EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 32. KÖIDE
FÜÜSIKA * MATEMAATIKA. 1983, NR. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 32
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1983, № 4

https://doi.org/10.3176/phys.math.1983.4.06

УДК 535.37

В. ХИЖНЯКОВ

РЕЛАКСАЦИЯ МАТРИЦЫ ПЛОТНОСТИ КОНФИГУРАЦИОННОЙ КООРДИНАТЫ В ВОЗБУЖДЕННОМ ЭЛЕКТРОННОМ СОСТОЯНИИ

Колебательная релаксация в возбужденном электронном состоянии играет важную роль в электронно-колебательных переходах, прямо или косвенно проявляясь в целом ряде наблюдаемых явлений. В качестве конкретных примеров явлений, в которых указанная релаксация играет определяющую роль, можно привести горячую люминесценцию [1], горячую передачу энергии электронного возбуждения [2], рекомбинационно-стимулированные реакции дефектов в кристаллах [3] и др. В данной работе рассматривается указанная релаксация в таких системах, в которых все вибронное взаимодействие, либо его существенная часть приходится на колебания квазинепрерывного фононного спектра. В этих системах в качестве основного механизма колебательной релаксации выступает гармоническая дефазировка фононов (расплывание фононного пакета). Последняя происходит очень быстро — за время, сравнимое со средним периодом колебаний, — и имеет существенно немарковский характер. Ее рассмотрение не может основываться на том или ином варианте теории возмущений, а должно быть выполнено точно. Такое рассмотрение может быть осуществлено с помощью матрицы плотности $\varrho(Q, Q', t)$ возбужденного электронного состояния в координатном представлении, где Q — конфигурационная координата (если существенны n таких координат, то Q следует рассматривать как n-компонентный вектор).

Для нахождения $\varrho(Q, Q', t)$ следует полную матрицу плотности системы в координатном представлении $\varrho(\{q_l, q'_l\}, t)$ проинтегрировать по всем парам координат q_l и $q_{l'}$ с условием $\delta(q-Q)$.

$$\delta(q'-Q') \prod_l{}' \delta(q_l - q'_l):$$

$$\varrho(Q, Q', t) = \int \ldots \int \left(\prod_l dq_l\, dq'_l\right) \delta(q-Q)\, \delta(q'-Q') \left(\prod_l{}' \delta(q_l - q'_l)\right) \times$$
$$\times \varrho(\{q_l, q'_l\}, t). \tag{1}$$

Здесь $q \equiv q_0$, штрих над знаком Π означает, что из произведения исключается сомножитель $l=0$. Полная колебательная матрица плотности возбужденного электронного состояния может быть представлена в виде

$$\varrho(\{q_l, q'_l\}, t) = \sum_i n_i \psi_i^* (\{q_l\}, t)\, \psi_i(\{q'_l\}, t), \tag{2}$$

где $\psi_i(\{q_l\}, t)$ — колебательная волновая функция в возбужденном состоянии в момент времени t, причем до возбуждения ($t = -\infty$) с вероятностью n_i система находилась в стационарном состоянии $\varphi_i(\{q_l\})$. В первом порядке по взаимодействию излучение с веществом в адиабатическом приближении и в приближении Кондона

$$\psi_i(\{q_l\}, t) \sim \int_{-\infty}^{t} dt_1\, \varepsilon(t_1)\, e^{i(t_1 - t)(H_1 - i\gamma)}\, e^{-it_1 H_0} \varphi_i(\{q_l\}), \tag{3}$$

где переменная интегрирования t_1 имеет смысл момента перехода системы в возбужденное состояние, $\varepsilon(t)$ — напряженность светового поля, H_0 и H_1 — колебательные гамильтонианы основного и возбужденного электронных состояний, γ — константа затухания последнего, $\hbar = 1$.

Подставим (2) и (3) в (1) и используем интегральное представление

$$\delta(q-Q)\,\delta(q'-Q') = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\mu\, e^{i\mu(Q+Q')/2+L_\mu}\,\delta(q-q') \tag{4}$$

$(L_\mu = -i\mu q + (Q'-Q)\nabla,\ \nabla \equiv \partial/\partial q)$, в справедливости которого легко убедиться, если учесть, что $\exp(L_\mu)\delta(q-q') = \exp[-i\mu(q + (Q'-Q)/2)]\delta(q-q'+Q'-Q)$. Мы получим

$$\varrho(Q,Q',t) \sim \int_{-\infty}^{\infty} d\mu\, e^{i\mu(Q+Q')/2} \iint_{-\infty}^{t} dt_1\, dt'_1\, e^{-\gamma(2t-t_1-t'_1)} S(t_1, t'_1) \times$$

$$\times \langle e^{it_1H_0} e^{i(t-t_1)H_1} e^{L_\mu} e^{i(t'_1-t_1)H_1} e^{-it'_1H_0}\rangle_0. \tag{5}$$

Здесь и в дальнейшем $S(t_1, t'_1) = \langle \varepsilon^*(t_1)\varepsilon(t'_1)\rangle$ — корреляционная функция возбуждающего света, $\langle \ldots\rangle_m = Sp(\ldots \exp(-H_m/kT))/Sp(\exp(-H_m/kT))$ — знак квантовостатистического усреднения по колебаниям в m-м электронном состоянии $(m = 0, 1)$. Перейдем в (5) к переменным интегрирования $\tau = t_1 - t'_1$ и $t' = t - (t_1 + t'_1)/2$. Тогда

$$\varrho(Q,Q',t) \sim \int_{-\infty}^{\infty} d\mu\, e^{i\mu(Q+Q')/2} \int_0^t dt' \int_{-2(t-t')}^{2(t-t')} d\tau\, e^{-2\gamma t'} S(t-t'+\tau/2,\ t-t'-\tau/2) \times$$

$$\times A(t,\mu,\tau), \tag{5a}$$

где

$$A(t,\mu,\tau) = \langle e^{iH_0\tau/2} e^{-iH_1\tau/2} e^{itH_1} e^{L_\mu} e^{-itH_1} e^{-iH_1\tau/2} e^{iH_0\tau/2}\rangle_0. \tag{6}$$

Таким образом, для нахождения $\varrho(Q,Q',t)$ следует вычислить корреляционную функцию вещества $A(t,\mu,\tau)$. Это требует конкретизации модели центра. В данной работе мы рассматриваем колебательную релаксацию в квазигармоническом приближении

$$H_0 = \frac{1}{2}\sum_i \left(-\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \omega_i^2 x_i^2\right),$$

$$H_1 = V^{(0)} + \frac{1}{2}\sum_j \left(-\frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \omega_j^2 y_j^2\right), \tag{7}$$

причем учитывается квадратичное вибронное взаимодействие

$$H_1 - H_0 = V = V_0 + aq + bq^2/2. \tag{8}$$

В (7) x_i и y_j — нормальные координаты основного и возбужденного электронных состояний, связанные преобразованием Душинского

$$y_j = y_{0j} + \sum_i c_{ij} x_i, \tag{9}$$

в котором c_{ij} — элементы ортогональной матрицы, равные

$$c_{ij} = b\, s_{0i} s_{1j} / (\omega_j^2 - \omega_i^2), \tag{10}$$

s_{0i} и s_{1j} — коэффициенты разложения q по x_i и y_j

$$q = \sum_i s_{0i} x_i = -Q_0 + \sum_j s_{1j} y_j,$$

$$s_{0i}=\sum_j c_{ij}s_{1j}, \quad y_{0j}=as_{1j}\omega_j^{-2}, \quad Q_0=a\sum_j s_{1j}^2\omega_j^{-2},$$

причем коэффициенты s_{0i} и s_{1j} и частоты ω_i и ω_j удовлетворяют условию [4]

$$\sum_i s_{0i}^2/(\omega_j^2-\omega_i^2)=\sum_j s_{1j}^2/(\omega_j^2-\omega_i^2)=b^{-1}. \tag{11}$$

В данной работе нас интересует случай сильного вибронного взаимодействия, когда $a\langle q^2\rangle_0 \approx \sigma^2 \gg \bar{\omega}^2, b \sim \bar{\omega}^2$, где σ^2 — квадратичная дисперсия полосы поглощения. В таком случае актуальные значения разности (τ) времени перехода в возбужденное состояние в двух амплитудах вероятности, определяемое соотношением $|\tau| = |t_1-t'_1| \sim \sigma^{-1}$, малы по сравнению с средним периодом колебаний $\bar{\omega}^{-1}$. Это позволяет использовать известное полуклассическое приближение

$$e^{i\tau H_0/2}\, e^{-i\tau H_1/2} \approx e^{-i\tau H_1/2}\, e^{i\tau H_0/2} \approx e^{-i\tau V/2}.$$

Кроме того, поскольку при квантовостатистическом усреднении актуальны $|q| \sim \langle q^2\rangle_0^{1/2} \approx \bar{\omega}^{-1/2}$, для которых квадратичный член вибронного взаимодействия мал по сравнению с линейным ($|aq| \sim \sigma \gg$ $\gg |bq^2/2|$), то можно принять $\exp(-i\tau V/2) \approx \exp[-i\tau(V_0+aq)/2]$. Поэтому

$$A(t,\mu,\tau) \approx e^{-i\tau V_0}\langle e^{-i\tau aq+L_\mu(t)_1}\rangle_0=\exp\left\{-i\mu Q_t-\frac{\tau^2}{2}\sigma^2-i\tau V_0-\right.$$

$$\left.-\frac{\mu^2}{2}\sigma_t^2-\frac{(Q-Q')^2}{2\delta_t^2}+\tau a\left[\mu+(Q-Q')\frac{d}{dt}\right]\alpha_t+i(Q-Q')\,dQ_t/dt\right\} \tag{12}$$

($L_\mu(t)_1=\exp(itH_1)L_\mu \exp(-itH_1)$). Здесь

$$Q_t=\langle q(t)_1\rangle_0=a\sum_j s_{1j}^2(\cos\omega_j t-1)\,\omega_j^{-2} \tag{13}$$

и

$$\sigma_t^2=\langle (q(t)_1-Q_t)^2\rangle_0=\sum_i s_{0i}^2\,\omega_i^{-1}(\bar{n}_i+1/2)\,|R_i(t)|^2 \tag{14}$$

— временные зависимости среднего значения конфигурационной координаты и ее квадратичной флуктуации,

$$\delta_t^{-2}=-\langle\nabla^2(t)_1\rangle_0=\sum_i s_{0i}^2\,\omega_i^{-1}(\bar{n}_i+1/2)\,|dR_i(t)/dt|^2 \tag{15}$$

— временное поведение квадратичной флуктуации соответствующего импульса,

$$\alpha_t=\frac{1}{2}\langle\{q,q(t)_1\}\rangle_0=\sum_i s_{0i}^2\,\omega_i^{-1}(\bar{n}_i+1/2)\,\mathrm{Re}\,R_i(t), \tag{16}$$

$$R_i(t)=b\sum_j s_{1j}^2(\omega_j^2-\omega_i^2)^{-1}\left(\cos\omega_j t+i\frac{\omega_i}{\omega_j}\sin\omega_j t\right), \tag{17}$$

$\bar{n}_i = [\exp(\omega_i/kT)-1]^{-1}$. В (12) мы воспользовались теоремой Блоха-де-Доминициса о парных корреляциях и учли, что

$$q(t)_1=Q_t+\sum_{ij} c_{ij}s_{1j}(x_i\cos\omega_j t-i\omega_j^{-1}\sin\omega_j t\,\partial/\partial x_i),$$

$$\nabla(t)_1=idQ_t/dt+\sum_{ij} c_{ij}s_{1j}(\cos\omega_j t\,\partial/\partial x_i-i\omega_j x_i\sin\omega_j t).$$

Учтем теперь, что для квазимонохроматических световых импульсов с длительностью $t_0 \geqslant \bar{\omega}^{-1} \gg \sigma$ можно принять $S(t-t'+\tau/2, t-t'-\tau/2) \approx I(t-t') \exp(i\omega_0\tau)$, где I — интенсивность, а ω_0 — средняя частота возбуждения. Кроме того, в этом случае в (5а) актуальные значения $|\tau|$ гораздо меньше актуальных значений $t'-t_0$. Это позволяет в интеграле по τ заменить пределы интегрирования на $\pm\infty$. Тогда интегралы по μ и τ в (5а) легко берутся и мы получим

$$\varrho(Q, Q', t) \sim \int_0^t dt' e^{-2\gamma t'} p(Q, Q', t') I(t-t'), \tag{18}$$

где

$$p(Q, Q', t') = (2\pi\bar{\xi}_t^2)^{-1/2} \exp\Big\{-i(Q-Q')[\dot{Q}_t + (\omega_0 - V_0)\dot{\alpha}_t\sigma^{-2}] - \\ -\frac{1}{2}(Q-Q')^2\bar{\delta}_t^2 - \frac{1}{8}[Q(1+i\Delta_t) + Q'(1-i\Delta_t) - 2\bar{Q}_t]\bar{\xi}_t^{-2}\Big\}, \tag{19}$$

$$\bar{Q}_t = Q_t + (\omega_0 - V_0)\alpha_t\sigma^{-2}, \quad \bar{\xi}_t^2 = \xi_t^2 - \alpha_t^2\sigma^{-2}, \tag{20}$$

$$\bar{\delta}_t^2 = \delta_t^2 - \dot{\alpha}_t^2\sigma^{-2}, \qquad \Delta_t = \alpha_t\dot{\alpha}_t\sigma^{-2}. \tag{21}$$

В случае белого (мгновенного) возбуждения в (5) $S(t_1, t'_1) \sim \sim \delta(t_1)\delta(t'_1)$ и

$$\varrho_0(Q, Q', t) \sim e^{-2\gamma t} \int_{-\infty}^{\infty} d\mu e^{i\mu(Q+Q')/2} \langle e^{L_\mu(t)_1} \rangle_0.$$

Учитывая, что $\langle \exp[L_\mu(t)_1] \rangle_0 = \exp\Big[\langle L_\mu(t)_1\rangle_0 + \frac{1}{2}\langle (L_\mu(t)_1 - \langle L_\mu(t)_1\rangle_0)^2\rangle_0\Big]$, после интегрирования по μ получим

$$\varrho_0(Q, Q', t) \sim \xi_t^{-1} \exp\Big\{-2\gamma t - i(Q-Q')\dot{Q}_t - \frac{1}{2}(Q-Q')^2\delta_t^2 - \\ -\frac{1}{8}[Q(1+i\Delta_t) + Q'(1-i\Delta_t) - 2Q_t]^2\xi_t^{-2}\Big\}.$$

Таким образом, для нахождения матрицы плотности $\varrho(Q, Q', t)$ следует вычислить зависящие от времени параметры Q_t, ξ_t^2, δ_t^2 и α_t, определяемые формулами (13)—(17). Поскольку рассмотрение релаксации требует учета квазинепрерывного фононного спектра, то естественно в указанных формулах перейти от сумм по нормальным колебаниям к интегралам по частотам фононов. При этом мы получим

$$Q_t = 2a\pi^{-1} \int_0^\infty d\omega\, \omega^{-1} (\cos\omega t - 1) \operatorname{Im} \mathfrak{G}_1(\omega), \tag{22}$$

$$\xi_t^2 = \pi^{-1} \int_0^\infty d\omega (2n_\omega + 1) |R(\omega, t)|^2 \operatorname{Im} \mathfrak{G}_0(\omega), \tag{23}$$

$$\delta_t^2 = \pi^{-1} \int_0^\infty d\omega (2n_\omega + 1) |dR(\omega, t)/dt|^2 \operatorname{Im} \mathfrak{G}_0(\omega), \tag{24}$$

$$\alpha_t = \pi^{-1} \int_0^\infty d\omega (2n_\omega + 1) (\operatorname{Re} dR(\omega, t)) \operatorname{Im} \mathfrak{G}_0(\omega), \tag{25}$$

где введены динамические функции Грина

$$\mathfrak{G}_0(\omega)=\sum_i s^2_{0i}(\omega^2-\omega_i^2-i\varepsilon\omega)^{-1}, \tag{26}$$

$$\mathfrak{G}_1(\omega)=\sum_j s^2_{1j}(\omega^2-\omega_j^2-i\varepsilon\omega)^{-1} \tag{27}$$

(ε — положительная бесконечно малая величина),

$$R(\omega,t)=b\pi^{-1}\int_{-\infty}^{\infty}d\omega'(\omega'^2-\omega^2)^{-1}(\omega'\cos\omega't+i\omega\sin\omega't)\times$$
$$\times\operatorname{Im}\mathfrak{G}_1(\omega')+e^{i\omega t}(1+\operatorname{Re}\mathfrak{G}_1(\omega)). \tag{28}$$

В формуле (27) второе слагаемое справа учитывает вклад полюса $\omega=\omega'$, определяемый из условия $R(\omega,0)=R_i(0)=1$ (см. формулы (17) и (11)). Учитывая, что $\mathfrak{G}_1(\omega)=-\mathfrak{G}_1(-\omega)$, формула (28) приводится к виду

$$R(\omega,t)=e^{i\omega t}[1+bG_1(\omega)-2a^{-1}\int_t^{\infty}d\tau\, e^{-i\omega\tau-\varepsilon\tau}\,dQ_\tau/d\tau]. \tag{29}$$

В результате все параметры, определяющие временное поведение матрицы плотности, могут быть вычислены на ЭВМ, если известны динамические функции Грина $\mathfrak{G}_0(\omega)$ и $\mathfrak{G}_1(\omega)$. Отметим, что подобные расчеты недавно [5] были выполнены для центров Tl^+ в ряде щелочногалоидных кристаллах, у которых динамика решетки хорошо изучена.

Рассмотрим к какому значению стремится матрица плотности $\varrho(Q,Q',t)$ при $t\to\infty$, т. е. после релаксации. Учтем, что в случае квазинепрерывного фононного спектра при $t\to\infty$ $R(\omega,t)\to\exp(i\omega t)\,(1+b\mathfrak{G}_1(\omega))$. Если теперь учесть, что согласно формуле Дайсона $\mathfrak{G}_0^{-1}=b+\mathfrak{G}_1^{-1}$, то

$$\sigma^2_\infty=\pi^{-1}\int_0^{\infty}d\omega\,(2n_\omega+1)\operatorname{Im}\mathfrak{G}_1(\omega)=\langle(q-Q_0)^2\rangle_1,$$

$\delta_\infty^{-2}=-\langle\nabla^2\rangle_1$ и $\alpha_\infty=0$. В результате $\varrho(Q,Q',t)$, как это и должно быть, сводится к равновесной для возбужденного электронного состояния колебательной матрице плотности

$$\varrho(Q,Q',\infty)\sim\exp\left[-\frac{1}{2}(Q-Q')^2\langle\nabla^2\rangle_1-\frac{(Q+Q'-2Q_0)^2}{8\langle(q-Q_0)^2\rangle_1}\right]. \tag{30}$$

В заключение отметим, что диагональная часть рассмотренной здесь матрицы плотности была найдена ранее в [6, 7].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ребане К. К.* В кн.: Сверхбыстрая релаксация и вторичное свечение. (Материалы международного симпозиума «Сверхбыстрые процессы релаксации в спектроскопии».) Таллин, 1979, 7—37.
2. *Техвер И. Ю., Хижняков В. В.* Ж. эксперим. и теор. физ. **69**, вып. 2 (8), 599—610 (1975).
3. *Henry, C., Lang, D. V.* Phys. Rev. B: Solid State, **15**, № 2, 989—1016 (1975).
4. *Maradudin, A. A.* Theoretical and Experimental Aspects of the Effects of Point Defects and Disorder on the Vibrations of Crystals. New York, London, Academic Press, 1966.
5. *Завт Г. С., Плеханов В. Г., Хижняков В. В., Шепелев В. В.* Письма в ЖЭТФ, **36**, вып. 7, 235—238 (1982).
6. *Хижняков В.* Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **31**, № 1, 106—110 (1982).
7. *Hizhnyakov, V. V.* Solid State Commun., **44**, № 2, 113—117 (1982); Phys. status solidi (b), **114**, № 2, 721—730 (1982).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
16/II 1983

V. HIŽNJAKOV

KONFIGURATSIOONIKOORDINAADI TIHEDUSMAATRIKSI RELAKSATSIOON ERGASTATUD ELEKTRONSEISUNDIS

On uuritud kristalli lisanditsentri konfiguratsioonikoordinaadi tihedusmaatriksi relaksatsiooni, mis tekib tsentri ergastamisel valgusimpulsiga. Võrevõnkumisi on vaadeldud harmoonilistena, foononspekter on pidev. Selles mudelis on relaksatsioon tingitud võnkesageduste dispersioonist. Täpne lahend on leitud silmapilkse ergastuse juhul, arvestades normaalvõnkumiste tasakaaluasendite nihet ja segunemist elektronsiirdes. Tugeva bilineaarse vibrooninteraktsiooniga tsentrite jaoks on leitud lahend ka meelevaldse kestusega impulssergastuse korral.

V. HIZHNYAKOV

RELAXATION OF THE DENSITY MATRIX OF THE CONFIGURATIONAL COORDINATE IN THE EXCITED ELECTRONIC STATE

The relaxation of the density matrix of the configurational coordinate of an impurity centre is considered, which arises on an excitation of the centre of the crystal by a light pulse. Lattice vibrations are assumed to be harmonic, and the phonon spectrum is taken to be continuous. In this model the relaxation is due to phonon dephasing as a result of their dispersion. An exact solution has been found for the case of instant excitation. The shift of equilibrium positions and the mixing of normal vibrations at electronic transition have been taken into account. For the centres with a strong quadratic vibronic interaction a solution has been obtained in case of excitation with a light pulse of an arbitrary duration.