EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 24. KÕIDE
FÜÜSIKA * MATEMAATIKA. 1975. NR. 3

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 24
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1975, № 3

https://doi.org/10.3176/phys.math.1975.3.15

УДК 535.342.2

В. ЛООРИТС

ФОРМА ОПТИЧЕСКОЙ ПОЛОСЫ ОРБИТАЛЬНОГО СИНГЛЕТ-ТРИПЛЕТНОГО ПЕРЕХОДА СО СПИНОМ 1/2

V. LOORITS. ORBITAALSELE SINGLETT-TRIPLETTSIIRDELE VASTAVA OPTILISE RIBA KUJU, KUI SPIN ON 1/2

V. LOORITS. OPTICAL BAND SHAPE OF THE ORBITAL SINGLET-TRIPLET TRANSITION WITH SPIN 1/2

Полуклассический расчет оптических спектров $A \rightarrow T$ перехода примесных центров кристаллов со спином электронов 1/2 выполнен в известной работе К. Чо [1]. Однако в результате использования метода Монте-Карло полученные им спектры ступенчаты и лишены особенностей. Поэтому представляет интерес провести расчет этих спектров более точными методами.

Отметим, что помимо случаев, рассмотренных ранее (см. [1]), имеется еще один, допускающий простой численный расчет. Это случай взаимодействия только с e-колебаниями, но при учете спин-орбитального взаимодействия.

Будем исходить из выражений (2.4)—(2.6) работы [1]. После перехода к новому базису

$$|\alpha^\pm\rangle=\frac{1}{\sqrt{3}}(\pm e^{-i300^\circ}|x^\pm\rangle+e^{-i150^\circ}|y^\pm\rangle+|z^\mp\rangle),$$

$$|\beta^\pm\rangle=\frac{1}{\sqrt{3}}(\pm e^{-i60^\circ}|x^\pm\rangle+e^{-i30^\circ}|y^\pm\rangle+|z^\mp\rangle), \tag{1}$$

$$|\gamma^\pm\rangle=\frac{1}{\sqrt{3}}(\pm e^{+i180^\circ}|x^\pm\rangle+e^{+i90^\circ}|y^\pm\rangle+|z^\mp\rangle)$$

оператор взаимодействия вырожденных электронных состояний принимает вид

$$H_{\mathrm{int}}=\begin{pmatrix} \overset{+}{V} & 0 \\ 0 & \overset{-}{V} \end{pmatrix}, \tag{2}$$

где

$$V=\frac{\lambda}{2}\begin{pmatrix} 1 & q_- & q_+ \\ q_+ & 1 & q_- \\ q_- & q_+ & -2 \end{pmatrix}, \tag{3}$$

а

$$q_\pm=\frac{2b}{\sqrt{3}\,\lambda}(Q_3\pm iQ_2).$$

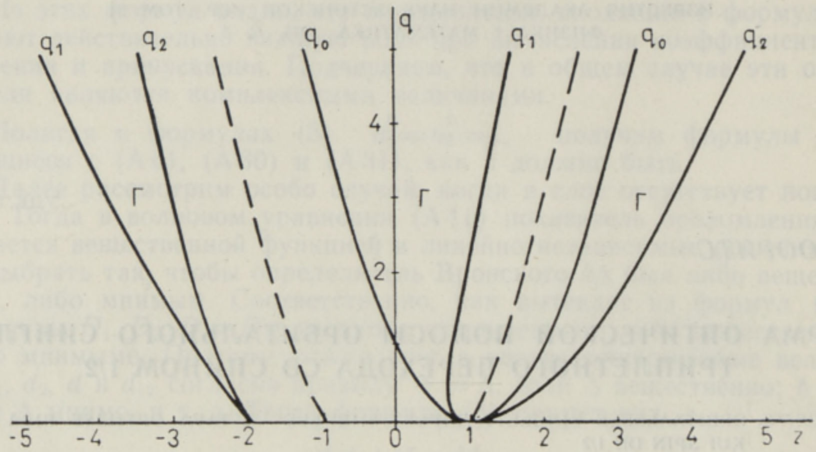

Рис. 1. Область интегрирования Γ, корни полинома $P(z,q)$ (сплошные линии) и кривая перемены знака выражения z^2-1-q^2 в (13) (пунктирная линия).

Здесь b и λ — параметры электрон-фононного и спин-орбитального взаимодействий, а Q_2, Q_3 — симметризованные координаты e-колебаний.

В полуклассическом приближении, справедливом при сильном электронно-колебательном взаимодействии, форма полосы оптического спектра дается функцией плотности распределения [2]

$$F(E)=\frac{1}{\pi}\lim_{\varepsilon\to 0}\operatorname{Im}\left\langle\frac{1}{3}\operatorname{Sp}(E-i\varepsilon-V)^{-1}\right\rangle. \tag{4}$$

Скобки $\langle\rangle$ обозначают статистическое усреднение по колебательным состояниям:

$$\langle\ldots\rangle=\operatorname{Sp}(e^{-H_L/kT}\ldots)/\operatorname{Sp}(e^{-H_L/kT}), \tag{5}$$

H_L — колебательный гамильтониан.

Так как в формуле (4) оператор в скобках зависит только от симметризованных координат, то усреднение сводится к интегрированию по этим же координатам с гауссовой весовой функцией [2]. После перехода к безразмерной энергии $z=2E/\lambda$ безразмерная плотность распределения $F(z)$ дается формулой

$$F(z)=\frac{1}{2\pi\langle q^2\rangle}\int_0^\infty dq^2 e^{-q^2/\langle q^2\rangle}\int_0^{2\pi} d\varphi f(z,q,\varphi), \tag{6}$$

где

$$f(z,q,\varphi)=\frac{1}{\pi}\lim_{\zeta\to 0}\operatorname{Im}\frac{1}{3}\operatorname{Sp}\begin{pmatrix} z-i\zeta-1 & -q_- & -q_+ \\ -q_+ & z-i\zeta-1 & -q_- \\ -q_- & -q_+ & z-i\zeta+2\end{pmatrix}^{-1}, \tag{7}$$

а $q_\pm=qe^{\pm i\varphi}$ и $\langle q^2\rangle=\frac{8b^2}{3\lambda^2}\langle Q_2^2\rangle$.

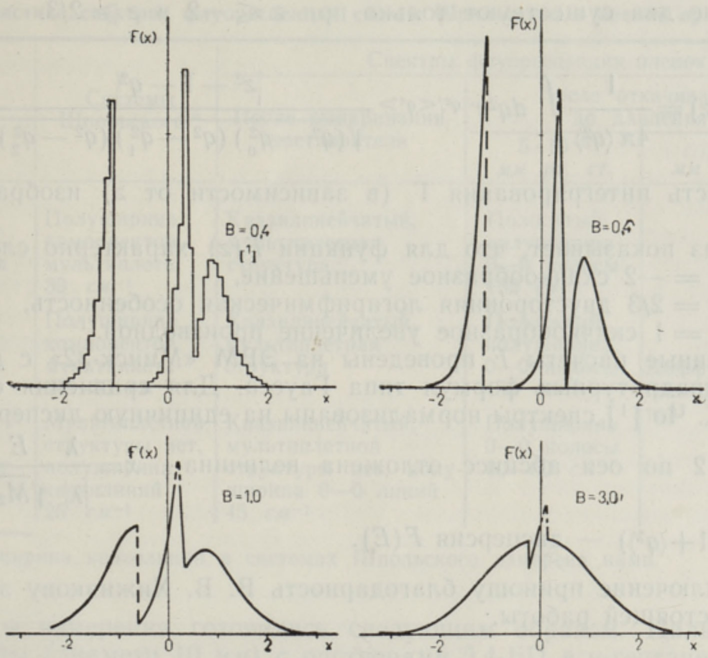

Рис. 2. Полуклассическая форма электронно-колебательного спектра орбитального $A \to T$ перехода при разных отношениях $B = \sqrt{2b^2\langle Q^2{}_2\rangle / 3\lambda^2}$ параметров электронно-колебательного и спин-орбитального взаимодействий.

С учетом тождеств

$$A^{-1} = \frac{\operatorname{adj} A}{\det A},$$

$$\frac{1}{\pi} \lim_{\zeta \to 0} \operatorname{Im} \frac{f_1(z - i\zeta)}{f_2(z - i\zeta)} = f_1(z) \operatorname{sign}[f'_2(z)]\,\delta[f_2(z)] \tag{8}$$

функцию f можно привести к виду

$$f(z, q, \varphi) = |z^2 - 1 - q^2|\,\delta[z^3 - 3z(1+q^2) + 2(1 - q^3 \cos 3\varphi)]. \tag{9}$$

Рассматривая далее f_2 как функцию от φ, получим

$$\delta[f_2(\varphi)] = \sum_{j=0,1,2} \frac{\delta(\varphi - \varphi_j)}{|f'_2(\varphi_j)|},$$

$$\varphi_j = \frac{1}{3}\left[\arccos \frac{z^3 - 3z(1+q^2) + 2}{2q^3} + 2\pi j\right], \tag{10}$$

$$|f'_2(\varphi_j)| = 2q^3\,|3 \sin 3\varphi_j| = 3\sqrt{P(z, q)}\,.$$

Полином

$$P(z, q) = 4q^6 - [z^3 - 3z(1+q^2) + 2]^2 \tag{11}$$

имеет следующие действительные корни:

$$q_0^2 = (z-1)^2,$$

$$q_{1,2}^2 = (z+2)\frac{5z - 2 \pm \sqrt{(3z-2)(3z+6)}}{8}. \tag{12}$$

Последние два существуют только при $z \leqslant -2$ и $z \geqslant 2/3$.

Итак,

$$F(z)=\frac{1}{4\pi\langle q^2\rangle}\int_\Gamma dq^2 e^{-q^2/\langle q^2\rangle}\frac{|z^2-1-q^2|}{\sqrt{(q^2-q_0^2)(q^2-q_1^2)(q^2-q_2^2)}}, \quad (13)$$

где область интегрирования Г (в зависимости от z) изображена на рис. 1.

Анализ показывает, что для функции $F(z)$ характерно следующее:
а) при $z=-2$ скачкообразное уменьшение,
б) при $z=2/3$ двусторонняя логарифмическая особенность,
в) при $z=1$ скачкообразное увеличение производной.

Численные расчеты F проведены на ЭВМ «Минск-32» с использованием квадратурных формул типа Гаусса. Для сравнения с результатами К. Чо [1] спектры нормализованы на единичную дисперсию, т. е. на рис. 2 по оси абсцисс отложена величина $x=\frac{\lambda}{|\lambda|}\frac{E}{\sqrt{M_2}}$, где $M_2=\frac{\lambda^2}{2}(1+\langle q^2\rangle)$ — дисперсия $F(E)$.

В заключение приношу благодарность В. В. Хижнякову за обсуждение настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cho K., J. Phys. Soc. Japan, 25, 1372 (1968).
2. Loorits V., Hizhnyakov V., Physics of Impurity Centres in Crystals, Tallinn, 1972, p. 453.

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
30/X 1974

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 24. KÕIDE
FÜÜSIKA * MATEMAATIKA. 1975, NR. 3

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 24
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1975, № 3

УДК 535.372 : 547.68

Ю. ПАХАПИЛЛЬ

КВАЗИЛИНЕЙЧАТЫЕ СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПЛЕНОК 3,4-БЕНЗПИРЕНА В *н*-ПАРАФИНАХ ПРИ 77 К

J. PAHAPILL. 3,4-BENSOPÜREENI KILEDE LUMINESTSENTSI KVAASIJOONSPEKTRID *n*-PARAFIINIDES TEMPERATUURIL 77 K

J. PAHAPILL. THE QUASILINE LUMINESCENCE SPECTRA OF THE FILMS OF 3,4-BENZOPYRENE IN *n*-PARAFFINS AT 77 K

Цель настоящего сообщения — изложение результатов измерения квазилинейчатых спектров флуоресценции, обнаруженных нами у пленок 3,4-бензпирена (3,4-БП).