

А. ПУРГА

К ТЕОРИИ КВАНТОВЫХ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ В ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ *

Рассматриваются возможности использования методики интерференционных эффектов при квантовых переходах в исследовании электронно-колебательной системы. Показано, что в адиабатическом и кондоновском приближениях в электронно-колебательной системе с тремя электронными уровнями влияние колебаний решетки сводится к амплитудной и фазовой (частотной) модуляции «несущей» частоты, которая определяется расщеплением возбужденных электронных уровней. В системе гармонических колебаний, без учета изменения частоты и смешивания нормальных координат при переходе из одного электронного состояния в другое, найдены выражения интерференционной части интенсивности испускания с учетом влияния акустических и локальных колебаний. В пределах указанной модели колебания решетки обуславливают уменьшение переменной части интенсивности, но не изменяют ее частоту. Интерференционная методика в данном случае не позволяет определить весь контур полосы испускания, а лишь его электронные характеристики — величину расщепления и величину радиационного уширения возбужденного уровня.

Введение

В квантовой теории взаимодействия света с атомными системами процессы поглощения и испускания описываются обычно при помощи вероятностей перехода между стационарными состояниями системы. Как известно, такой подход дает возможность объяснять и точно описывать широкий класс оптических явлений. Однако существуют эксперименты, в том числе спектроскопические, идея которых основана на создании нестационарного возбужденного состояния, свойства люминесценции которого и изучаются. Это — эксперименты по изучению интерференционных эффектов при квантовых переходах. Интерес к этим экспериментам особенно повысился в последние годы. Следует, однако, отметить, что фактически мы имеем дело с одной из традиционных областей квантовых явлений. Действительно, уже в первые годы существования квантовой механики в работах В. Вайскопфа [1] и Г. Брейта [2] были теоретически исследованы оптические свойства (резонансная флуоресценция) систем с близко расположенными возбужденными стационарными состояниями и описано своеобразное явление резонанса, связанное с «пересечением» энергетических уровней стационарных компонентов возбужденного нестационарного состояния. В работе В. Паули [3] в 1932 году было найдено выражение для интенсивности излучения из нестационарного начального состояния системы. Работы В. Вайскопфа и Г. Брейта дали возможность на основе квантовой механики объяснить эксперименты В. Ханле [4], связанные с деполаризацией излучения некоторых систем в слабом магнитном поле. Однако в силу относительной сложности экспериментальных методов обнаружения эффектов оптики нестационарных состояний интенсивные теоретические и экспериментальные исследования в этой области получили дальнейшее развитие только в послевоенные годы в

* Основные результаты настоящей работы были изложены на XIV совещании по люминесценции (г. Рига) 21 сентября 1965 г. в докладе А. П. Пурга и К. К. Ребане «К теории нестационарных и квазистационарных состояний и процессов релаксации в кристаллах».

связи с развитием радиоспектроскопических исследований. Совместное применение радиоспектроскопических и оптических методов к исследованию нестационарных квантовых состояний дало ряд замечательных результатов.

Обзор работ в этой области является предметом специальной статьи. Мы ограничимся здесь ссылками на наиболее новые экспериментальные работы по интерференционной методике (квантовых биений) Е. Александрова [5], А. Корни и Г. Сериеса [6], а также теоретические работы по квантовым интерференционным явлениям М. Подгорецкого [7], В. Переля и О. Константинова [8], А. Корни и Г. Сериеса [9]. Для более подробного ознакомления с работами по интерференционным явлениям отсылаем читателя к обзору [10].

Целью настоящей работы было выяснение возможностей интерференционной методики при изучении электронно-колебательной системы — примесного центра в кристалле. В частности была поставлена цель выяснить, в какой мере этой методикой может быть определен контур спектра (квазилинии [14, 15]) и какова зависимость результата от силы электронно-колебательного взаимодействия.

Интерференционные явления при квантовых переходах в электронно-колебательной системе

Исследование атомных систем интерференционными методами происходит в принципе следующим образом: интегральное излучение, испущенное атомной системой, регистрируется прибором (фотокатодом), который в терминах радиотехники является квадратичным детектором [11]. После детектирования квадратичным детектором в спектре сигнала, как известно (см., напр., [12]), появляются компоненты с частотами, равными разностям частот спектра сигнала (излучения) до детектирования. Именно на анализе этой (радиочастотной) части спектра детектированного оптического сигнала и основана интерференционная методика определения характеристик атомных систем. Так, в случае простых трехуровневых атомных систем, без учета естественной радиационной ширины возбужденных уровней, в радиочастотном спектре сигнала возникает лишь одна дискретная частота, соответствующая разности верхних уровней. В настоящей работе теоретически исследуется связь спектра радиочастотного детектированного оптического сигнала с электронными и колебательными характеристиками примесного кристалла.

Исходим из формулы интенсивности В. Паули [3], учитывая дополнительно радиационное затухание возбужденного состояния прибавлением мнимой части $i\Gamma/2$ к энергиям возбужденных стационарных состояний. Если в начальный момент времени t_0 излучатель находится в нестационарном состоянии

$$|t_0\rangle = \sum_n c_n |n\rangle,$$

где $|n\rangle$ обозначает собственные состояния гамильтониана излучателя, то для интенсивности испускания в момент времени t получаем выражение

$$I(t, t_0) = I_0 \sum_{n,m} c_n^* c_m e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_m)(t - t_0)} \frac{1}{e} \frac{1}{2\hbar} (\Gamma_n + \Gamma_m)(t - t_0) \times \\ \times \sum_l \langle n | \hat{P}^+ | l \rangle \langle l | \hat{P} | m \rangle. \quad (1)$$

Здесь по индексу l суммируются все состояния, куда происходит квантовый переход с испусканием излучения; E_n , E_m и Γ_n , Γ_m — собственные значения гамильтониана излучателя и константы радиационного затухания соответственно; \widehat{P} — оператор излучательного перехода; I_0 — постоянная.

Рассмотрим электронно-колебательную систему с тремя электронными уровнями в адиабатическом приближении. Задаем начальное нестационарное состояние $\psi(t_0)$ в виде волнового пакета из колебательных волновых функций $\varphi_n^{(1)}(R)$ и $\varphi_m^{(2)}(R)$, принадлежащих двум возбужденным электронным состояниям $\psi_1(r, R)$ и $\psi_2(r, R)$:

$$\psi(t_0) = \psi_1(r, R) \sum_n c_n \varphi_n^{(1)}(R) + \psi_2(r, R) \sum_m c_m \varphi_m^{(2)}(R), \quad (2)$$

где r и R — электронные и колебательные координаты системы соответственно. Тогда имеем

$$\begin{aligned} I(\tau) = I_0 \left\{ \sum_{n, n'} c_n^* c_{n'} e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_{n'}) \tau} e^{-\frac{1}{2\hbar} (\Gamma_n + \Gamma_{n'}) \tau} \sum_l \langle n | \widehat{P}_1^+(R) | l \rangle \right. \\ \left. \langle l | \widehat{P}_1(R) | n' \rangle + \sum_{m, m'} c_m^* c_{m'} e^{\frac{i}{\hbar} (E_m - E_{m'}) \tau} e^{-\frac{1}{2\hbar} (\Gamma_m + \Gamma_{m'}) \tau} \times \right. \\ \left. \times \sum_l \langle m | \widehat{P}_2^+(R) | l \rangle \langle l | \widehat{P}_2(R) | m' \rangle + 2 \operatorname{Re} e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta U \tau} \times \right. \\ \left. \times \sum_{n, m} c_n^* c_m e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) \tau} e^{-\frac{1}{2\hbar} (\Gamma_n + \Gamma_m) \tau} \sum_l \langle n | \widehat{P}_1^+(R) | l \rangle \langle l | \widehat{P}_2(R) | m \rangle \right\}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь ΔU — энергетическая разность между минимумами потенциальных поверхностей $U_2(R)$ и $U_1(R)$; все энергии E_n , E_m считаются от минимума соответствующей потенциальной поверхности $U_i(R)$; $\tau \equiv t - t_0$. Оператор $\widehat{P}_i(R)$ определяется следующим образом:

$$P_i(R) = \int \psi_i^*(r, R) \widehat{P} \psi_0(r, R) dr \quad (i = 1, 2).$$

Индексом l обозначены собственные значения колебательного гамильтониана, соответствующие основному электронному состоянию $\psi_0(r, R)$. Строго говоря, в формуле В. Паули следует просуммировать только по тем состояниям l , которые находятся энергетически ниже возбужденных состояний. Однако нетрудно увидеть, что для центров, излучение которых находится в оптической области, можно без существенной ошибки суммировать и по всем значениям l . Тогда удается использовать условие полноты системы колебательных волновых функций основного электронного состояния

$$\sum_l \langle n | P_i^+(R) | l \rangle \langle l | P_i(R) | m \rangle = \langle n | P_i^+(R) P_i(R) | m \rangle. \quad (4)$$

В простейшем случае, предполагая, что оператор $P_i(R) = P_i$ не зависит от колебательных координат (приближение Кондона) и используя условие полноты (4), получаем для интенсивности испускания следующее выражение:

$$I(\tau) = A e^{-\frac{1}{\hbar} \Gamma_1 \tau} + B e^{-\frac{1}{\hbar} \Gamma_2 \tau} + 2 e^{-\frac{1}{\hbar} \Gamma \tau} \operatorname{Re} \left\{ C(\tau) e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta U \tau} \right\}, \quad (5)$$

где введены обозначения

$$A \equiv I_0 |P_1|^2 \sum_n |c_n|^2 \quad B \equiv I_0 |P_2|^2 \sum_m |c_m|^2$$

$$C(\tau) \equiv I_0 P_1^* P_2 \sum_{n,m} c_n^* c_m \langle n | m \rangle e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) \tau}.$$

При выводе формулы (5) предполагалось, что радиационные ширины всех колебательных уровней, соответствующих одному и тому же электронному уровню, равны между собой, т. е. $\Gamma_n = \Gamma_1$, $\Gamma_m = \Gamma_2$, и использовалось обозначение $\Gamma \equiv \frac{1}{2}(\Gamma_1 + \Gamma_2)$.

Формула (5) отличается от соответствующей формулы для интерференционных явлений в трехуровневых атомных системах (см., напр., обзор [10]) коэффициентом $C(\tau)$, который отражает влияние колебаний решетки на интерференционный процесс в трехуровневой электронной системе примесного центра.

Перепишем интерференционный член

$$I_i(\tau) = 2 e^{-\frac{1}{\hbar} \Gamma \tau} \operatorname{Re} \left\{ C(\tau) e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta U \tau} \right\}$$

формулы (5) в виде

$$I_i(\tau) = 2 e^{-\frac{1}{\hbar} \Gamma \tau} |C(\tau)| \cos [\Omega \tau - \varphi(\tau)], \quad (6)$$

где

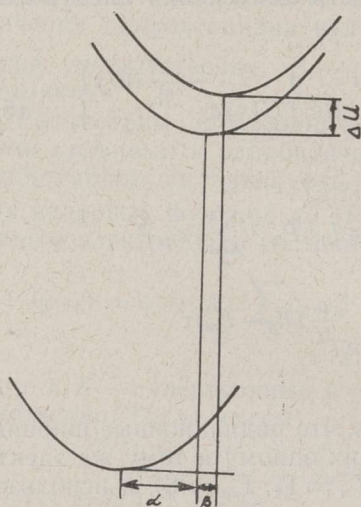
$$C(\tau) \equiv |C(\tau)| e^{i\varphi(\tau)} \quad \text{и} \quad \Omega \equiv \frac{\Delta U}{\hbar}.$$

Из формулы (6) следует, что в электронно-колебательной системе с тремя электронными уровнями в адиабатическом и кондоновском приближениях влияние колебаний решетки сводится к амплитудной и фазовой (частотной) модуляции «несущей» частоты Ω , которая определяется расщеплением возбужденных электронных уровней ΔU .

Гармоническое приближение

В качестве конкретного приложения полученных формул (5), (6) рассмотрим интерференционные явления в системе, где колебательная подсистема описывается совокупностью независимых гармонических осцилляторов. Мы будем также пренебрегать смешиванием координат нормальных осцилляторов и изменением их частот при переходе из одного электронного состояния в другое. Для системы, колебания кото-

рой описываются при помощи одного эффективного гармонического осциллятора, схема потенциальных кривых приведена на рис. 1.



Дальнейший расчет требует также конкретизации начального нестационарного состояния. Как один возможный вариант построения нестационарного состояния рассматриваем внезапное возбуждение электронной подсистемы. Предполагаем, что до возбуждения система находилась в основном состоянии $\psi_0(r, R) \varphi_0^{(0)}(R)$, а возбуждение произошло очень быстро (мгновенно) по сравнению с характеристическими временами колебательного движения. Тогда можно считать, что электронная система перешла в возбужденное нестационарное состояние $\psi(r, R) = c_1 \psi_1(r, R) + c_2 \psi_2(r, R)$.

Рис. 1. Схема адиабатических потенциалов одноосцилляторной модели.

а колебательное состояние из-за инертности ядер не изменилось, т. е. в момент времени, непосредственно следующий за электронным переходом, колебательная функция $\varphi_0^{(0)}(R)$ осталась прежней. Таким образом, мы имеем в момент времени t_0 начальное состояние

$$\psi(t_0) = [c_1 \psi_1(r, R) + c_2 \psi_2(r, R)] \varphi_0^{(0)}(R), \quad (7)$$

откуда получаем для коэффициентов c_n и c_m выражения

$$c_n = c_1 \langle n | 0 \rangle, \quad c_m = c_2 \langle m | 0 \rangle,$$

которые в рамках рассматриваемой модели точно вычисляются.

При таких предположениях в случае одноосцилляторной колебательной системы получаем из формулы (6) следующее выражение интерференционного члена интенсивности испускания:

$$I_i(\tau) = C e^{-\frac{1}{\hbar} \Gamma \tau} \exp[\beta^2(\cos \omega \tau - 1)] \cos[\Omega \tau - 2\beta(\alpha + \beta) \sin \omega \tau], \quad (8)$$

где ω — частота осциллятора; α, β — безразмерные параметры сдвига (см. рис. 1); $C \equiv 2I_0(P_1 C_1)^* P_2 C_2$.

В результате несложных преобразований имеем

$$\begin{aligned} I_i(\tau) = & C e^{-\frac{1}{\hbar} \Gamma \tau} [e^{-\beta^2} I_0(\beta^2) J_0(2\beta(\alpha + \beta)) \cos \Omega \tau + \\ & + \sum_{k=1}^{\infty} e^{-\beta^2} I_k(\beta^2) J_0(2\beta(\alpha + \beta)) [\cos(\Omega - k\omega)\tau + \cos(\Omega + k\omega)\tau] + \\ & + \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta^2} I_0(\beta^2) J_n(2\beta(\alpha + \beta)) [\cos(\Omega - n\omega)\tau + (-1)^n \cos(\Omega + n\omega)\tau] + \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta^2} I_k(\beta^2) j_n(2\beta(\alpha + \beta)) \{ \cos[\Omega - (k+n)\omega]\tau + \\
& + (-1)^n \cos[\Omega + (k+n)\omega]\tau + \cos[\Omega - (n-k)\omega]\tau + \\
& + (-1)^n \cos[\Omega + (n-k)\omega]\tau \},
\end{aligned}$$

где $J_n(z)$ — функция Бесселя порядка n , а $I_m(z)$ — функция Бесселя от мнимого аргумента порядка m .

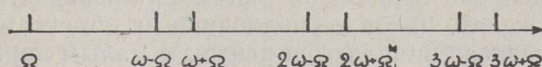


Рис. 2. Схема частот спектра сигнала при интерференционных измерениях.

Из формулы (9) следует, что если в системе имеется лишь одно эффективное колебание, то спектр сигнала при интерференционных измерениях имеет фактически дискретную структуру, состоящую из «линий» радиационной ширины Γ . Для локальных осцилляторов в примесных центрах и двухатомных молекул можно положить $\Omega \ll \omega$, так как верхний предел частоты Ω практически определяется возможностями радиотехники ($\Omega \lesssim 10^9 \text{ сек}^{-1}$). В таком случае измеряемой величиной является только компонент спектра на «несущей» частоте Ω (рис. 2). Из формулы (9) имеем для амплитуды компоненты интенсивности $I(\Omega)$ на частоте Ω следующее выражение:

$$I(\Omega) = Ce^{-\beta^2} [I_0(\beta^2) J_0(2\beta(\alpha + \beta)) + 2 \sum_{n=0}^{\infty} I_{2n}(\beta^2) J_{2n}(2\beta(\alpha + \beta))] e^{-\frac{1}{\hbar} \Gamma \tau}. \quad (10)$$

Таким образом, для двухатомных молекул и примесного центра, взаимодействующего с одним локальным колебанием, влияние колебания сводится в интерференционной методике к уменьшению интенсивности сигнала, но не изменяет в измеряемой области частотного спектра его по сравнению с трехуровневой атомной системой.

Для системы из N невзаимодействующих между собой гармонических осцилляторов имеем соответственно

$$I_i(\tau) = Ce^{-\frac{1}{\hbar} \Gamma \tau} \exp \left[\sum_{i=1}^N \beta_i^2 (\cos \omega_i \tau - 1) \right] \cos [\Omega \tau - 2 \sum_{i=1}^N \beta_i (\alpha_i + \beta_i) \sin \omega_i \tau]. \quad (11)$$

Если считать, что рассматриваемой совокупности осцилляторов соответствуют акустические колебания (без псевдолокального колебания),

то согласно оценке работы [13] функции $\sum_{i=1}^N \beta_i^2 \cos \omega_i \tau$ и $\sum_{i=1}^N \beta_i (\alpha_i + \beta_i) \sin \omega_i \tau$ убывают до нуля за несколько периодов самых высокочастотных акустических колебаний в кристалле (т. е. за время меньшее, чем 10^{-11} сек). Таким образом, для радиочастоты Ω можем пренебрегать этими функциями и соответственно имеем

$$I_i(\tau) = Ce^{-\frac{1}{\hbar} \Gamma \tau} \exp(-\beta_a^2) \cos \Omega \tau, \quad (12)$$

$$\text{где } \beta_a^2 \equiv \sum_{i=1}^N \beta_i^2.$$

Следовательно, для центра, взаимодействующего только с акустическими колебаниями, влияние колебаний решетки на интерференционные явления между электронными термами сводится просто к уменьшению интересующей нас переменной части интенсивности. Из формулы (12) следует также, что наиболее подходящими объектами для интерференционных исследований являются центры с малым параметром сдвига β_a^2 между минимумами адиабатических потенциалов возбужденных состояний.

В более общем случае, когда в системе наряду с акустическими колебаниями имеется и локальное колебание, получаем как следствие формул (11) и (12)

$$I_i(\tau) = Ce^{-\frac{1}{\hbar} \Gamma \tau} \exp[-(\beta_a^2 + \beta_l^2)] [I_0(\beta_l^2) J_0(2\beta_l(\alpha_l + \beta_l)) + \quad (13) \\ + 2 \sum_{n=1}^{\infty} I_{2n}(\beta_l^2) J_{2n}(2\beta_l(\alpha_l + \beta_l))] \cos \Omega \tau,$$

где индексом l обозначены характеристики локального колебания.

Заключение

На основе вышезложенного можно для нашей модели сформулировать следующие выводы:

1. Влияние колебаний кристалла на интерференционные явления сводится к уменьшению амплитуды переменной части интенсивности испускания (уменьшается глубина модуляции).

2. Измерения «несущей» частоты переменной части интенсивности (методом «биений» или методом пересечения уровней) позволяют определять величину расщепления возбужденного электронного уровня центра люминесценции.

3. Интерференционные эффекты определяются из измерения интегральной интенсивности электронно-колебательной полосы и фактически не зависят от силы электронно-колебательного взаимодействия. Например, с точки зрения изучения расщеплений электронных термов интерференционной методикой широкие полосы люминесценции щелочногалоидных кристаллофосфоров в принципе не менее перспективны, чем кристаллы с квазилинейчатыми спектрами. Этот результат можно понять, если иметь в виду аналогию с исключением доплеровского уширения при интерференционных опытах на системе свободных атомов.

4. Интерференционные методы не позволяют определить колебательный контур полос люминесценции и квазилинии, а лишь их электронные характеристики — величину расщепления и величину радиационного уширения возбужденного уровня.

В заключение приношу искреннюю благодарность К. К. Ребане за руководство настоящей работой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Weisskopf V., Ann. Physik., **9**, 23 (1931).
2. Breit G., Revs. Modern Phys., **5**, 91 (1933).
3. Паули В., Общие принципы волновой механики, М.—Л., 1947.
4. Hanle W., Z. Phys., **30**, 93 (1924); Hanle W., Ergebn. exakt. Naturw., **4**, 214 (1925); Митчелл А., Земанский М., Резонансное излучение и возбужденные атомы, М., 1937.
5. Александров Е. Б., Опт. и спектр., **14**, 436 (1963); Александров Е. Б., Тр. Комиссии по спектроск. АН СССР, вып. I, 301, 308 (1964).
6. Corney A., Series G. W., Proc. Phys. Soc., **83**, 213 (1964).
7. Подгорецкий М. И., Препринт ОИЯИ, Р-491 (1960).
8. Константинов О. В., Перель В. И., Ж. эксп. и теор. физ. **45**, 279 (1963).
9. Corney A., Series G. W., Proc. Phys. Soc., **83**, 207 (1964).
10. Подгорецкий М. И., Хрусталева О. А., Усп. физ. наук, **81**, 217 (1963).
11. Mandel L., Sudarshan E. C. G., Wolf E., Proc. Soc., **84**, 435 (1964).
12. Харкевич А. А., Спектры и анализ, М., 1962.
13. Пурга А. П., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, № 27, 57 (1964).
14. Ребане К. К., Кристофель Н. Н., Трифионов Е. Д., Хижняков В. В., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **13**, № 2, 88 (1964).
15. Ребане К. К., Техвер И. Ю., Хижняков В. В., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, № 27, 17 (1965).

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
22/X 1965

A. PURGA

INTERFERENTSINÄHTUSTE TEOORIA KÜSIMUSI ELEKTRONVÖNKESÜSTEEMIS ESINEVATEL KVANTÜLEMINEKUTEL

Artiklis käsitletakse interferentsimetoodika rakendamise teoreetilisi võimalusi elektronvõnkесüsteemide uurimisel. On leitud, et adiabaatse ja Condoni lahenduse puhul taandub võrevõnkumiste mõju interferentsinähtustele kolme elektronnivooga elektronvõnkесüsteemis elektronnivoode lõhenemise poolt määratud «põhisageduse» amplituudi ja sageduse moduleerimisele. Harmooniliste võnkumiste süsteemis on saadud avaldis kiirguse intensiivsuse interferentsinähtustest sõltuva osa jaoks juhul, kui elektronüleminekul ei toimu normaalkoordinaatide «segunemist» ega normaalsageduste muutumist. Käsitletud mudeli piires vähendavad võrevõnkumised intensiivsuse ajas muutuvat osa, kuid ei muuda võnkumise sagedust. Antud juhul võimaldab interferentsimetoodika süsteemi kiirgusriba kontuurist määrata ainult selle elektronparameetreid: ergutatud nivoo lõhenemise suurust ja kiirguslikku laienemist.

A. PURGA

ON THE THEORY OF INTERFERENCE EFFECTS IN QUANTUM TRANSITIONS IN A VIBRONIC SYSTEM

Possibilities are examined of using interference effects in quantum transitions to study vibronic systems. It is shown that in a three electronic level vibronic system using the adiabatic (Born-Oppenheimer) and Condon approximations effects of lattice vibrations lead to the amplitude and frequency modulation of the "basic" frequency determined by the splitting of the excited electronic terms. Formulae for the part of the intensity of emission that depends on the interference effects in a harmonic vibrational system are obtained, taking into account both acoustic and local vibrations. "Mixing" of normal vibrations and change of normal frequencies during radiative transition are neglected. In the limits of such a model vibronic system lattice vibrations diminish intensity of the interference part of emission but do not change its frequency. By spectroscopic methods based on the use of interference effects in quantum transitions (light beats and level-crossing experiments) it is not possible to determine the whole emission spectrum of the vibronic system, but only its electronic parameters — electronic level splitting and radiative lifetime (width) of the excited state.