0^{x_1} dx_2 \dots \int_0^{x_{n-1}} dx_n g(x_1) g(x_2 - x_1) \dots \\ \dots g(x_n - x_{n-1}) g_1(x_n) = \sum_{n=1}^{\infty} (ib)^{n+1} \iint \dots \int d\tau_1 d\tau_2 \dots \\ \dots d\tau_n g(-\tau_1) g(-\tau_2) \dots g(-\tau_n) g_1(-\tau_1 - \tau_2 \dots - \tau_n) \quad (17)$$

($x_h = t - s_h$, $\tau_h = x_{h-1} - x_h$, $\tau_1 = x_1$; функции $g(\tau)$ и $g_1(\tau)$ считаются непрерывными, они затухают до нуля при $|\tau| \rightarrow \infty$). Подставляя в это выражение формулу (6) и учитывая (7) и (9), действительно получаем (16).

Разница формул (15) и (16) хорошо видна, например, в модели

$$G_{1,2}(\omega) = \omega \omega_{1,2} [2\omega_1^3 (\omega - \omega_{1,2} - i\Gamma_{1,2}/2)]^{-1}, \quad (18)$$

описывающей псевдолокальное колебание (ω_1 и $\omega_2 = \omega_1/(1 - b/2\omega_1^2)$ — частоты, а Γ_1 и $\Gamma_2 = \Gamma_1\omega_2/\omega_1$ — константы затухания этого колебания в основном и в возбужденном электронных состояниях). В этой модели при $\Gamma_{1,2} \ll kT \ll \omega_{1,2}$

$$g_1(-\tau) = \Gamma_1 (2\pi\omega_1^2)^{-1} \int_0^{\infty} d\omega \omega n(\omega) e^{-i\omega\tau} [(\omega - \omega_1)^2 + \Gamma_1^2/4]^{-1}, \\ g_2(\tau) \simeq (\omega_2^2/2\omega_1^3) e^{i\omega_2\tau - \Gamma_2|\tau|/2}.$$

Поэтому (см. (12))

$$\gamma \simeq \frac{2\Delta^2\Gamma_1}{\pi\omega_1} \operatorname{Im} \int_0^\infty \frac{d\omega \omega n(\omega) [e^{i(\omega_2-\omega)t - \Gamma_1 t/2} - 1]}{[(\omega - \omega_1)^2 + \Gamma_1^2/4] (\omega - \omega_2 - i\Gamma_2/2)}$$

$\Delta = \omega_2 - \omega_1$; $t \rightarrow \infty$. В рассматриваемом случае $\Gamma_{1,2} \ll kT \ll \omega_{1,2}$ в этой формуле путь интегрирования можно распространить в отрицательную область ω , после чего его можно замкнуть в комплексной плоскости на бесконечности снизу. В результате мы получим для γ простую аррениусную температурную зависимость:

$$\gamma \simeq 2\Delta^2\Gamma_1(\Delta^2 + \Gamma_1^2)^{-1} e^{-\omega_1/kT} \quad (19)$$

($\Gamma = (\Gamma_1 + \Gamma_2)/2$). В то же время формула (16) дает би-аррениусную зависимость [5]:

$$\gamma_1 = \Delta^2(\Delta^2 + \Gamma^2)^{-1} (\Gamma_1 e^{-\omega_1/kT} + \Gamma_2 e^{-\omega_2/kT}). \quad (20)$$

Мы считаем, что последняя формула (20) неверна.

В заключение отметим, что предложенный в данной работе метод суммирования членов бесконечного ряда T -упорядоченного разложения фурье-образа оптического спектра при низкой температуре может оказаться полезным и в других задачах, например, при рассмотрении спектров электронных возбуждений в магнитных и в неупорядоченных системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. McCumber, D. E. // J. Math. Phys., 1964, 5, № 4, 508—521.
2. Кривоглаз М. А. // ФТТ, 1964, 6, № 6, 1707—1717.
3. Lovenson, G. E. // Phys. status solidi (b), 1971, 43, 743—753.
4. Осадько И. С. // УФН, 1979, 128, № 1, 31—67; ФТТ, 1972, 14, № 10, 2927—2934; 1975, 17, № 11, 3180—3187; 1977, 72, № 4, 1575—1588.
5. Abram, I. I. // J. Chem. Phys., 1977, 25, № 1, 87—102.
6. Skinner, J. L., Hsu, D. // J. Phys. Chem., 1986, 90, 4931—4938; Hsu, D. J., Skinner, J. L. // J. Chem. Phys., 1984, 81, № 4, 1604—1613; 1985, 83, № 5, 2107—2115.
7. Хижняков В. // Тр. Ин-та физики АН ЭССР, 1986, 59, 55—74; Hizhnyakov, V. // Proc. Acad. Sci. SSR. Phys. Math., 1987, 36, № 4, 353—363.
8. Hizhnyakov, V. // J. Phys. C: Solid State Phys., 1987, 20, № 35, 6073—6087.

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
6/VI 1988

V. HIZHNYAKOV

ELEKTRONERGASTUSE FAASIRELAKSATSIOON MADALAL TEMPERATUURIL

Pöörleva laine lähendis on summeeritud ajaliselt korrastatud rida, mis määrab elektronvõnkespektri Fourier' pöörde, ja leitud viimase kustumiseseadus Fourier' muutuva suurte piirväärtustel. Fourier' pöörde kustumiskonstandi avaldis määrab foononivaba joone laiuse ja elektronergastuse faasirelaksatsiooni kiiruse. See kiirus on erinev ergastuste tekke- ja annihileerimisprotsesside puhul. Saadud valemid erinevad teiste teooriate analoogilistest avaldistest. On analüüsitud lahkumineku põhjusi.

V. HIZHNYAKOV

PHASE RELAXATION OF ELECTRONIC EXCITATION AT LOW TEMPERATURES

The Fourier transform of optical spectra is calculated in rotating wave approximation at low temperatures by using the proposed method of direct summing of the corresponding timeordered series. The decay law of the Fourier transform in case of large Fourier variable is found. The corresponding decay constant determines the width of the zero-phonon line and the phase relaxation rate of the electronic excitation. The obtained constant is different for the processes with creation and with destruction of electronic excitation. These results differ from those of other nonperturbative theories of phase relaxation. The causes of differences are discussed.