УДК 535.37 : 548.01

О СПЕКТРЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В МОДЕЛИ КОНФИГУРАЦИОННЫХ КРИВЫХ

Е. Н. Тумаев

Найдено выражение для амплитуды $n-m$-переходов в модели конфигурационных кривых при неравных частотах колебаний, соответствующих невозбужденному и возбужденному состоянию примесного центра. Полученное выражение используется для расчета спектра люминесценции при низких температурах.

1. Одной из моделей, описывающих люминесценцию примесного центра при сильной и средней вибронной связи, является модель конфигурационных кривых. Эта модель обладает следующими достоинствами: а) простотой и наглядностью; б) небольшим количеством параметров.

Несмотря на ограниченную область применимости [1], модель конфигурационных кривых часто применяется для расчета спектров люминесценции кристаллов [1-4].

В рамках модели предполагается, что люминесценция возникает при переходах с системы колебательных уровней, отвечающих гамильтониану

$$H_2 = \frac{p^2}{2m_2} + \frac{m_2\omega_2^2}{2}(x - x_0)^2,$$

связанному с электронными состояниями $|\tilde{n}\rangle$, на систему колебательных уровней, отвечающих гамильтониану

$$H_1 = \frac{p^2}{2m_1} + \frac{m_1\omega_1^2}{2}x^2,$$

связанному с электронными состояниями $|m\rangle$.

Амплитуда $n-m$-переходов в рамках приближения Франка—Кондона равна

$$A_{nm} = \langle m \mid \tilde{n}\rangle. \tag{1}$$

В случае $\omega_1 = \omega_2$ модель допускает точное решение [1].

В работе [4] предложен приближенный метод расчета спектров люминесценции в модели конфигурационных кривых при $\omega_1 \neq \omega_2$, который является вариантом разложения точного решения в ряд по малому параметру ε

$$\varepsilon = \frac{\omega_2 - \omega_1}{\omega_2},$$

поэтому предлагаемый в [4] метод, вообще говоря, становится ненадежным при большой разнице в частотах ω_1 и ω_2.

Ниже предлагается метод расчета спектров люминесценции в модели конфигурационных кривых, не основанный на предположении о малости ε. Идея метода заключается в следующем: предполагается, что существует такой унитарный оператор U, что

$$H_2 = UH_1U^+. \tag{2}$$

В этом случае

$$|\tilde{m}\rangle = U\,|m\rangle. \tag{3}$$

Следовательно,

$$A_{nm} = \langle m\,|\,\tilde{n}\rangle = \langle m\,|\,U\,|\,n\rangle = U_{nm}. \tag{4}$$

Построение оператора U и вычисление его матричных элементов дается ниже.

2. Запишем H_1 и H_2 через операторы рождения и уничтожения

$$H_1 = \hbar\omega_1\left(a^+a + \frac{1}{2}\right),$$

$$H_2 = \hbar\omega_2\left(b^+b + \frac{1}{2}\right),$$

операторы a, a^+ и b, b^+ удовлетворяют каноническим коммутационным соотношениям

$$[a,\ a^+] = 1, \tag{5а}$$

$$[b,\ b^+] = 1. \tag{5б}$$

Из единственности представлений канонических коммутационных соотношений следует унитарная эквивалентность a, a^+ и b, b^+. Запишем наиболее общее преобразование, сохраняющее коммутационное соотношение (5б),

$$b = \alpha_{11}a + \alpha_{12}a^+ + \beta_1, \tag{6а}$$

$$b^+ = \alpha_{21}a + \alpha_{22}a^+ + \beta_2, \tag{6б}$$

где α_{ij}, β_i — c-числа

$$\operatorname{Det}\|\alpha_{ij}\| = 1,\quad \beta_2 = \beta_1^*,\quad \alpha_{12}^* = \alpha_{21},\quad \alpha_{11}^* = \alpha_{22}.$$

Из тождеств

$$U_{n-1,\,m} = n^{-1/2}\langle m\,|\,UaU^{-1}U\,|\,n\rangle, \tag{7а}$$

$$U_{n+1,\,m} = (n+1)^{-1/2}\langle m\,|\,Ua^+U^{-1}U\,|\,n\rangle \tag{7б}$$

и (6а), (6б) находим рекуррентные соотношения

$$U_{n,\,m+1} = \frac{1}{\alpha_{11}}\left(\frac{n}{m+1}\right)^{1/2} U_{n-1,\,m} - \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}}\left(\frac{m}{m+1}\right)^{1/2} U_{n,\,m-1} - \frac{\beta_1}{\alpha_{11}}\,\frac{1}{(m+1)^{1/2}}\,U_{nm}, \tag{8}$$

$$U_{n+1,\,m} = \frac{\alpha_{21}}{\alpha_{11}}\left(\frac{n}{n+1}\right)^{1/2} U_{n-1,\,m} + \frac{1}{\alpha_{11}}\left(\frac{m}{n+1}\right)^{1/2} U_{n,\,m-1} + \left(\beta_2 - \beta_1\frac{\alpha_{21}}{\alpha_{11}}\right)\frac{1}{(n+1)^{1/2}}\,U_{nm}. \tag{9}$$

Сравнив эти выражения с рекуррентными формулами Маннебака [4], получим

$$\left.\begin{aligned} \alpha_{11} = \alpha_{22} = \operatorname{cosec} 2\Theta,\quad \alpha_{12} = \alpha_{21} = \operatorname{ctg} 2\Theta,\\ \beta_1 = \beta_2 = \gamma\cos\Theta, \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

где

$$\gamma = 2^{-1/2}x_0,\quad \operatorname{tg}^2\Theta = \frac{\omega_2}{\omega_1}.$$

Соотношения (10) и (6а), (6б) дают возможность выписать оператор U в явном виде

$$U = d(\gamma,\ \Theta)\,V_1V_2V_3V_4V_5, \tag{11}$$

где

$$d(\gamma,\ \Theta) = \exp\left(-\frac{\tau^2}{2}\right),\quad V_1 = \exp\left(-\frac{q}{2}\,a^+a^+\right),$$

$$V_2 = \exp\left[\frac{1}{2}\ln L\,(aa^+ + a^+a)\right],$$

$$V_3 = \exp\left(\frac{q}{2}\,aa\right), \quad V_4 = e^{-\tau a^+}, \quad V_5 = e^{\tau a},$$

$$q = \cos 2\Theta, \quad L = \sin 2\Theta, \quad \tau = \gamma\cos\Theta.$$

Для вычисления матричных элементов U используем базис когерентных состояний $|z\rangle$ [5, 6].

Обозначим

$$U(z_1^*, z_2) = \langle z_1 | U | z_2 \rangle.$$

Тогда

$$U(z_1^*, z_2) = \sqrt{L}\exp\left(\tau z_2 + \frac{q}{2}(z_2-\tau)^2 - \frac{q}{2}z_1^{*2} + Lz_1^*(z_2-\tau) - \frac{\tau^2}{2}\right). \tag{12}$$

Разложив это выражение в ряд по степеням z_1^* и выполняя дифференцирование по z_2, получаем

$$U_{nm} = \frac{1}{\sqrt{m!\,n!}}\frac{\partial^n}{\partial y^n}\left\{\sqrt{L}\exp\left[\frac{\tau^2}{2} + \tau(y-\tau) + \frac{q}{2}(y-\tau)^2\right]H_m \times \right.$$

$$\left.\times\left(\frac{Ly - L\tau}{\sqrt{2q}}\right)\left(\frac{q}{2}\right)^n\right\}_{y=0}, \tag{13}$$

где $H_m(x)$ — полиномы Эрмита [7].

Выражения (4) и (13) являются искомыми формулами амплитуд $n-m$-переходов.

3. Рассмотрим теперь форму спектра люминесценции при низких температурах T. В этом случае доминирующий вклад в спектр дают $o-m$-переходы (при этом m может быть порядка нескольких десятков [1]).

Вероятность $o-m$-перехода равна

$$W_{0m} = |U_{0m}|^2 = L\exp(-\tau^2(1-q))\frac{q^n}{2^n n!}H_n^2\left(\frac{L\tau}{\sqrt{2q}}\right). \tag{14}$$

При $\omega_1 = \omega_2$ отсюда получается хорошо известное пуассоновское распределение

$$W_{0m} = \exp\left(-\frac{\gamma^2}{2}\right)\left(\frac{\gamma^2}{2}\right)^n\frac{1}{n!}. \tag{15}$$

Запишем общее выражение для интенсивности

$$I(\omega) = \frac{I_0}{1-r}\sum_m\sum_n r^n |U_{nm}|^2 f_{nm}(\omega). \tag{16}$$

Здесь $r = \exp(-\hbar\omega_2/kT)$ — больцмановский множитель, $f_{nm}(\omega)$ — спектр излучения при $n-m$-переходе.

Полагая в (16) $n = 0$ и выбирая f_{0m} в виде, соответствующем бесконечно узким полосам

$$f_{0m}(\omega) = \delta(\omega - \omega_{0m})$$

(где ω_{0m} — частота $0-m$-перехода), получим, заменяя также сумму на интеграл,

$$I(\omega) = \frac{\text{const}}{1-r}\left(\frac{q}{2}\right)^\xi \frac{D_\xi^2\left(\frac{L\tau}{\sqrt{2q}}\right)}{\Gamma(\xi)}, \tag{17}$$

где $\xi = (\omega_{00} - \omega)/\omega_1$, $D_\xi(L\tau/\sqrt{2q})$ — функция параболического цилиндра [7].

Выражение (17) описывает спектральное распределение интенсивности люминесценции при низких T. Из (17) видно, что частота ω_{max}, при которой $I(\omega)$ имеет максимум, не зависит от температуры. Так как экспериментально наблюдается изменение частоты ω_{max} при изменении T, то приближение, в котором учитываются только $0-m$-переходы, недостаточно для практических расчетов спектров люминесценции.

4. Для учета $n-m$-переходов при $n \geqslant 1$ перепишем выражение (16) в виде

$$I(\omega)=\sum_n I_n(\omega), \tag{18}$$

где

$$I_n(\omega)=I_{n0}\frac{r^n}{1-r}\int dm\,|U_{nm}|^2 f_{nm}(\omega) \tag{19}$$

и в (19) сделана замена суммы на интеграл. Отдельные слагаемые $I_n(\omega)$ в (18) являются быстро убывающими функциями числа n, следовательно, то или иное приближение характеризуется числом членов, которые удерживаются в сумме (18).

Таким образом, предлагаемый метод расчета спектров люминесценции в модели конфигурационных кривых при $\omega_1 \neq \omega_2$ и выражающийся формулами (4), (13), (18), (19) позволяет в принципе рассчитать спектры люминесценции без конкретных предположений об относительной величине ω_1 и ω_2. Так как для амплитуды перехода A_{nm} получено замкнутое выражение (13) вместо обычно используемых рекуррентных формул Маннебака, то использование формулы (13) вместе с теорией возмущений по числу энергетических уровней в возбужденном состоянии (18) делает этот метод удобным для численного расчета спектров люминесценции. Для учета зависимости ω_{max} от T следует взять не менее двух слагаемых в (18), так как, хотя у отдельных $I_n(\omega)$ ω_{max} и не зависит от T, но в сумме относительный вклад различных $I_n(\omega)$ меняется с изменением температуры, что и приводит к указанному выше эффекту.

И, наконец, выбор спектрального распределения интенсивности при $n-m$-переходе $f_{nm}(\omega)$ в виде бесконечно узкой линии может оказаться плохой аппроксимацией даже при низких T. В этом случае следует учесть и «естественную ширину линий», выбрав $f_{nm}(\omega)$ в виде нормированной гауссовской или лоренцевской функции распределения.

Литература

[1] Д. Кюри. Люминесценция кристаллов. ИЛ, М., 1948.
[2] В. Ф. Писаренко, Г. Д. Потапенко, В. В. Попов. Опт. и спектр., *38*, 93, 1975.
[3] В. Ф. Писаренко, Г. Д. Потапенко, В. В. Попов. Опт. и спектр., *39*, 915, 1975.
[4] C. W. Struck, W. H. Fonger. J. Luminescence, *10*, 1, 1975.
[5] В. П. Шелест, Г. М. Зиновьев, В. А. Миранский. Модели сильновзаимодействующих элементарных частиц, т. 2. Атомиздат, М., 1976.
[6] А. И. Базь, Я. Б. Зельдович, А. М. Переломов. Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике. «Наука», М., 1971.
[7] Г. Бейтмен, А. Эрдейи. Высшие трансцендентные функции, т. 2. «Наука», М., 1974.

Поступило в Редакцию 12 июня 1980 г.