

## СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ТЕОРИИ МНОГОФОНОННЫХ ПРОЦЕССОВ

*Ю. Е. Перлин*

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В теории твердого тела многофононными процессами принято называть квантовые переходы, при которых энергия решетки в одном акте изменяется на величину, во много (иногда в десятки) раз превосходящую энергию колебательного кванта.

В оптических многофононных процессах поглощение (излучение) светового кванта сопровождается генерацией фононов, что приводит к появлению широких полос поглощения света (люминесценции). Многофононные переходы оптического типа возникают также при взаимодействии ядерных излучений (нейтронов или  $\gamma$ -квантов) с кристаллами.

В безызлучательных (тепловых) многофононных переходах происходит непосредственная передача решетке энергии электронного возбуждения (либо обратный процесс). Изучение кинетики люминесценции и фотопроводимости показывает, что безызлучательные переходы часто обладают большой вероятностью и способны конкурировать с оптическими переходами. К безызлучательным переходам следует отнести также рекомбинацию электронов с локальными центрами и дырками, неупругое рассеяние электронов локальными центрами и т. п.

Понимая под фононом элементарное возбуждение, соответствующее малым колебаниям ядер вблизи узлов кристаллической решетки, мы тем самым предполагаем возможность рассмотрения этих малых колебаний и электронного движения как слабо взаимодействующих подсистем. В некоторых проблемах физики твердого тела (например, в теории электропроводности атомных полупроводников) упомянутое слабое взаимодействие учитывается как малое возмущение, вызывающее переходы между электронными состояниями. В этом случае, однако, многофононные переходы будут возникать лишь в далеких приближениях теории возмущений и, соответственно, обладать весьма малой вероятностью, в противоречии с приведенными выше экспериментальными фактами.

Альтернативным подходом к проблеме служит адиабатическое приближение. Рассмотрим кристалл, решетка которого содержит дефекты (примесные атомы или ионы, вакантные узлы, дислокации), и предположим, что электроны, локализованные вблизи дефектов, связаны слабее, чем собственные электроны кристалла. Эти последние можно считать «быстрой» подсистемой адиабатической аппроксимации, в роли «медленной» подсистемы выступают слабо связанные электроны и атомные ядра<sup>1</sup>.

Ограничиваясь переходами, в которых состояние сильно связанных электронов не изменяется, мы приходим к гамильтониану

$$H = H_e(r) + H_n(R) + V(r, R), \quad (1,1)$$

где  $H_e(r)$  и  $H_n(R)$  зависят только от динамических переменных слабо связанных электронов ( $r$ ) и ядер ( $R$ ) соответственно;  $V$  включает все члены взаимодействия между слабо связанными электронами и ядрами, а также энергию быстрой подсистемы (собственных электронов) при фиксированной конфигурации ( $r, R$ ) медленной.

Предположим, далее, что вектор положения любого ядра

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_0 + \mathbf{u}, \quad (1,2)$$

где  $\mathbf{R}_0$  — фиксированный вектор, соответствующий определенному узлу решетки,  $\mathbf{u}$  — малое смещение. Разлагая  $H_n(R)$  по смещениям  $\mathbf{u}$  и вводя должным образом нормальные координаты...  $q_\kappa$ ...<sup>2</sup>, получаем в гармоническом приближении

$$H_n(R) = H_n(R_0) + \sum_{\kappa} \frac{\hbar \omega_{\kappa}}{2} \left( q_{\kappa}^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_{\kappa}^2} \right), \quad (1,3)$$

где суммирование распространяется на все ветви кристаллических колебаний и на локальные колебания<sup>3</sup>, возникающие из-за нарушений идеальной структуры решетки.

В соответствующем разложении энергии взаимодействия  $V$ , как правило, ограничиваются линейными членами, и тогда

$$V(r, R) = V_0(r) + \sum_{\kappa} A_{\kappa}(r) q_{\kappa}, \quad (1,4)$$

где  $V(r) \equiv V(r, R_0)$  включает периодическую потенциальную энергию взаимодействия электронов с замороженной идеальной решеткой и потенциальную энергию электронов в неперiodическом поле, создаваемом дефектами решетки \*).

Выбирая  $H_n(R_0)$  за начало отсчета энергии, получаем

$$H = \bar{H}_e(r) + \sum_{\kappa} A_{\kappa}(r) q_{\kappa} + \sum_{\kappa} \frac{\hbar \omega_{\kappa}}{2} \left( q_{\kappa}^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_{\kappa}^2} \right), \quad (1,5)$$

где

$$\bar{H}_e(r) = H_e(r) + V_0(r). \quad (1,6)$$

Член электронно-фононного взаимодействия в (1,5) не может нести ответственности за многофононные переходы в первом приближении теории возмущений. Поэтому мы снова применим к гамильтониану (1,5) адиабатическое приближение, считая на сей раз быстрой подсистемой слабо связанные электроны<sup>4</sup>. Предполагается, что минимальная энергия возбуждения последних велика в сравнении с энергией дебаевского фонона. Приближенная собственная функция гамильтониана (1,5) ищется в виде

$$\Psi(r, q) = \psi(r, q) \Phi(q), \quad (1,7)$$

где электронная  $\psi$ -функция удовлетворяет уравнению Шрёдингера

$$[\bar{H}_e(r) + \sum_{\kappa} A_{\kappa}(r) q_{\kappa}] \psi(r, q) = E(q) \psi(r, q). \quad (1,8)$$

Если в нулевом приближении пренебречь так называемым оператором неадиабатичности

$$\mathcal{L}\Psi = - \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} \left[ \frac{\partial \psi}{\partial q_{\kappa}} \frac{\partial \Phi}{\partial q_{\kappa}} + \frac{\Phi}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial q_{\kappa}^2} \right], \quad (1,9)$$

\*) В неперiodическую часть  $V_0$  включается также взаимодействие электронов с созданной ими деформацией решетки (поляронный эффект).

то

$$\left[ E(q) + \sum_{\kappa} \frac{\hbar \omega_{\kappa}}{2} \left( q_{\kappa}^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_{\kappa}^2} \right) \right] \Phi = H \Phi, \quad (1,10)$$

где  $H$  — приближенное собственное значение полного гамильтониана (1,5).

Электронное уравнение (1,8) решается методом теории возмущений с оператором возмущения

$$W = \sum_{\kappa} A_{\kappa}(r) (q_{\kappa} - q_{\kappa s}), \quad (1,11)$$

где  $q_{\kappa s}$  — значения нормальных координат  $q_{\kappa}$ , при которых адиабатический потенциал уравнения (1,10) имеет минимум. Индекс  $s$  относится к электронному состоянию нулевого приближения, которое определяется из уравнения

$$[\bar{H}_e(r) - \sum_{\kappa} A_{\kappa}(r) q_{\kappa s}] \psi_s^0 = E_s^0 \psi_s^0. \quad (1,12)$$

Уровень  $E_s^0$  предполагается невырожденным, следовательно,

$$\psi_s(r, q) = \psi_s^0 + \sum_{s' \neq s} \frac{W_{s's}}{E_s^0 - E_{s'}^0} \psi_{s'}^0 + \dots, \quad (1,13)$$

$$E_s(q) = E_s^0 + W_{ss} + \sum_{s' \neq s} \frac{|W_{s's}|^2}{E_s^0 - E_{s'}^0} + \dots, \quad (1,14)$$

где

$$W_{s's} = \sum_{\kappa} A_{\kappa s's}^* (q_{\kappa} - q_{\kappa s}),$$

$$A_{\kappa s's} = \int \psi_{s'}^{0*} A_{\kappa}(r) \psi_s^0 dr. \quad (1,15)$$

В формулах (1,13)–(1,15) индексом  $s'$  нумеруются собственные значения и собственные функции уравнения (1,12) при фиксированной потенциальной энергии  $\sum_{\kappa} A_{\kappa}(r) q_{\kappa s}$ . Эти решения принято называть «несамосогласованными», в отличие от «самосогласованного» состояния  $\psi_s^0$ . Если принять

$$q_{\kappa s} = - \frac{A_{\kappa s's}}{\hbar \omega_{\kappa}}, \quad (1,16)$$

то адиабатический потенциал уравнения (1,10) после подстановки (1,14) принимает вид

$$U_s(q) = J_s + \sum_{\kappa} \frac{\hbar \omega_{\kappa}}{2} (q_{\kappa} - q_{\kappa s})^2 + \sum_{\kappa, \lambda} B_{\kappa\lambda}^{(s)} (q_{\kappa} - q_{\kappa s}) (q_{\lambda} - q_{\lambda s}), \quad (1,17)$$

где

$$B_{\kappa\lambda}^{(s)} = \sum_{s' \neq s} \frac{A_{\kappa s's} A_{\lambda s's}^*}{E_s^0 - E_{s'}^0}, \quad (1,18)$$

$$J_s = E_s^0 + \sum_{\kappa} \frac{\hbar \omega_{\kappa}}{2} q_{\kappa s}^2. \quad (1,19)$$

Наиболее существенные результаты в теории многофононных переходов были получены в пренебрежении поправкой второго порядка к

энергии в (1,14) и, соответственно, недиагональными членами квадратичной формы (1,17). В этом приближении адиабатические волновые функции (1,7) имеют вид

$$\Psi_{s,n}(r,q) = \psi_s(r,q) \prod_{\kappa} \Phi_{n_{\kappa}}(q_{\kappa} - q_{\kappa s}), \quad (1,20)$$

где  $\Phi_{n_{\kappa}}$  — волновая функция одномерного гармонического осциллятора.

Соответственно собственные значения уравнения (1,10) оказываются равными

$$H_{s,n} = J_s + \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} \left( n_{\kappa} + \frac{1}{2} \right). \quad (1,21)$$

Волновые функции (1,20) образуют полную ортонормированную систему. Следует, однако, подчеркнуть, что ортогональность волновых функций (1,20), относящихся к различным электронным состояниям, достигается за счет электронных компонент. Соответствующие фоновые функции не ортогональны, благодаря зависимости смещений  $q_{\kappa s}$  от электронных состояний. Это и порождает возможность многофононных переходов уже в первом приближении теории возмущений, впервые отмеченную Френкелем<sup>5</sup>.

Переходя к обсуждению роли недиагональных членов адиабатического потенциала (1,17), запишем фоновый гамильтониан (1,10) в виде

$$H_s = J_s + \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \lambda} \left[ \Omega_{\kappa \lambda}^{(s)2} x_{\kappa}^{(s)} x_{\lambda}^{(s)} - \hbar^2 \delta_{\kappa \lambda} \frac{\partial^2}{\partial x_{\kappa}^{(s)2}} \right], \quad (1,22)$$

где

$$x_{\kappa}^{(s)} = \sqrt{\frac{\hbar}{\omega_{\kappa}}} (q_{\kappa} - q_{\kappa s}), \quad (1,23)$$

$$\Omega_{\kappa \lambda}^{(s)2} = \omega_{\kappa}^2 \delta_{\kappa \lambda} + \frac{B_{\kappa \lambda}^{(s)}}{\hbar} \sqrt{\omega_{\kappa} \omega_{\lambda}}. \quad (1,24)$$

Потенциальная энергия в (1,22) представляет собой положительно определенную квадратичную форму от переменных  $x_{\kappa}^{(s)}$ , и, следовательно, существует унитарное преобразование

$$x_{\kappa}^{(s)} = \sum_{\lambda} S_{\lambda \kappa}^{(s)} y_{\lambda}^{(s)}, \quad (1,25)$$

приводящее матрицу  $\Omega_{\kappa \lambda}^{(s)2}$  к диагональному виду  $\omega_{\kappa}^{(s)2} \delta_{\kappa \lambda}$ . После подстановки

$$Q_{\kappa}^{(s)} = \sqrt{\frac{\omega_{\kappa}^{(s)}}{\hbar}} y_{\kappa}^{(s)} \quad (1,26)$$

гамильтониан (1,22) приводится к гамильтониану системы независимых осцилляторов

$$H_s = J_s + \sum_{\kappa} \frac{\hbar \omega_{\kappa}^{(s)}}{2} \left[ Q_{\kappa}^{(s)2} - \frac{\partial^2}{\partial Q_{\kappa}^{(s)2}} \right], \quad (1,26')$$

который отличается от исходного фононного гамильтониана (1,3) перепределением нормальных координат:

$$Q_{\kappa}^{(s)} = \sum_{\lambda} S_{\kappa \lambda}^{(s)*} \sqrt{\frac{\omega_{\kappa}^{(s)}}{\omega_{\lambda}}} (q_{\lambda} - q_{\lambda s}), \quad (1,27)$$

и перенормировкой фононных частот ( $\omega_{\kappa} \rightarrow \omega_{\kappa}^{(s)}$ ), которые оказываются различными в разных электронных состояниях. Этот эффект (в дальнейшем мы будем называть его «частотным эффектом») может, наряду с эффектом смещения нормальных координат, служить причиной многофононных переходов \*).

Общая математическая теория диагонализации квадратичных форм типа (1,17) развита Боголюбовым<sup>7</sup> (см. также работы<sup>8</sup>). В настоящем обзоре мы рассмотрим лишь простейший случай, когда матрица  $S$  может быть получена в конечном виде методом теории возмущений<sup>2</sup>. Задача сводится к решению системы уравнений

$$\sum_{\mu} S_{\mu\lambda}^{(s)} \Omega_{\kappa\mu}^{(s)2} = S_{\kappa\lambda}^{(s)} \omega_{\lambda}^{(s)2} \quad (1,28)$$

при дополнительном условии унитарности

$$\sum_{\mu} S_{\kappa\mu}^{(s)} S_{\lambda\mu}^{(s)*} = \delta_{\kappa\lambda}. \quad (1,29)$$

Предположим, что: а) невозмущенный спектр фононных частот кристалла не вырожден; б) существует малый параметр  $\varepsilon$ , такой, что  $A_{\kappa s' s} \sim \varepsilon^0$ ,  $B_{\kappa\lambda}^{(s)} \sim \varepsilon^2$ . В этом случае применение стандартной теории возмущений дает (с точностью до членов  $\sim \varepsilon^3$ )

$$\omega_{\kappa}^{(s)} = \omega_{\kappa} + \frac{B_{\kappa\kappa}^{(s)}}{2\hbar}, \quad (1,30)$$

$$S_{\kappa\lambda}^{(s)} = \delta_{\kappa\lambda} + \frac{B_{\kappa\lambda}^{(s)} \sqrt{\omega_{\kappa} \omega_{\lambda}}}{\hbar (\omega_{\kappa}^2 - \omega_{\lambda}^2)}. \quad (1,31)$$

Учет частотного эффекта порождает в теории многоквантовых переходов математические трудности, связанные с тем, что матрицы  $\Omega_{\kappa\lambda}^{(u)2}$ ,  $\Omega_{\kappa\lambda}^{(g)2}$ , относящиеся к различным электронным состояниям, не могут быть диагонализированы одним и тем же унитарным преобразованием. Иными словами, для двух различных электронных состояний не существует общей системы нормальных координат решетки. Методы учета частотного эффекта будут рассмотрены в § 5—7. В § 3, 4 будут рассмотрены основные результаты теории, полученные в пренебрежении частотным эффектом.

В литературе по многофононным переходам можно встретить варианты адиабатического приближения, несколько отличающиеся от вышеизложенного. Некоторые авторы учитывают в уравнении (1,8) в качестве возмущения не выражение (1,11), а весь член взаимодействия<sup>6</sup>. Вообще говоря, критерий применимости адиабатического приближения к электрону локального центра может выполняться и при слабом электронно-фононном взаимодействии \*\*). В силу линейности оператора (1,11) оба варианта решения уравнения (1,8) приводят к однотипным выражениям, которые отличаются лишь выбором электронных  $\psi$ -функций нулевого приближения. Однако, как будет выяснено в дальнейшем, параметры, характеризующие «многофононность» процесса, квадратично зависят от константы электронно-фононной связи и, стало быть, оказываются малыми в случае слабого взаимодействия.

\*) В работе<sup>6</sup> рассмотрены безызлучательные переходы в локальном центре полупроводника. Многофононность получается за счет частотного эффекта в пренебрежении эффектом смещения.

\*\*) Это замечание не относится к полярону. Адиабатическая теория поляронов предполагает сильное взаимодействие<sup>1</sup>.

В адиабатической теории возмущений иногда используется систематическое разложение по малому параметру ( $\lambda$ ), впервые предложенное Борном и Оппенгеймером в теории молекул<sup>9</sup>. Малый параметр  $\lambda$  вводится таким образом, что оператор кинетической энергии ядер  $\sim \lambda^4$ , а смещения нормальных осцилляторов  $q_k - q_{ks} \sim \lambda$  (подробное изложение метода см. в<sup>2</sup>, его обобщение на случай полярона дано в<sup>7</sup>). Следует иметь в виду, что формальный параметр  $\lambda$  не совпадает с параметром  $\varepsilon$ , который мы ввели для вывода формул (1,30), (1,31)\*). Поэтому, в частности, в « $\varepsilon$ -методе» частотный эффект возникает в следующем приближении теории возмущений в сравнении с эффектом смещения, тогда как в « $\lambda$ -методе» оба эффекта равноправны.

Заметим, наконец, что появление многофононных переходов при взаимодействии нейтронов или  $\gamma$ -фотонов с кристаллической решеткой не связано, вообще говоря, с применением адиабатического приближения. В обоих указанных случаях оператор возмущения содержит множитель  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{u}_N)$ , где  $\mathbf{u}_N$  — вектор смещения ядра из  $N$ -го узла решетки,  $\mathbf{k}$  — волновой вектор нейтрона ( $\gamma$ -кванта). При больших  $k$  фононные матричные элементы, соответствующие многофононным переходам, уже нельзя считать малыми. Последовательная теория такого рода многофононных переходов была развита Лэмбом<sup>10</sup> еще до войны. В том же направлении развивается сейчас теория эффекта Мёссбауэра (см., например,<sup>11</sup>). Математические методы теории оптических и безызлучательных переходов в локальных центрах кристаллов, которым посвящена эта статья, и методы теории многофононного взаимодействия ядерных излучений с кристаллами совершенно идентичны.

## 2. ВЕРОЯТНОСТИ МНОГОФОНОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

Рассматриваются оптические и безызлучательные переходы между двумя дискретными электронными уровнями локального центра. Эти уровни и все относящиеся к ним величины помечаются индексами  $g$  (основное состояние) и  $u$  (возбужденное состояние). Фононные числа заполнения обозначаются через  $\dots n_k \dots$  или  $(n)$  и  $\dots n'_k \dots (n')$  для начального и конечного состояний соответственно.

Приводимые ниже формулы не связаны с какими-либо конкретными моделями локальных центров и с применимостью метода эффективных масс. Предполагается лишь, что  $E_u^0 - E_g^0 \gg \hbar\omega$ , и, следовательно, выполняется критерий адиабатического приближения.

Вероятности поглощения и излучения света при переходах  $g \rightleftharpoons u$  вычисляются методами полуклассической теории излучения, которая интерпретирует поле световой волны как внешнее пространственно однородное электрическое поле  $\mathcal{E}$ , изменяющееся во времени с циклической частотой  $\Omega$ <sup>12</sup>. Оператор возмущения выбирается в виде  $-(\mathbf{M}(\mathbf{r}), \mathcal{E})$ , где  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$  — эффективный дипольный момент поглощающего центра, учитывающий дополнительное взаимодействие локализованных электронов с кристаллом, возникающее вследствие безынерционной поляризации сильно связанных электронов полем световой волны<sup>4</sup>.

Вероятность (за 1 сек) поглощения светового кванта

$$\omega_{g,n \rightarrow u,n'} = \frac{4\pi^2 S(\Omega) |\langle u, n' | M | g, n \rangle|^2}{3\hbar^2 c n(\Omega)}, \quad (2,1)$$

\*) Нетрудно заметить, что  $\varepsilon^2 \sim \hbar\omega / |\Delta E|$ , где  $\omega$  — максимальная фононная частота,  $\Delta E$  — энергетическая щель между уровнем  $E_s^0$  и ближайшим к нему уровнем  $E_{s'}^0$ .

где частота перехода

$$\Omega = \frac{H_{u,n'} - H_{g,n}}{\hbar}, \quad (2,2)$$

$S(\Omega)$  — спектральная плотность потока, падающего на центр излучения (в (2,1) произведено усреднение по направлениям этого излучения);  $n(\Omega)$  — коэффициент преломления;  $c$  — скорость света в вакууме.

Коэффициент поглощения

$$\tau(\Omega) = \frac{N_g \hbar \Omega w_{g,n \rightarrow u,n'}}{S(\Omega)} = \frac{4\pi^2 N_g \Omega}{3\hbar c n(\Omega)} |\langle u, n' | M | g, n \rangle|^2, \quad (2,3)$$

где  $N_g$  — концентрация поглощающих центров. Для сопоставления с экспериментом величину (2,3) надлежит усреднить по фононным числам заполнения в начальном состоянии и просуммировать по всем совместным с законом сохранения энергии (2,2) конечным значениям этих чисел. Необходимо, таким образом, вычислить

$$\bar{\tau}(\Omega) = Av(n) \sum_{(n')} \tau(\Omega), \quad (2,4)$$

где  $Av(n)$  означает упомянутое усреднение. Оно выполняется в предположении, что начальное распределение фононных чисел заполнения является статистически равновесным. Знак  $\sim$  в (2,4) указывает на то, что суммирование должно выполняться при дополнительном условии (2,2).

Вычисление матричного элемента, входящего в (2,3), представляет собой трудную задачу, поскольку электронные волновые функции локального центра, как и эффективный дипольный момент  $M$ , обычно известны плохо. Оказывается, однако, что при некоторых упрощающих предположениях наиболее существенную информацию о форме полос поглощения можно извлечь из «фононной» части матричного элемента. В частности, если: а) пренебречь частотным эффектом, б) ограничиться электронными волновыми функциями нулевого приближения в (1,13) (так называемое кондоновское приближение), то

$$\langle u, n' | M | g, n \rangle = M_{ug} \prod_{\kappa} \langle n'_{\kappa} | n_{\kappa} \rangle, \quad (2,5)$$

где

$$M_{ug} = \int \psi_u^{0*} \mathbf{M}(\mathbf{r}) \psi_g^0 d\mathbf{r}, \quad (2,6)$$

$$\langle n'_{\kappa} | n_{\kappa} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{n'_{\kappa}}(q_{\kappa} - q_{\kappa u}) \Phi_{n_{\kappa}}(q_{\kappa} - q_{\kappa g}) dq_{\kappa}. \quad (2,7)$$

Полоса поглощения представляет собой обычно колоколообразную кривую. В пределах полуширины этой кривой множитель  $\Omega/n(\Omega)$  в (2,3) остается практически постоянным, и его можно вынести за знак  $Av(n) \sum_{(n')}$  при значении, соответствующем максимуму полосы. Тогда задача сводится к вычислению величины

$$I_{ug}(\Omega) = |M_{ug}|^2 Av(n) \sum_{(n')} \prod_{\kappa} |\langle n'_{\kappa} | n_{\kappa} \rangle|^2. \quad (2,8)$$

Выражение (2,8) было впервые вычислено Пекаром<sup>13</sup> и почти одновременно и независимо Хуан Куном<sup>14</sup> и Рис в частном случае «эйнштейновского кристалла», т. е. в пренебрежении дисперсией фононных частот. В работах<sup>13,14</sup> применен метод прямого комбинаторного подсчета

вероятностей переходов, в которых генерируется заданное (законом сохранения энергии) число фононов. Подробное изложение метода прямого суммирования читатель найдет в монографии Пекара <sup>1</sup>. Основные результаты будут получены в разделе 3 как частный случай более общих формул, учитывающих дисперсию нормальных колебаний кристалла.

Обобщая на случай электромагнитного поля в кристалле известные соображения Эйнштейна, нетрудно получить для вероятности (за 1 сек) спонтанного оптического перехода  $u, n \rightarrow g, n'$  формулу <sup>4</sup>

$$\omega_{u, n \rightarrow g, n} = \frac{4n(\Omega)\Omega^3}{3\hbar c^3} |\langle g, n' | M | u, n \rangle|^2, \quad (2,9)$$

где

$$\hbar\Omega = H_{u, n} - H_{g, n'}. \quad (2,10)$$

Выражение (2,9) необходимо снова усреднить по начальному распределению ( $n$ ) и просуммировать по конечным значениям ( $n'$ ) чисел заполнения:

$$\omega_{ug} = Av(n) \sum_{(n')} \omega_{u, n \rightarrow g, n'}. \quad (2,11)$$

Следует, однако, иметь в виду, что если локальный центр перешел в возбужденное состояние после поглощения фотона, то равновесие в фононной системе нарушается благодаря тепловыделению (генерации фононов). Поэтому, применяя (2,11) к теории полос примесной фотолюминесценции, необходимо предположить, что время жизни возбужденного центра по отношению к спонтанному излучению света велико по сравнению с временем фононной релаксации. Если это условие не выполняется, то акт примесной фотолюминесценции представляет собой процесс резонансного рассеяния фотона, причем возбужденное электронно-колебательное состояние системы является виртуальным <sup>15</sup>.

В большинстве работ по теории многофононных безызлучательных переходов принято, следуя идее, впервые высказанной Адировичем <sup>16</sup>, считать возмущением оператор неадиабатичности (1,9).

Электронный матричный элемент этого оператора, вычисленный с помощью волновой функции нулевого приближения (1,13) для конечного состояния и первого приближения — для начального, имеет вид

$$\mathcal{L}_{ug} = - \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} \left( \sum_{g' \neq g} \frac{A_{\kappa g' g}}{E_g^0 - E_{g'}^0} \int \psi_u^0 \psi_{g'}^0 d\mathbf{r} \right) \frac{\partial}{\partial q_{\kappa}}. \quad (2,12)$$

(2,12) можно рассматривать как оператор возмущения, действующий в фононной подсистеме. Дальнейшее упрощение формулы (2,12) можно получить, если предположить ортогональность электронных волновых функций нулевого приближения  $\psi_u^0$  и  $\psi_g^0$  и вынести за знак суммы по  $g'$  разность энергий  $E_g^0 - E_{g'}^0$  при некотором среднем значении  $\Delta E_{gu}$ . Подставляя в явном виде  $A_{\kappa g' g}$  из (1,15) и используя условие полноты

$$\sum_{g'} \psi_{g'}^0(\mathbf{r}) \psi_{g'}^0(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}), \quad (2,13)$$

находим

$$\mathcal{L}_{ug} = \sum_{\kappa} \mathcal{L}_{\kappa}^{(ug)} \frac{\partial}{\partial q_{\kappa}}, \quad (2,14)$$

$$\mathcal{L}_{\kappa}^{(ug)} = - \frac{\hbar \omega_{\kappa}}{\Delta E_{gu}} A_{\kappa ug}. \quad (2,15)$$



Если положить

$$\Delta E_{gu} = E_g^0 - E_u^0, \quad (2,16)$$

то операторы прямого и обратного переходов связаны соотношением

$$\mathcal{L}_{ug}^* = -\mathcal{L}_{gu}. \quad (2,17)$$

Вероятность безызлучательного перехода вычисляется по формуле

$$p_{ug} = \frac{2\pi}{\hbar} A\nu(n) \sum_{(n')} |\langle n' | \mathcal{L}_{gu} | n \rangle|^2 \delta(H_{g,n} - H_{u,n'}). \quad (2,18)$$

В случае отсутствия дисперсии фононных частот расчет вероятности безызлучательного перехода по формуле (2,18) был выполнен в <sup>14</sup> методом прямого суммирования. Подробное изложение этого метода (применительно к безызлучательным переходам) дано в <sup>17</sup>. Соответствующие результаты будут приведены в разделе 3.

Многофононные безызлучательные переходы не обязательно связаны с неадиабатичностью движения электрона. В ионных кристаллах локализованный электрон обычно сильно взаимодействует с оптическими колебаниями решетки. В этом случае слабое взаимодействие с акустическими колебаниями может оказаться причиной безызлучательных переходов, в которых участвует один акустический фонон и много оптических фононов <sup>18</sup>. Методы расчета вероятностей таких переходов, по существу, не отличаются от соответствующих методов теории фотопереходов.

### 3. МЕТОД ПРОИЗВОДЯЩИХ ПОЛИНОМОВ

Первой работой, в которой теория полос примесного поглощения и люминесценции строилась с учетом дисперсии фононных частот кристалла, было фундаментальное исследование Пекара и Кривоглаза <sup>19</sup>. В цитированной работе вычисление величины  $I_{ug}$  (2,8) было осуществлено методом, сходным с известным в статистической физике методом вычисления термодинамических величин по Дарвину — Фаулеру <sup>20</sup>.

Вводя частоту «чисто электронного» перехода

$$\Omega_{ug} = \frac{J_u - J_g}{\hbar} \quad (3,1)$$

и пренебрегая частотным эффектом, запишем условие сохранения энергии (2,2) в виде

$$\sum_{\kappa} \omega_{\kappa} (n'_{\kappa} - n_{\kappa}) = \Omega - \Omega_{ug}. \quad (3,2)$$

Наложив на волны решетки условия цикличности в объеме  $L^3$ , можно выбрать единицу измерения частоты  $\bar{\omega}$  таким образом, чтобы все частоты  $\omega_{\kappa}$  выражались целыми числами. При этом для частот  $\omega_{\kappa}$  мы сохраним старое обозначение и положим

$$\Omega - \Omega_{ug} = p\bar{\omega}. \quad (3,3)$$

Рассмотрим, далее, произведение полиномов

$$P(z) = \prod_{\kappa} P_{\kappa}(z) \equiv \prod_{\kappa} (|\langle n'_{\kappa} | n_{\kappa} \rangle|^2 + |\langle n_{\kappa} + 1 | n_{\kappa} \rangle|^2 z^{\omega_{\kappa}} + |\langle n_{\kappa} + 2 | n_{\kappa} \rangle|^2 z^{2\omega_{\kappa}} + \dots + |\langle n_{\kappa} - 1 | n_{\kappa} \rangle|^2 z^{-\omega_{\kappa}} + |\langle n_{\kappa} - 2 | n_{\kappa} \rangle|^2 z^{-2\omega_{\kappa}} + \dots). \quad (3,4)$$

Нетрудно заметить, что если раскрыть произведение, то коэффициент при  $z^p$  окажется равным

$$\sum_{(n')} \prod_{\kappa} |\langle n'_{\kappa} | n_{\kappa} \rangle|^2, \quad (3,5)$$

где  $\wedge$  означает, что суммирование следует выполнить при дополнительном условии (3,2). Выражение (3,5) непосредственно входит в формулу (2,8). Поэтому, применяя теорему Коши, сразу получаем

$$I_{ug}(\Omega) = |M_{ug}|^2 A v(n) \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{P(z) dz}{z^{p+1}}, \quad (3,6)$$

где контур интегрирования охватывает точку  $z=0$ .

Дальнейшая задача состоит в вычислении  $P(z)$ , которая выступает в роли производящей функции для вероятности перехода. Отметим сразу же, что идея вычисления производящей функции (вместо непосредственного расчета вероятности перехода) оказалась весьма плодотворной и в дальнейшем использовалась многими авторами.

Если не учитывать локальных колебаний, то для вычисления производящей функции (3, 4) можно воспользоваться тем обстоятельством, что

$$\Delta_{\kappa} \equiv q_{\kappa u} - q_{\kappa g} \sim \frac{1}{L^{3/2}} \sim N^{-1/2}, \quad (3,7)$$

где  $N$  — число множителей в (3,4), равное числу колебательных степеней свободы кристалла. Имея в виду предельный переход  $N \rightarrow \infty$  в окончательном результате, достаточно сохранить в  $P_{\kappa}(z)$  члены до порядка  $N^{-1}$  включительно. В этом приближении «кондоновские» интегралы (2,7) легко вычисляются путем разложения по степеням  $\Delta_{\kappa}$ , и мы получаем

$$\left. \begin{aligned} \langle n_{\kappa} | n_{\kappa} \rangle &= 1 - \frac{\Delta_{\kappa}^2}{2} \left( n_{\kappa} + \frac{1}{2} \right) + \dots, \\ \langle n_{\kappa} + 1 | n_{\kappa} \rangle &= -\Delta_{\kappa} \sqrt{\frac{n_{\kappa} + 1}{2}} + \dots, \\ \langle n_{\kappa} - 1 | n_{\kappa} \rangle &= \Delta_{\kappa} \sqrt{\frac{n_{\kappa}}{2}} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (3,8)$$

$\langle n_{\kappa} + r | n_{\kappa} \rangle$  при  $|r| > 1$  стремится к нулю быстрее, чем  $N^{-1}$ . Иначе говоря, переходы, при которых одно из фононных чисел заполнения изменяется больше чем на 1, не дают вклада в производящую функцию. Подстановка (3,8) в (3,4) дает

$$P(z) = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{\kappa} \Delta_{\kappa}^2 \left( n_{\kappa} + \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \Delta_{\kappa}^2 [(n_{\kappa} + 1) z^{\omega_{\kappa}} + n_{\kappa} z^{-\omega_{\kappa}}] \right\}. \quad (3,9)$$

В силу соотношения (3,7) производящая функция (3,9) может быть представлена в виде произведения статистически независимых множителей, линейно зависящих от  $n_{\kappa}$ . Поэтому операция усреднения сводится к замене  $n$  их среднеравновесными значениями

$$\bar{n}_{\kappa} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_{\kappa}}{kT}} - 1}. \quad (3,10)$$

После подстановки (3,9) в (3,6) и замены переменной  $z = e^w$  получаем

$$I_{ug}(\Omega) = \frac{|M_{ug}|^2}{2\pi i} \oint dw e^{\varphi_p(w)}, \quad (3,11)$$

где

$$\varphi_p(w) = -pw - \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \Delta_{\kappa}^2 \operatorname{cth} \frac{\beta_{\kappa}}{2} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \Delta_{\kappa}^2 \frac{\operatorname{ch} \left( w\omega_{\kappa} + \frac{\beta_{\kappa}}{2} \right)}{\operatorname{sh} \frac{\beta_{\kappa}}{2}}, \quad (3,12)$$

$$\beta_{\kappa} = \frac{\hbar\omega_{\kappa}}{kT}. \quad (3,13)$$

Контур интегрирования в (3, 11) показан на рис. 1. В плоскости комплексной переменной  $z$  ему соответствуют окружность единичного радиуса с центром в начале координат и разрез вдоль отрицательной части вещественной оси:

При  $\Delta_{\kappa} \neq 0$  точное интегрирование в (3,11) удастся выполнить лишь в случае, когда можно пренебречь дисперсией фононных частот, положив (в обычных единицах)  $\omega_{\kappa} = \bar{\omega} = \omega$ . Замена переменных  $w = it$  при целочисленном  $p$  дает

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi i} \oint dw \exp [\varphi_p(w)] &= \\ &= \frac{\exp \left( -\frac{a}{2} \operatorname{cth} \frac{\beta}{2} \right)}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dt \exp \left[ -ipt + \frac{a}{2 \operatorname{sh} \frac{\beta}{2}} \cos \left( t - \frac{i\beta}{2} \right) \right], \end{aligned} \quad (3,14)$$

где

$$a = \sum_{\kappa} \Delta_{\kappa}^2 = \sum_{\kappa} (g_{\kappa u} - g_{\kappa g})^2. \quad (3,15)$$

При выводе формулы (3,14) принято во внимание то обстоятельство, что вклады горизонтальных прямых рис. 1 в интеграл (3,11) точно компенсируются, если  $p$  — целое число. По той же причине в интеграле (3,14) можно сделать замену  $t - \frac{i\beta}{2} \rightarrow t$ , не меняя пределов интегрирования. Принимая во внимание известное определение модифицированной функции Бесселя

$$\begin{aligned} I_p'(z) &\equiv (-i)^p J_p(iz) = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dt \exp(-ipt + z \cos t), \end{aligned} \quad (3,16)$$

получаем

$$\begin{aligned} I_{ug}(\Omega) &= \\ &= |M_{ug}|^2 \exp \left( -\frac{a}{2} \operatorname{cth} \frac{\beta}{2} + p \frac{\beta}{2} \right) I_p \left( \frac{a}{2 \operatorname{sh} \frac{\beta}{2}} \right). \end{aligned} \quad (3,17)$$

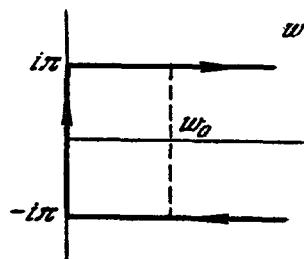


Рис. 1. Контур интегрирования в формуле (3,11).

Формула (3,17) (как уже указывалось, она была впервые получена в <sup>13</sup> методом прямого суммирования) определяет зависимость коэффициента примесного поглощения света (2,4) от частоты. При целочисленных  $p$  формуле (3,17) соответствует набор эквидистантных линий поглощения

(рис. 2), отстоящих друг от друга на величину предельной фононной частоты  $\omega$ . Указанные линии поглощения обладают «естественной» шириной  $\gamma$  (см. раздел 4), однако  $\gamma$  обычно мало в сравнении с  $\omega$ . В то же время опыт показывает, что, как правило, полосы примесного поглощения света не разрешаются на отдельные (фононные) линии. Причиной, по которой линии рис. 2 расширяются, сливаясь в непрерывную полосу, служит дисперсия фононных частот, не учитываемая при выводе формулы (3,17).

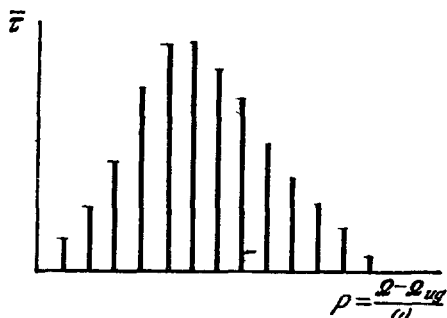


Рис. 2. Спектр примесного поглощения света без учета дисперсии фононных частот и «естественной» ширины линий.

Предполагается, что с учетом дисперсии форму полосы поглощения следует описывать формулой (3,17) с непрерывно изменяющимся параметром  $p$ . Подробный анализ полос поглощения в этом предположении изложен в монографии<sup>1</sup>. Мы ограничимся лишь краткой сводкой результатов.

Согласно формуле (3,17) полоса поглощения представляет собой колоколообразную, но не вполне симметричную кривую с максимумом при  $p = \frac{a}{2}$ , т. е.

$$\Omega_{\max}^{\text{(полг)}} = \Omega_{ug} + \frac{a}{2} \omega. \quad (3,18)$$

При высоких температурах, когда выполняются неравенства

$$\beta < 1, \quad a \gg 2 \operatorname{sh} \frac{\beta}{2}, \quad (3,19)$$

кривая поглощения имеет гауссовскую форму

$$\bar{\tau}(\Omega) = \bar{\tau}_m \exp \left[ - \frac{\beta (\Omega - \Omega_{\max})^2}{2\omega^2 a} \right] \quad (3,20)$$

с полушириной

$$\delta\Omega = 2\omega \sqrt{2 \ln 2 \frac{a}{\beta}} \sim \sqrt{T}. \quad (3,21)$$

При низких температурах, когда

$$\beta \gg 1, \quad a \ll 2 \operatorname{sh} \frac{\beta}{2}, \quad (3,22)$$

форма полосы определяется соотношением

$$\bar{\tau}(\Omega) = \text{const} \frac{(a/2)^p}{\Gamma(p+1)}. \quad (3,23)$$

Полуширина кривой (3,23)

$$\delta\Omega_0 = 2\omega \sqrt{a \ln 2}. \quad (3,24)$$

Детальное экспериментальное исследование формы  $F$ -полосы поглощения в окрашенных щелочно-галлоидных кристаллах при низких температурах показывает, что несимметричная кривая (3,23) хорошо согласуется с опытом<sup>21</sup>.

Если с самого начала учитывать дисперсию нормальных частот, то интегрирование в (3,11) можно выполнить лишь приближенными методами. Весьма полезным в этом отношении оказался метод перевала<sup>19</sup>.

Экстремальные точки функции  $\varphi_p(w)$  (3,12) удовлетворяют уравнению

$$\frac{1}{2} \sum_{\kappa} \Delta_{\kappa}^2 \omega_{\kappa} \frac{\operatorname{sh} \left( w \omega_{\kappa} + \frac{\beta_{\kappa}}{2} \right)}{\operatorname{sh} \frac{\beta_{\kappa}}{2}} = p, \quad (3,25)$$

которое, в силу монотонности левой части, имеет один вещественный корень  $w_0$ . Пренебрегая вкладом комплексных корней уравнения (3,25) (см. ниже), заменим контур интегрирования рис. 1 вертикальным отрезком, проходящим через точку  $w_0$  между горизонтальными прямыми  $\operatorname{Im} w = \pm \pi$ . Направление указанного отрезка совпадает с направлением «наискорейшего спуска». В самом деле, в окрестности экстремальной точки

$$\varphi_p(w) = \varphi_p(w_0) + \frac{(w - w_0)^2}{2} \varphi_p''(w_0) + \dots, \quad (3,26)$$

где

$$\varphi_p''(w_0) = \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \Delta_{\kappa}^2 \omega_{\kappa}^2 \frac{\operatorname{ch} \left( w_0 \omega_{\kappa} + \frac{\beta_{\kappa}}{2} \right)}{\operatorname{sh} \frac{\beta_{\kappa}}{2}} > 0. \quad (3,27)$$

Если критерий метода перевала выполняется, то

$$I_{ug}(\Omega) \simeq |M_{ug}|^2 \frac{\exp[\varphi_p(w_0)]}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{\frac{-\varphi_p''(w_0) v^2}{2}} dv \simeq |M_{ug}|^2 \sqrt{\frac{2\pi}{\varphi_p''(w_0)}} \exp[\varphi_p(w_0)]. \quad (3,28)$$

Переходя к обсуждению частотной зависимости выражения (3,28), заметим, что зависимость  $w_0(p)$  задана соотношением (3,25). Поэтому

$$\frac{d\varphi_p(w_0)}{dp} = \frac{\partial \varphi_p(w_0)}{\partial p} + \varphi_p'(w_0) \frac{dw_0}{dp} = -w_0, \quad (3,29)$$

и, следовательно,  $\varphi_p(w_0)$ , рассматриваемая как функция  $p$ , имеет максимум при  $w_0 = 0$ , т. е. при

$$p = p_m = \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \Delta_{\kappa}^2 \omega_{\kappa}. \quad (3,30)$$

Разложение вблизи этого максимума имеет вид

$$\varphi_p(w_0) = -\frac{(p - p_m)^2}{2\varphi_p''(0)} - \frac{\varphi_p'''(0)(p - p_m)^3}{6[\varphi_p''(0)]^2} + \dots \quad (3,31)$$

Если в (3,31) можно ограничиться только квадратичным членом, то кривая поглощения имеет гауссовскую форму

$$\bar{\tau}(\Omega) = \bar{\tau}_m \exp \left[ -\frac{(p - p_m)^2}{2\varphi_p''(0)} \right] \quad (3,32)$$

с полушириной

$$\delta\Omega = 2 \sqrt{2 \ln 2 \varphi_p''(0) \omega^2}, \quad (3,33)$$

где

$$\varphi_p''(0) = \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \Delta_{\kappa}^2 \omega_{\kappa}^2 \operatorname{cth} \frac{\beta_{\kappa}}{2}. \quad (3,34)$$

Заметим, что если на этом этапе расчета пренебречь дисперсией, то (3,30) переходит в (3,18), а формулы (3,21) и (3,24) получаются из (3,32), (3,34) соответственно при высоких и низких температурах.

Формула (3,28) справедлива, если

$$\varphi_p''(\omega_0) \gg 1 \quad (3,35)$$

и, следовательно, подынтегральная функция быстро убывает к нулю по обе стороны от перевальной точки  $\omega_0$ . Чтобы уяснить физический смысл неравенства (3,35), проще всего заменить в формулах (3,25) и (3,27) нормальные частоты  $\omega_k$  некоторым средним значением  $\bar{\omega}$ , выбрав последнее в качестве единицы частоты. Тогда, как нетрудно проверить, неравенство (3,35) выполняется при любых температурах, если  $p \gg 1$ . Величина  $p$  представляет собой среднее число фононов, которые генерируются при фотопереходе, поэтому приведенные выше формулы относятся к случаю большого тепловыделения. Поскольку  $p_m$  (3,30) представляет собой наиболее вероятное значение  $p$ , критерием большого тепловыделения служит неравенство

$$\frac{1}{2} \sum_k \Delta_k^2 \omega_k \gg 1. \quad (3,36)$$

Нетрудно убедиться и в том, что если выполняется неравенство (3,35), то в пределах полуширины полосы поглощения кубический член в (3,34) становится малым и, следовательно, гауссовская кривая (3,32) представляет собой хорошее приближение. Кубический член в (3,34), характеризующий асимметрию полосы поглощения\*), при высоких температурах остается малым и вне указанных пределов, так что (3,32) хорошо описывает в этом случае практически всю полосу поглощения. Ниже (раздел 6) будет показано, что формула (3,32) соответствует квазиклассическому описанию колебаний решетки. При низких температурах асимметрия полосы поглощения становится заметной:  $\tau$  убывает в красную сторону быстрее, чем в фиолетовую. Детальное исследование<sup>19</sup> показывает, что, благодаря вкладу комплексных корней уравнения (3,25) при вычислении интеграла (3,11) по методу перевала в формуле (3,28) рядом с  $\exp[\varphi_p(\omega_0)]$  появляется быстро осциллирующий множитель. В предельном случае отсутствия дисперсии этот множитель становится равным 1 при целочисленных  $p$  и нулю при  $p$  нецелых. В результате сплошная полоса превращается в систему эквидистантных линий рис. 2. По мере увеличения дисперсии эти линии уширяются и указанный множитель стремится к единице. Таким образом, формула (3,28) и все последующие справедливы при не слишком малой дисперсии фононных частот.

В<sup>19</sup> рассмотрен также случай «малого тепловыделения», когда выполняется неравенство, обратное по отношению к (3,35). Результаты, полученные в этом предельном случае, приведены в обзоре<sup>22</sup>, и мы не будем обсуждать их в настоящей статье.

Интенсивность люминесценции (энергия, излученная возбужденными центрами за 1 сек в единице объема)

$$R(\Omega) = N_u \hbar \Omega \omega_{ug} = \frac{4N_u n(\Omega) \Omega^4}{3c^3} I_{gu}(\Omega), \quad (3,37)$$

где  $N_u$  — концентрация возбужденных центров люминесценции, и, как легко видеть,  $I_{gu}$  отличается от  $I_{ug}$  (3,11) лишь знаком при  $p$  в характеристической функции  $\varphi_p(\omega)$ :

$$I_{ug}(\Omega_{ug} + p\bar{\omega}) = I_{gu}(\Omega_{ug} - p\bar{\omega}).$$

\*) Так называемый третий момент спектра, см. раздел 5.

Из последнего соотношения и формул (2,3), (2,4) и (3,37) немедленно следует

$$\left[ \frac{\bar{\tau}(\Omega) n(\Omega)}{\Omega} \right]_{\Omega=\Omega_{ug}+\bar{p}\bar{\omega}} = \frac{\pi^2 c^2}{\hbar} \frac{N_g}{N_u} \left[ \frac{R(\Omega)}{\Omega^4 n(\Omega)} \right]_{\Omega=\Omega_{ug}-\bar{p}\bar{\omega}}. \quad (3,38)$$

Соотношение (3,38), впервые полученное в работе<sup>4</sup>, выражает закон зеркальной симметрии полос примесного поглощения и люминесценции по отношению к линии «чисто электронного» перехода  $\Omega_{ug}$ . Из (3,38) и (3,30) следует, что стоксовское смещение максимумов полос поглощения и люминесценции

$$\Delta\Omega = \Omega_{\max}^{(\text{полг})} - \Omega_{\max}^{(\text{изл})} = \sum_{\kappa} \Delta_{\kappa}^2 \omega_{\kappa}. \quad (3,39)$$

Теоретическое вычисление величины (3,39) возможно только в редких случаях, когда известны электронные волновые функции локального центра и закон дисперсии фононных частот (например, в континуальной теории  $F$ -центров<sup>1)</sup>). Тем не менее иногда возможно провести сравнение теории примесного поглощения и люминесценции с опытом, рассматривая величину  $\Delta\Omega$  как параметр теории. Это, прежде всего, случай отсутствия (или пренебрежимо малой) дисперсии, когда  $\Delta\Omega = a\omega$ . Параметр  $a$ , определенный по стоксовскому смещению, можно затем подставить в формулы (3,21) или (3,24) и, вычислив полуширину полосы, сравнить ее с опытным значением. Далее, в случае высоких температур, когда  $\beta_{\kappa} < 1$ , величина (3,34), определяющая полуширину полосы (3,33), оказывается равной

$$\varphi_p''(0) \cong \frac{kT}{\hbar} \Delta\Omega. \quad (3,40)$$

Обзор экспериментальных фактов, относящихся к закону зеркальности (3,38), читатель найдет в<sup>22</sup>. Укажем дополнительно, что на основании формулы (3,39) в<sup>4</sup> было предсказано положение максимумов полос инфракрасной люминесценции  $F$ -центров щелочно-галогидных кристаллов. В дальнейшем эксперимент<sup>23</sup> с большой точностью подтвердил это предсказание теории.

Резюмируя изложенное выше, можно утверждать, что в теории оптических многофононных переходов метод производящих полиномов<sup>19</sup> оказался весьма плодотворным и дал возможность установить ряд фундаментальных физических закономерностей. Вместе с тем применимость метода ограничена: а) учетом только кристаллических колебаний (разложение по степеням  $N^{-1}$  при вычислении производящей функции); б) использованием мультипликативных фононных функций (1,20), т. е. пренебрежением частотным эффектом.

Первое из перечисленных ограничений несущественно: путем точного вычисления кондоновских интегралов  $\langle n'_{\kappa} | n_{\kappa} \rangle$  можно показать<sup>24</sup>, что формула (3,11) справедлива и для локальных колебаний (конечно, в пренебрежении частотным эффектом \*). Что касается второго ограничения, то следует иметь в виду, что хотя частотный эффект обычно приводит к малым поправкам в формулах теории поглощения и излучения, однако эти поправки соответствуют наблюдаемым физическим эффектам: температурному смещению максимумов оптических полос и нарушению закона зеркальности (3,38). В рамках метода производящих полиномов эти эффекты не были рассмотрены.

Кривоглаз<sup>24</sup> применил метод производящих полиномов к вычислению вероятности безызлучательных переходов с оператором неадиабатич-

\*) Этот результат будет получен другим способом в разделе 5.

ности (2,14) в качестве возмущения. Считая, что зона колебательных уровней, примыкающая к «электронному» уровню  $J_g$  конечного состояния, образует квазинепрерывный спектр, можно, как обычно, заменить в (2,18)  $\delta$ -функцию плотностью уровней (в данном случае  $(\hbar\omega)^{-1}$ ) и вести суммирование с учетом закона сохранения энергии:

$$\sum_{\kappa} \omega_{\kappa} (n'_{\kappa} - n_{\kappa}) = \Omega_{ug} = p_0 \bar{\omega}. \quad (3,41)$$

Вероятность безызлучательного перехода  $u \rightarrow g$  (за 1 сек) можно теперь записать в виде

$$p_{ug} = \frac{2\pi}{\hbar^2 \bar{\omega}} A v (n) \sum_{(n')} \left\{ \sum_{\kappa} |\mathcal{L}_{\kappa}|^2 \frac{\left| \left\langle n'_{\kappa} \left| \frac{\partial}{\partial q_{\kappa}} \right| n_{\kappa} \right\rangle \right|^2}{|\langle n'_{\kappa} | n_{\kappa} \rangle|^2} + \right. \\ \left. + \sum_{\kappa} \sum_{\lambda \neq \kappa} \mathcal{L}_{\kappa} \mathcal{L}_{\lambda}^* \frac{\left\langle n'_{\kappa} \left| \frac{\partial}{\partial q_{\kappa}} \right| n_{\kappa} \right\rangle \left\langle n'_{\lambda} \left| \frac{\partial}{\partial q_{\lambda}} \right| n_{\lambda} \right\rangle}{\langle n'_{\kappa} | n_{\kappa} \rangle \langle n'_{\lambda} | n_{\lambda} \rangle} \right\} \prod_{\mu} |\langle n'_{\mu} | n_{\mu} \rangle|^2, \quad (3,42)$$

где обозначено

$$\left\langle n'_{\kappa} \left| \frac{\partial}{\partial q_{\kappa}} \right| n_{\kappa} \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{n'_{\kappa}}(q_{\kappa} - q_{\kappa g}) \frac{\partial \Phi_{n_{\kappa}}(q_{\kappa} - q_{\kappa u})}{\partial q_{\kappa}} dq_{\kappa}. \quad (3,43)$$

Интеграл (3,43) снова вычисляется путем разложения по степеням  $\Delta_{\kappa}$ . Неисчезающий при  $N \rightarrow \infty$  вклад в вероятность перехода дают матричные элементы

$$\left. \begin{aligned} \left\langle n_{\kappa} \left| \frac{\partial}{\partial q_{\kappa}} \right| n_{\kappa} \right\rangle &= -\Delta_{\kappa} \left( n_{\kappa} + \frac{1}{2} \right) + \dots, \\ \left\langle n_{\kappa} + 1 \left| \frac{\partial}{\partial q_{\kappa}} \right| n_{\kappa} \right\rangle &= \sqrt{\frac{n_{\kappa} + 1}{2}} + \dots, \\ \left\langle n_{\kappa} - 1 \left| \frac{\partial}{\partial q_{\kappa}} \right| n_{\kappa} \right\rangle &= \sqrt{\frac{n_{\kappa}}{2}} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (3,44)$$

Вместо производящей функции (3,4) теперь следует ввести

$$Q(z) = \left[ \sum_{\kappa} |\mathcal{L}_{\kappa}|^2 \frac{Q_{\kappa}(z)}{P_{\kappa}(z)} + \sum_{\kappa, \lambda \neq \kappa} \mathcal{L}_{\kappa} \mathcal{L}_{\lambda}^* \frac{R_{\kappa}(z) R_{\lambda}(z)}{P_{\kappa}(z) P_{\lambda}(z)} \right] \prod_{\mu} P_{\mu}(z), \quad (3,45)$$

где, наряду с полиномами  $P_{\kappa}(z)$  из (3,4), введены в рассмотрение новые полиномы:

$$\left. \begin{aligned} Q_{\kappa}(z) &= \left| \left\langle n_{\kappa} \left| \frac{\partial}{\partial q_{\kappa}} \right| n_{\kappa} \right\rangle \right|^2 + \left| \left\langle n_{\kappa} + 1 \left| \frac{\partial}{\partial q_{\kappa}} \right| n_{\kappa} \right\rangle \right|^2 z^{\omega_{\kappa}} + \\ &\quad + \left| \left\langle n_{\kappa} + 2 \left| \frac{\partial}{\partial q_{\kappa}} \right| n_{\kappa} \right\rangle \right|^2 z^{2\omega_{\kappa}} + \dots, \\ R_{\kappa}(z) &= \left\langle n_{\kappa} \left| \frac{\partial}{\partial q_{\kappa}} \right| n_{\kappa} \right\rangle \langle n_{\kappa} | n_{\kappa} \rangle + \\ &\quad + \left\langle n_{\kappa} + 1 \left| \frac{\partial}{\partial q_{\kappa}} \right| n_{\kappa} \right\rangle \langle n_{\kappa} + 1 | n_{\kappa} \rangle z^{\omega_{\kappa}} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (3,46)$$

В полной аналогии с (3,6) находим

$$p_{ug} = \frac{1}{i \hbar^2 \bar{\omega}} A v (n) \oint \frac{Q(z) dz}{z^{1-p_0}}. \quad (3,47)$$



С помощью формул (3,8) и (3,44) производящая функция вычисляется непосредственно, и мы получаем

$$p_{ug} = \frac{1}{i\hbar\omega} \oint F(\omega) e^{\varphi - p_0(\omega)} d\omega, \quad (3,48)$$

где контур интегрирования изображен на рис. 1,  $\varphi - p_0(\omega)$  совпадает с (3,12) при  $p = -p_0$  и, наконец,

$$F(\omega) = \left| \sum_{\kappa} \mathcal{L}_{\kappa} \Delta_{\kappa} \frac{\operatorname{ch}\left(\omega\omega_{\kappa} + \frac{\beta_{\kappa}}{2}\right) - \operatorname{ch}\frac{\beta_{\kappa}}{2}}{2 \operatorname{sh}\frac{\beta_{\kappa}}{2}} \right|^2 + \frac{1}{2} \sum_{\kappa} |\mathcal{L}_{\kappa}|^2 \frac{\operatorname{ch}\left(\omega\omega_{\kappa} + \frac{\beta_{\kappa}}{2}\right)}{\operatorname{sh}\frac{\beta_{\kappa}}{2}}. \quad (3,49)$$

Как и в случае оптических переходов, точное интегрирование в (3,48) удается выполнить, пренебрегая дисперсией нормальных частот (при этом  $p_0$  следует считать целым числом). Получается

$$\begin{aligned} p_{ug} = & \frac{\pi\omega}{(E_u^0 - E_g^0)^2} \exp \left[ -\frac{a}{2} \operatorname{cth} \frac{\beta}{2} - p_0 \frac{\beta}{2} \right] \left\{ \frac{1 + 2 \operatorname{ch}^2 \frac{\beta}{2}}{4 \operatorname{sh}^2 \frac{\beta}{2}} |b_{ug}|^2 I_{p_0} \left( \frac{a}{2 \operatorname{sh} \frac{\beta}{2}} \right) + \right. \\ & + \frac{1}{2 \operatorname{sh} \frac{\beta}{2}} \left( c_{ug} - |b_{ug}|^2 \operatorname{cth} \frac{\beta}{2} \right) \left[ I_{p_0-1} \left( \frac{a}{2 \operatorname{sh} \frac{\beta}{2}} \right) + I_{p_0+1} \left( \frac{a}{2 \operatorname{sh} \frac{\beta}{2}} \right) \right] + \\ & \left. + \frac{|b_{ug}|^2}{8 \operatorname{sh}^2 \frac{\beta}{2}} \left[ I_{p_0-2} \left( \frac{a}{2 \operatorname{sh} \frac{\beta}{2}} \right) + I_{p_0+2} \left( \frac{a}{2 \operatorname{sh} \frac{\beta}{2}} \right) \right] \right\}, \quad (3,50) \end{aligned}$$

где введены новые параметры

$$\left. \begin{aligned} b_{ug} &= \sum_{\kappa} A_{\kappa ug} (q_{\nu u} - q_{\kappa g}), \\ c_{ug} &= \sum_{\kappa} |A_{\kappa ug}|^2. \end{aligned} \right\} \quad (3,51)$$

Формула (3,50) (с точностью до множителя  $2\pi$ ) была впервые приведена в <sup>14</sup>. Подробный анализ этой формулы и ее применение к безызлучательным переходам в дискретном спектре  $F$ -центра даны в статьях <sup>17</sup> и <sup>25</sup>. Здесь мы ограничимся лишь кратким обсуждением. Заметим, прежде всего, что вероятность обратного перехода ( $g \rightarrow u$ ) получается, если в (3,48) изменить знак  $p_0$ . Применительно к формуле (3,50) (имея в виду, что функции Бесселя четны по целому индексу) это дает

$$p_{gu} = p_{ug} \exp \left( -\frac{\hbar\Omega_{ug}}{kT} \right). \quad (3,52)$$

При  $T \rightarrow 0$   $p_{ug}$  стремится к конечному пределу и (3,52) дает температурную зависимость вероятности теплового возбуждения локального центра. При высоких температурах (в смысле неравенства (3,19)) формула (3,52) приводится к виду

$$p_{gu} = K \exp \left( -\frac{\Delta W}{kT} \right), \quad (3,53)$$

где «частотный множитель»  $K$  слабо зависит от температуры, а энергия активации

$$\Delta W = \frac{\hbar\Omega_{ug}}{2} \left( \sqrt{\frac{p_0}{a}} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{a}{p_0}} \right)^2. \quad (3,54)$$

Таким образом, популярной формулой (3,53) следует пользоваться с большой осторожностью, так как частотный множитель и энергия активации в широком интервале температур отнюдь не постоянны. В частности,  $K \gg p_{ug}|_{T=0}$ .

При учете дисперсии в случае, когда выполняется условие (3,36), интеграл в (3,48) можно оценить по методу перевала. Тогда

$$p_{ug} \cong \frac{1}{\hbar^2 \omega \sqrt{2\pi\varphi''_{-p_0}(\omega'_0)}} F(\omega'_0) \exp[\varphi_{-p_0}(\omega'_0)], \quad (3,55)$$

где  $\omega'_0$  есть корень уравнения (3,25) при  $\Omega=0$  (т. е.  $p=-p_0$ ). Далее, если  $p_0-p_m$  не слишком велико, можно воспользоваться формулой (3,34) (положив  $p=p_0$ ) и ограничиться квадратичным членом. Нетрудно проверить, что это приближение законно в случае высоких температур, когда имеет место формула (3,40). В этом случае вероятность безызлучательного перехода снова выражается экспоненциальной формулой (3,53), где  $K$  равно предэкспоненциальному множителю в формуле (3,55). Для перехода  $u \rightarrow g$  энергия активации

$$\Delta W_{ug} = \frac{\hbar \Omega_{ug}}{2} \left( \sqrt{\frac{\Omega_{ug}}{\Delta \Omega}} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\Delta \Omega}{\Omega_{ug}}} \right)^2. \quad (3,56)$$

С помощью (3,52) получаем энергию активации для обратного перехода ( $g \rightarrow u$ )

$$\Delta W_{gu} = \frac{\hbar \Omega_{ug}}{2} \left( \sqrt{\frac{\Omega_{ug}}{\Delta \Omega}} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\Delta \Omega}{\Omega_{ug}}} \right)^2. \quad (3,57)$$

Формула (3,54) представляет собой частный случай этого соотношения. Таким образом, и в общем случае стоковский сдвиг  $\Delta \Omega$  оказывается существенным параметром теории безызлучательных переходов.

Заметим в заключение, что при учете локальных колебаний формула (3,55) остается в силе, однако предэкспоненциальный множитель  $F(w)$  отличается от величины (3,49) дополнительным членом, который для кристаллических частот сходится к нулю как  $N^{-1}$  при  $N \rightarrow \infty$  (см. разделы 5, 6).

#### 4. УЧЕТ ЕСТЕСТВЕННОЙ ШИРИНЫ УРОВНЕЙ

Возбужденные электронно-колебательные состояния кристалла с локальным центром имеют отличную от нуля ширину благодаря спонтанному оптическому и безызлучательным переходам в основное состояние системы. Формулы (2,3) и (2,9), полученные из полуклассической теории излучения, не учитывают это обстоятельство. Соответствующее обобщение теории можно получить, рассматривая спонтанный оптический переход  $u, n \rightarrow g, n'$  методами квантовой электродинамики. Если включить поле излучения в гамильтониан нулевого приближения, то решение временного уравнения Шрёдингера можно искать в виде <sup>26</sup>

$$\Psi = c_{un}(t) \chi_{un} \exp\left(-\frac{iH_{un}t}{\hbar}\right) + \sum_{(n')} \sum_{\Omega} c_{gn'}(t) \chi_{gn'} \exp\left[-\frac{i(H_{gn'} + \hbar\Omega)t}{\hbar}\right], \quad (4,1)$$

где  $\chi_{un}$  представляют собой произведения электронно-колебательных волновых функций (1,20) на амплитуды квантованного электромагнитного поля. Начальному состоянию системы соответствует вакуум этого поля, в конечном состоянии присутствует фотон  $\hbar\Omega$ . Если пренебречь

безызлучательными переходами, то функции  $\chi$  следует считать точными функциями нулевого приближения, и тогда коэффициенты  $c$  удовлетворяют системе уравнений

$$i\hbar \frac{dc_{un}}{dt} = \sum_{(n')} \sum_{(\Omega)} c_{gn'} \langle un | W | gn' \rangle \exp \left[ i (H_{un} - H_{gn'} - \hbar\Omega) \frac{t}{\hbar} \right], \quad (4,2)$$

$$i\hbar \frac{dc_{gn'}}{dt} = c_{un} \langle gn' | W | un \rangle \exp \left[ -i (H_{un} - H_{gn'} - \hbar\Omega) \frac{t}{\hbar} \right]. \quad (4,3)$$

В пренебрежении частотным эффектом матричный элемент оператора электронно-фотонного взаимодействия имеет вид

$$\langle un | W | gn' \rangle = W_{ug} \prod_{\kappa} \langle n'_{\kappa} | n_{\kappa} \rangle, \quad (4,4)$$

где в случае поля излучения в кристалле электронный матричный элемент

$$W_{ug} = -iM_{ug} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\Omega}{L^3n^2(\Omega)}}, \quad (4,5)$$

$M_{ug}$  — проекция матричного элемента эффективного дипольного момента  $\mathbf{M}$  на направление поляризации фотона.

Если в начальный момент времени ( $t=0$ ) локальный центр находился в возбужденном состоянии, то уравнения (4,2) — (4,3) надо интегрировать при начальных условиях

$$c_{un}(0) = 1, \quad c_{gn'}(0) = 0. \quad (4,6)$$

Положив (см. <sup>26</sup> — метод Вигнера — Вайскопфа)

$$c_{un}(t) = \exp \left( -\frac{\gamma t}{2} \right), \quad (4,7)$$

получаем после интегрирования (4,3)

$$c_{gn'}(t) = \frac{\langle gn' | W | un \rangle}{(H_{un} - H_{gn'} - \hbar\Omega) - \frac{i\hbar\gamma}{2}} \times \\ \times \left\{ \exp \left[ -\frac{\gamma t}{2} - \frac{it}{\hbar} (H_{un} - H_{gn'} - \hbar\Omega) \right] - 1 \right\}. \quad (4,8)$$

Подстановка (4,8) и (4,7) в уравнение (4,2) дает

$$\gamma = \frac{2i}{\hbar} \sum_{(n')} \sum_{\Omega} |\langle gn' | W | un \rangle|^2 \frac{1 - \exp \left[ \frac{\gamma t}{2} + \frac{it}{\hbar} (H_{un} - H_{gn'} - \hbar\Omega) \right]}{(H_{un} - H_{gn'} - \hbar\Omega) - \frac{i\hbar\gamma}{2}}. \quad (4,9)$$

В первом приближении по малому параметру  $\gamma$  положим в правой части (4,9)  $\gamma=0$  и воспользуемся соотношением <sup>26</sup>

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1 - e^{i\omega t}}{\omega} = \frac{\mathcal{P}}{\omega} - i\pi\delta(\omega), \quad (4,10)$$

где  $\mathcal{P}/\omega$  — главное значение  $\omega^{-1}$ . Мнимая часть  $\gamma$  дает малый сдвиг электронно-колебательного уровня, не представляющий для нас сколько-нибудь существенного интереса. Поэтому в дальнейшем под  $\gamma$  будет пониматься выражение, соответствующее второму члену (4,10). Подставляя (4,10) в (4,9) и заменяя  $\sum_{\Omega}$  интегрированием по частотам и направлениям излучения:

$$\sum_{\Omega} \dots = \frac{L^3}{4\pi^2 c^3} \int \dots n^3(\Omega) \Omega^2 d\Omega \sin \vartheta d\vartheta,$$

получаем

$$\gamma = \frac{4 |M_{ug}|^2}{3\hbar c^3} \sum_{(n')} \Omega^3 n(\Omega) \prod_{\kappa} |\langle n'_\kappa | n_\kappa \rangle|^2, \quad (4,11)$$

где

$$\Omega = \Omega_{ug} - \sum_{\kappa} \omega_{\kappa} (n'_\kappa - n_\kappa). \quad (4,12)$$

Величина  $\gamma$  зависит, таким образом, от начальных фононных чисел заполнения ...  $n_\kappa$ ... Для упрощения дальнейших расчетов эту величину целесообразно заменить среднестатистическим значением

$$\bar{\gamma} = Av(n) \gamma = \frac{4 |M_{ug}|^2}{3\hbar c^3} Av(n) \sum_{(n')} \Omega^3 n(\Omega) \prod_{\kappa} |\langle n'_\kappa | n_\kappa \rangle|^2, \quad (4,13)$$

где суммирование по  $n'$  следует выполнять без каких-либо ограничений. Представим себе, что это суммирование проводится в два этапа: сначала при дополнительном условии

$$\sum_{\kappa} \omega_{\kappa} (n'_\kappa - n_\kappa) = p\bar{\omega}, \quad (4,14)$$

т. е. при заданном среднем тепловыделении  $p$ , а затем по всем возможным значениям  $p$ . Тогда на первом этапе расчета мы получим (см. формулы (2,9) и (2,11)) вероятность  $W_{ug}$  спонтанного оптического перехода с данным тепловыделением, и, стало быть,  $\bar{\gamma}$  есть полная вероятность (за 1 сек) всех спонтанных оптических переходов из данного начального электронного состояния. Приближенное выражение для  $\bar{\gamma}$  можно получить, положив в (4,11) медленно изменяющуюся функцию  $\Omega^3 n(\Omega)$  равной ее значению в максимуме полосы излучения. Принимая во внимание, что

$$\sum_{(n')} \prod_{\kappa} |\langle n'_\kappa | n_\kappa \rangle|^2 \equiv 1, \quad (4,15)$$

получаем

$$\bar{\gamma} \cong \frac{4 |M_{ug}|^2 \Omega_m^3 n(\Omega_m)}{3\hbar c^3}. \quad (4,16)$$

Формула (4,16) может быть использована для вычисления оптического времени жизни локального центра.

Форма спектра излучения определяется величиной

$$Av(n) \sum_{(n')} |c_{gn'}(\infty)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} Av(n) \sum_{(n')} \frac{|W_{gu}|^2 \prod_{\kappa} |\langle n'_\kappa | n_\kappa \rangle|^2}{\left[ \Omega - \Omega_{ug} + \sum_{\kappa} \omega_{\kappa} (n'_\kappa - n_\kappa) \right]^2 + \frac{\bar{\gamma}^2}{4}}. \quad (4,17)$$

Для вычисления этой величины можно, следуя Давыдову<sup>27</sup>, применить метод работы<sup>10\*)</sup>, исходящий из тождественного соотношения

$$\begin{aligned} F\left(\sum_{\kappa} \omega_{\kappa} (n'_\kappa - n_\kappa)\right) &= \int_{-\infty}^{\infty} F(q) \delta\left(q - \sum_{\kappa} \omega_{\kappa} (n'_\kappa - n_\kappa)\right) dq = \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(q) dq \operatorname{Re} \int_0^{\infty} dt \exp\left[-iqt + it \sum_{\kappa} \omega_{\kappa} (n'_\kappa - n_\kappa)\right]. \end{aligned} \quad (4,18)$$

\*) Полное изложение метода в применении к поглощению нейтронов дано в монографии<sup>28</sup>.

Если в (4,17) вынести за знак суммирования плавную функцию  $|W_{gu}|^2$ , то дело сводится к вычислению функции

$$J_{gu}(\Omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} A\nu(n) \times \\ \times \sum_{(n')} \int_0^\infty dt \left[ \prod_n e^{i\omega_n t(n'_n - n_n)} | \langle n'_n | n_n \rangle |^2 \right] \int_{-\infty}^\infty \frac{e^{-i\Omega t} d\Omega}{(\Omega - \Omega_{ug} + i\gamma)^2 + \frac{\gamma^2}{4}}. \quad (4,19)$$

Если, как и в разделе 3, ограничиться только кристаллическими колебаниями, то, в силу формул (3,8), исчезающий вклад в  $\sum_{(n')}$  дают лишь члены, в которых  $n'_n = n_n, n_n \pm 1$ , и суммирование в (4,19) выполняется непосредственно. Интеграл по переменной  $\Omega$  легко вычисляется по формуле теории вычетов, и мы получаем

$$J_{ug}(\Omega) = \frac{2}{\gamma\omega} \operatorname{Re} \int_0^\infty dt e^{-\frac{\gamma t}{2\omega} + \varphi_{-p}(it)}. \quad (4,20)$$

Интенсивность излучения

$$R(\Omega) = \bar{\gamma} N_u \hbar \Omega^3 \frac{L^3 n^3(\Omega)}{4\pi^2 c^3} \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta A\nu(n) \sum_{(n')} |c_{gn'}(\infty)|^2 = \\ = \frac{4n(\Omega) \Omega^4 N_u |M_{ug}|^2 \bar{\gamma} J_{gu}(\Omega)}{3c^3 2\pi}. \quad (4,21)$$

Сравнение этой формулы с формулой (3,37) показывает, что (4,20) отличается от характеристической функции  $J_{gu}(\Omega)$  (раздел 3) лишь постоянным множителем. В предельном случае пренебрежимо малого смещения ( $\Delta_n \rightarrow 0$ )

$$J_{gu}(\Omega) = \frac{1}{(\Omega - \Omega_{ug})^2 + \frac{\gamma^2}{4}} \quad (4,22)$$

и (4,21) переходит в хорошо известную формулу атомного излучения<sup>26</sup>.

Точное интегрирование в (4,20) можно выполнить также при пренебрежимо малой дисперсии, когда

$$\exp[\varphi_{-p}(it)] = \exp \left[ ipt - \frac{a}{2} \operatorname{cth} \frac{\beta}{2} + \frac{a}{2 \operatorname{sh} \frac{\beta}{2}} \cos \left( t - \frac{i\beta}{2} \right) \right] = \\ = \exp \left[ ipt - \frac{a}{2} \operatorname{cth} \frac{\beta}{2} \right] \sum_{n=0}^\infty \sum_{m=0}^\infty \frac{\left( \frac{a}{4 \operatorname{sh} \frac{\beta}{2}} \right)^{n+m}}{n!m!} e^{(it + \frac{\beta}{2})(n-m)}.$$

Подставляя этот результат в (4,20), после интегрирования и замены индексов находим

$$J_{gu}(\Omega) = \frac{\exp \left( -\frac{a}{2} \operatorname{cth} \frac{\beta}{2} \right)}{\omega^2} \sum_{k=-\infty}^\infty \frac{\exp \left( \frac{k\beta}{2} \right)}{(p+k)^2 + \frac{\gamma^2}{4\omega^2}} \sum_{m=0}^\infty \frac{\left( \frac{a}{4 \operatorname{sh} \frac{\beta}{2}} \right)^{k+2m}}{m! (m+k)!}.$$

Вторая сумма совпадает с известным представлением модифицированной функции Бесселя в виде степенного ряда, так что окончательно

$$J_{gu}(\Omega) = \frac{\exp\left(-\frac{a}{2} \operatorname{cth} \frac{\beta}{2}\right)}{\omega^2} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{k\beta}{2}\right) I_k\left(\frac{a}{2 \operatorname{sh} \frac{\beta}{2}}\right)}{(p+k)^2 + \frac{\gamma^2}{4\omega^2}}. \quad (4,23)$$

Формула (4,23) несколько уточняет картину электронно-колебательного спектра рис. 2: каждая фоновая линия превращается теперь в лоренцевскую кривую, имеющую «естественную» полуширину  $\bar{\gamma}^*$ .

При учете дисперсии приближенное интегрирование в (4,20) выполняется в работе<sup>27</sup> путем разложения характеристической функции  $\Phi_{-p}$  по степеням  $t$ . В обозначениях раздела 3 это разложение имеет вид

$$\Phi_{-p}(it) = \Phi(0) + it(p - p_m) - \frac{t^2}{2} \Phi''(0) + \dots \quad (4,24)$$

Подстановка в (4,20) дает

$$J_{gu}(\Omega) = \frac{1}{\bar{\gamma} \bar{\omega}} \sqrt{\frac{2\pi}{\Phi''(0)}} \operatorname{Re} \left\{ \exp \left[ -\frac{\left( \Omega - \Omega_m + \frac{i\bar{\gamma}}{2} \right)^2}{2\bar{\omega}^2 \Phi''(0)} \right] \left[ 1 - \Phi \left( \frac{i \left( \Omega - \Omega_m - \frac{\bar{\gamma}}{2} \right)}{\bar{\omega} \sqrt{2\Phi''(0)}} \right) \right] \right\}, \quad (4,25)$$

где

$$\Phi(\zeta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\zeta} e^{-t^2} dt. \quad (4,26)$$

Если  $\bar{\gamma} \ll \bar{\omega} \sqrt{\Phi''(0)}$  и  $|\Omega - \Omega_m| \leq \bar{\omega} \sqrt{2\Phi''(0)}$ , то (4,25) переходит в гауссовскую функцию

$$J_{gu}(\Omega) = \frac{1}{\bar{\gamma} \bar{\omega}} \sqrt{\frac{2\pi}{\Phi''(0)}} \exp \left[ -\frac{(\Omega - \Omega_m)^2}{2\bar{\omega}^2 \Phi''(0)} \right]. \quad (4,27)$$

После подстановки в (4,21) получаем для интенсивности в спектре излучения

$$R(\Omega) = \frac{4N_u n(\Omega) \Omega^4 |M_{ug}|^2}{3c^3 \bar{\omega} \sqrt{2\pi \Phi''(0)}} e^{-\frac{(\Omega - \Omega_m)^2}{2\bar{\omega}^2 \Phi''(0)}}. \quad (4,28)$$

Этот результат в точности соответствует формуле (3,32) для коэффициента поглощения и может быть легко получен из (3,37) и (3,28). Критерий сильного тепловыделения (3,36) выступает в данном случае в роли критерия замены  $\Phi_{-p}(it)$  разложением (4,24).

Подробности изложенного выше метода расчета полос излучения (и поглощения) света читатель найдет в работах<sup>29</sup>, где вычислены поправки, связанные со следующими членами разложения (4,24) и с учетом «некондоновских» членов в электронной волновой функции (1,13). В<sup>29</sup> получена также малая температурная поправка к выражению (4,16) для  $\bar{\gamma}$ . Учет частотного эффекта осуществляется в<sup>29</sup> путем введения электронных индексов ( $u$  или  $g$ ) при частотах  $\omega_k$ , входящих в  $H_{un}$  и  $H_{gn}$  соответственно. Такого рода рассмотрение нельзя признать последовательным,

\* Отличие  $\bar{\gamma}$  от соответствующего выражения в вакууме видно из формулы (4,6). Следует, кроме того, иметь в виду, что, как легко показать, учет безызлучательного перехода  $u \rightarrow g$  приводит к  $\bar{\gamma} = \bar{\gamma}_{\text{изл}} + \bar{\gamma}_{\text{безызл.}}$ . Первое слагаемое совпадает с (4,6), второе равно вероятности (за 1 сек) безызлучательного перехода.

так как при учете частотного эффекта утрачивается возможность представления матричного элемента (4,4) в виде произведения независимых фононных множителей.

Высказанное в разделе 3 замечание об ограничениях, связанных с методом производящих полиномов, относится также и к рассмотренному выше методу Лэмба<sup>10</sup>.

Безызлучательные переходы, связанные с оператором неадиабатичности, рассмотрены в работе<sup>30</sup> по методу работы<sup>27</sup>. В статье<sup>30</sup> не детализируется вид электронной волновой функции, в частности не используется формула (1,13). Учитывается вклад в вероятность перехода обоих членов оператора неадиабатичности (1,9), что приводит к появлению дополнительных членов в функции  $F(w)$  формулы (3,55).

## 5. ОПЕРАТОРНОЕ ИСЧИСЛЕНИЕ ФЕЙНМАНА В ТЕОРИИ МНОГОФОНОННЫХ ПРОЦЕССОВ. МЕТОД МОМЕНТОВ

Операционное исчисление, развитое в известной работе Фейнмана<sup>31</sup>, оказалось весьма плодотворным не только в квантовой электродинамике, но и в теории многофононных переходов. Рассмотрим в качестве иллюстрации формулу (4,13) для полной вероятности (за 1 сек) спонтанного оптического перехода  $u \rightarrow g$  возбужденного локального центра в основное состояние. Принимая во внимание, что в общем случае  $M_{ug}$  есть оператор, действующий на переменные фононного поля, перепишем (4,13) в виде

$$\bar{\gamma} = \frac{4}{3hc^3} A\nu(n) \sum_{(n')} \int \Omega^3 n(\Omega) d\Omega |\langle n' | M_{ug} | n \rangle|^2 \delta\left(\Omega - \frac{H_{un} - H_{gn'}}{h}\right). \quad (5,1)$$

В формуле (5,1) с помощью  $\delta$ -функции учтено соотношение (4,12). Матричный элемент перехода записан в общей форме, не предполагающей возможность представления фононной волновой функции в виде произведения волновых функций независимых гармонических осцилляторов.

Переходя в (5,1) к интегральному представлению  $\delta$ -функции, получим

$$\bar{\gamma} = \frac{4}{3hc^3} \int n(\Omega) \Omega^3 \tilde{T}_{gu}(\Omega) d\Omega, \quad (5,2)$$

где

$$\tilde{T}_{gu}(\Omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\Omega t} I_{gu}(t) dt, \quad (5,3)$$

$$I_{gu}(t) = A\nu(n) \sum_{(n')} \exp\left[\frac{i(H_{gn'} - H_{un})t}{h}\right] |\langle n' | M_{gu} | n \rangle|^2. \quad (5,4)$$

После простых матричных преобразований последнее выражение принимает вид

$$I_{gu}(t) = A\nu(n) \langle n | M_{gu}^+ e^{\frac{iH_g t}{h}} M_{gu} e^{-\frac{iH_u t}{h}} | n \rangle, \quad (5,5)$$

где  $H_g, H_u$  — фононные гамильтонианы, для которых  $H_{gn'}, H_{un}$  и  $|n'\rangle, |n\rangle$  являются соответственно точными собственными значениями и собственными функциями. Формула (5,5) (впервые она была получена М. Лэксом<sup>32</sup>) имеет весьма общий характер, включая лишь волновую функцию адиабатического приближения (1,7) (без детализации решения электронного уравнения (1,8) и фононного гамильтониана (1,10)).

Рассмотрим сначала простейший случай, когда можно считать  $M_{gu}$   $c$ -числом и пренебречь частотным эффектом.

Введем оператор

$$\Delta H \equiv H_g - H_u = -\hbar \Omega_{ug} + \frac{\hbar}{2} \sum_{\kappa} \Delta_{\kappa}^2 \omega_{\kappa} + \hbar \sum_{\kappa} \omega_{\kappa} \Delta_{\kappa} (q_{\kappa} - q_{\kappa u}) \quad (5,6)$$

и воспользуемся формулой Фейнмана для «выпутывания» экспоненциального операторного множителя<sup>31</sup>

$$\exp \left[ \frac{i}{\hbar} (H_u + \Delta H) t \right] = \exp \left( \frac{i H_u t}{\hbar} \right) \left\{ T \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \int_0^t \Delta H(s) ds \right] \right\}, \quad (5,7)$$

где

$$\Delta H(s) = e^{\frac{-i H_u s}{\hbar}} \Delta H e^{\frac{i H_u s}{\hbar}}, \quad (5,8)$$

а  $T$  — оператор хронологического упорядочивания по индексу  $s$ . По определению

$$T[A(s)B(s')] = \begin{cases} BA & \text{при } s' > s, \\ AB & \text{при } s > s'. \end{cases}$$

После подстановки (5,7) в (5,5) получаем

$$\begin{aligned} I_{gu}(t) &= |M_{gu}|^2 A v(n) \langle n | T \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \int_0^t \Delta H(s) ds \right] | n \rangle = \\ &= |M_{gu}|^2 \exp \left[ it \left( -\Omega_{ug} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \omega_{\kappa} \Delta_{\kappa}^2 \right) \right] \times \\ &\quad \times \prod_{\kappa} \langle T \exp \left[ i \omega_{\kappa} \Delta_{\kappa} \int_0^t q_{\kappa}(s) ds \right] \rangle. \end{aligned} \quad (5,9)$$

В матричном элементе  $\langle n_{\kappa} | \dots | n_{\kappa} \rangle$  произведена замена  $q_{\kappa} - q_{\kappa u} \rightarrow q_{\kappa}$ . Введено сокращенное обозначение

$$A v(n_{\kappa}) \langle n_{\kappa} | \dots | n_{\kappa} \rangle = \langle \dots \rangle. \quad (5,10)$$

В<sup>32</sup> дальнейшее преобразование формулы (5,9) выполнено в предположении, что локализованный электрон взаимодействует только с кристаллическими колебаниями, так что в этом случае

$$\begin{aligned} T \exp \left[ i \omega_{\kappa} \Delta_{\kappa} \int_0^t q_{\kappa}(s) ds \right] &= \\ &= 1 + i \omega_{\kappa} \Delta_{\kappa} \int_0^t q_{\kappa}(s) ds - \omega_{\kappa}^2 \Delta_{\kappa}^2 \int_0^t ds \int_0^s q_{\kappa}(s) q_{\kappa}(s') ds' + O(N^{-3/2}). \end{aligned} \quad (5,11)$$

Введем операторы порождения  $Q_{\kappa}^+$  и уничтожения  $Q_{\kappa}$  фононов с помощью соотношений

$$q_{\kappa} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_{\kappa} + Q_{\kappa}^+), \quad (5,12)$$

причем

$$Q_{\kappa} Q_{\lambda}^{\dagger} - Q_{\lambda}^{\dagger} Q_{\kappa} = \sigma_{\kappa \lambda}. \quad (5,13)$$

В этом представлении  $|n_{\kappa}\rangle$  есть собственная функция гамильтониана

$$H_{u\kappa} = \frac{\hbar \omega_{\kappa}}{2} (Q_{\kappa}^{\dagger} Q_{\kappa} + Q_{\kappa} Q_{\kappa}^{\dagger}) \quad (5,14)$$

и

$$Q_{\kappa}(s) = e^{\frac{-i H_{u\kappa} s}{\hbar}} Q_{\kappa} e^{\frac{i H_{u\kappa} s}{\hbar}}. \quad (5,15)$$



Дифференцируя (5,15) по  $s$ , с помощью (5,14) и (5,13) легко находим

$$Q_{\kappa}(s) = Q_{\kappa} e^{i\omega_{\kappa}s}, \quad Q_{\kappa}^+(s) = Q_{\kappa}^+ e^{-i\omega_{\kappa}s}. \quad (5,16)$$

Усреднение величины (5,11) выполняется с помощью очевидных соотношений

$$\left. \begin{aligned} \langle Q \rangle &= \langle Q^+ \rangle = 0, & \langle QQ \rangle &= \langle Q^+ Q^+ \rangle = 0, \\ \langle Q^* Q \rangle &= \bar{n}, & \langle QQ^* \rangle &= \bar{n} + 1. \end{aligned} \right\} \quad (5,17)$$

После усреднения интегрирование в (5,11) (с учетом формул (5,16)) выполняется элементарно, и мы получаем

$$\begin{aligned} I_{gu}(t) &= |M_{gu}|^2 \exp \left\{ -i\Omega_{ug}t - \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \Delta_{\kappa}^2 \operatorname{cth} \frac{\beta_{\kappa}}{2} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \Delta_{\kappa}^2 [(\bar{n}_{\kappa} + 1) e^{i\omega_{\kappa}t} + \bar{n}_{\kappa} e^{-i\omega_{\kappa}t}] \right\}, \end{aligned} \quad (5,18)$$

так что

$$\tilde{I}_{gu}(\Omega) = \frac{|M_{gu}|^2}{2\pi\omega} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp [\varphi_{-p}(it)], \quad (5,19)$$

где  $\varphi$  снова определяется по формуле (3,12).  $\tilde{I}_{gu}$  отличается от величины  $I_{gu}$  (3,11) выбором контура интегрирования. Это различие связано с тем, что сравниваемые величины не вполне идентичны по смыслу. К этому вопросу мы еще вернемся ниже.

Формула (5,18) может быть получена <sup>33</sup> без применения (5,11). Рассмотрим с этой целью входящий в (5,9) множитель

$$J_{\kappa}(t) = \langle T \exp \left\{ \frac{i\omega_{\kappa}\Delta_{\kappa}}{\sqrt{2}} \int_0^t ds [Q_{\kappa}^+(s) + Q_{\kappa}(s)] \right\} \rangle. \quad (5,20)$$

Подставим в (5,20)  $Q_{\kappa}^+(s)$  из (5,16) и воспользуемся снова формулой Фейнмана (5,7) для «выпутывания» множителя  $\exp [\lambda_{\kappa}(t) Q_{\kappa}^+]$ , где

$$\lambda_{\kappa}(t) = \frac{\Delta_{\kappa}}{\sqrt{2}} (1 - e^{-i\omega_{\kappa}t}). \quad (5,21)$$

Теперь

$$J_{\kappa}(t) = \langle e^{\lambda_{\kappa}(t) Q_{\kappa}^+} \exp \left\{ \frac{i\omega_{\kappa}\Delta_{\kappa}}{\sqrt{2}} \int_0^t Q_{\kappa}(s) \exp(i\omega_{\kappa}s) ds \right\} \rangle, \quad (5,22)$$

где

$$\tilde{Q}_{\kappa}(s) = e^{-\lambda_{\kappa}(s) Q_{\kappa}^+} Q_{\kappa} e^{\lambda_{\kappa}(s) Q_{\kappa}^+}. \quad (5,23)$$

Дифференцируя (5,23) по  $s$ , можно легко получить имеющую широкое применение в операторном исчислении формулу

$$\tilde{Q}_{\kappa} \equiv e^{-\lambda_{\kappa} Q_{\kappa}^+} Q_{\kappa} e^{\lambda_{\kappa} Q_{\kappa}^+} = Q_{\kappa} + \lambda_{\kappa}. \quad (5,24)$$

Аналогичным образом

$$\tilde{Q}_{\kappa}^* \equiv e^{-\lambda_{\kappa}^* Q_{\kappa}^+} Q_{\kappa}^+ e^{\lambda_{\kappa}^* Q_{\kappa}^+} = Q_{\kappa}^+ - \lambda_{\kappa}^*. \quad (5,24a)$$

Подстановка (5,21) и (5,24) в (5,22) дает

$$J_{\kappa}(t) = \exp \left[ \frac{-it}{2} \omega_{\kappa} \Delta_{\kappa}^2 + \frac{\Delta_{\kappa}^2}{2} (e^{i\omega_{\kappa}t} - 1) \right] \langle e^{\lambda_{\kappa}(t) Q_{\kappa}^+} e^{-\lambda_{\kappa}^*(t) Q_{\kappa}^+} \rangle. \quad (5,25)$$

Воспользуемся, далее, свойствами операторов вторичного квантования

$$|n_{\kappa}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_{\kappa}!}} (Q_{\kappa}^{+})^{n_{\kappa}} |0\rangle, \quad \langle n_{\kappa}| = \frac{1}{\sqrt{n_{\kappa}!}} \langle 0| Q_{\kappa}^{n_{\kappa}} \quad (5,26)$$

и соотношениями, следующими из (5,24),

$$\begin{aligned} Q_{\kappa}^{n_{\kappa}} e^{\lambda_{\kappa} Q_{\kappa}^{+}} &= e^{\lambda_{\kappa} Q_{\kappa}^{+}} (Q_{\kappa} + \lambda_{\kappa})^{n_{\kappa}}, \\ e^{-\lambda_{\kappa}^{*} Q_{\kappa}} (Q_{\kappa}^{+})^{n_{\kappa}} &= (Q_{\kappa}^{+} - \lambda_{\kappa}^{*})^{n_{\kappa}} e^{-\lambda_{\kappa}^{*} Q_{\kappa}}. \end{aligned} \quad (5,27)$$

Принимая также во внимание, что

$$e^{-\lambda_{\kappa}^{*} Q_{\kappa}} |0\rangle = |0\rangle, \quad \langle 0| e^{\lambda_{\kappa} Q_{\kappa}^{+}} = \langle 0|,$$

можно переписать диагональный матричный элемент из (5,25) в виде

$$\langle n | \dots | n \rangle = \frac{1}{n!} \langle 0 | (Q + \lambda)^n (Q^{+} - \lambda^{*})^n | 0 \rangle = n! \sum_{r=0}^n \frac{(-1)^r |\lambda|^{2r}}{(n-r)! (r!)^2}. \quad (5,28)$$

Статистическое усреднение этого выражения легко выполняется с помощью больцмановского весового множителя для гармонического осциллятора

$$g_{\kappa} = 2 \operatorname{sh} \frac{\beta_{\kappa}}{2} e^{-\beta_{\kappa}(n_{\kappa} + \frac{1}{2})}, \quad \beta_{\kappa} = \frac{\hbar \omega_{\kappa}}{kT}. \quad (5,29)$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} J_{\kappa}(t) &= \exp \left[ \frac{-it\omega_{\kappa}\Delta_{\kappa}^2}{2} + \frac{\Delta_{\kappa}^2}{2} (e^{i\omega_{\kappa}t} - 1) \right] \times \\ &\times (1 - e^{-\beta_{\kappa}}) \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta_{\kappa}} n! \sum_{r=0}^n \frac{(-1)^r |\lambda_{\kappa}|^{2r}}{(r!)^2 (n-r)!} = \exp \left[ \frac{-it\omega_{\kappa}\Delta_{\kappa}^2}{2} + \right. \\ &\left. + \frac{\Delta_{\kappa}^2}{2} (e^{i\omega_{\kappa}t} - 1) - |\lambda_{\kappa}(t)|^2 \bar{n}_{\kappa} \right]. \end{aligned} \quad (5,30)$$

Легко убедиться в том, что подстановка выражения (5,30) в (5,9) снова приводит нас к формуле (5,18), которая, следовательно, справедлива не только для кристаллических, но и для локальных колебаний.

Возвращаясь к сравнению формул (5,19) и (3,11), разобьем область интегрирования по  $t$  на участки длиной  $2\pi$ . Тогда

$$\tilde{I}_{gu}(\Omega) = \frac{|M_{gu}|^2}{2\pi\omega} \int_{-\pi}^{\pi} dt \exp[\varphi_{-p}(it)] \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp(2\pi i p n). \quad (5,31)$$

С другой стороны <sup>32</sup>,

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp(2\pi i p n) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta(p - k), \quad (5,32)$$

так что в формуле (5,31) следует понимать под  $p$  целое число. Но в этом случае интеграл в (5,31) легко приводится к виду (3,11): при целочисленном  $p$  вклады горизонтальных прямых контура рис. 1 точно компенсируются. Таким образом,

$$\tilde{I}_{gu}(\Omega) = \bar{\omega}^{-1} I_{gu}(\Omega) \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta(p - k). \quad (5,33)$$

Подставляя (5,33) в (5,2) и переходя к интегрированию по  $dp = \frac{d\Omega}{\omega}$ , получаем для интегральной вероятности излучения

$$\bar{\gamma} = \frac{4}{3\hbar c^3} \sum_{p \geq -p_0}^{\infty} n(\Omega_p) \Omega_p^3 I_{gu}(\Omega_p), \quad (5,34)$$

где суммирование выполняется по целочисленным значениям  $p$ ;  $\Omega_p$  связано с  $p$  соотношением

$$p\omega = \Omega_p - \Omega_{ug} = \Omega_p - p_0\omega. \quad (5,35)$$

Каждый член суммы в (5,34) соответствует вероятности перехода с данным средним тепловыделением  $p$ . Интервалу частот  $d\Omega$  соответствует  $d\Omega/\omega$  членов суммы (5,34), так что для спектрального распределения интенсивности мы снова приходим к формуле (3,37). Переход от суммирования в (5,34) к интегрированию ( $\sum \dots = \bar{\omega}^{-1} \int \dots d\Omega$ ) возвращает нас к формуле (5,2), где, однако, вместо  $\tilde{I}_{gu}$  появляется  $\bar{\omega}^{-1} I_{gu}$ . Таким образом, под знаком интеграла оба выражения равноправны.

Как уже указывалось, формула (5,5) дает возможность вывести теорию многофононных процессов за рамки тех ограничений (кондоновское приближение, пренебрежение частотным эффектом), при которых получены все результаты, рассмотренные в разделах 3—4. Заметим, однако, что характеристическая функция (3,11) (выведенная при указанных ограничениях) весьма сложна и, как мы видели, получить из нее аналитическое выражение для формы полосы, допускающее сравнение с экспериментом, удастся лишь в некоторых предельных случаях. Учет частотного эффекта и т. п. приводит к еще большему усложнению характеристических функций, и информацию о форме полос, необходимую для сравнения теории с опытом, получают с помощью методов моментов.

Определим  $k$ -й момент спектра соотношением

$$N_k = \int_{-\infty}^{\infty} \Omega^k \tilde{I}_{gu}(\Omega) d\Omega \quad (5,36)$$

и введем в рассмотрение величины

$$\bar{\Omega} = \frac{1}{N_0} \int_{-\infty}^{\infty} \Omega \tilde{I}_{gu}(\Omega) d\Omega = \frac{N_1}{N_0}, \quad (5,37)$$

$$\overline{(\Omega - \bar{\Omega})^2} = \frac{1}{N_0} \int_{-\infty}^{\infty} (\Omega - \bar{\Omega})^2 \tilde{I}_{gu}(\Omega) d\Omega = \frac{N_2}{N_0} - \left( \frac{N_1}{N_0} \right)^2, \quad (5,38)$$

$$\overline{(\Omega - \bar{\Omega})^3} = \frac{1}{N_0} \int_{-\infty}^{\infty} (\Omega - \bar{\Omega})^3 \tilde{I}_{gu}(\Omega) d\Omega = \frac{N_3}{N_0} - \frac{3N_2N_1}{N_0^2} + 2 \left( \frac{N_1}{N_0} \right)^3. \quad (5,39)$$

Предположим, что спектральное распределение характеризуется гауссовской кривой

$$I_{gu}(\Omega) = \text{const} \cdot \exp \left[ -\frac{4 \ln 2 (\Omega - \Omega_m)^2}{(\delta\Omega)^2} \right] \quad (5,40)$$

с максимумом в точке  $\Omega_m$  и полушириной  $\delta\Omega$ . Тогда, как легко проверить,

$$\bar{\Omega} = \Omega_m, \quad \overline{(\Omega - \bar{\Omega})^2} = \frac{(\delta\Omega)^2}{8 \ln 2}, \quad \overline{(\Omega - \bar{\Omega})^3} = 0. \quad (5,41)$$

Если же спектральная кривая близка к гауссовской, то средняя частота п р и б л и ж е н н о характеризует положение максимума, дисперсия (5,38) — полуширину и, наконец, величина (5,39) — асимметрию кривой. Для количественного сопоставления теории с опытом необходимо в этом случае вычислить соответствующие моменты (5,36) численным интегрированием экспериментальной кривой.

Обратив преобразование Фурье (5,3), легко получаем

$$N_k = i^k \left[ \frac{d^k}{dt^k} I_{gu}(t) \right]_{t=0}. \quad (5,42)$$

Таким образом, производящая функция (изображение Фурье) вероятности перехода (5,5) может служить для непосредственного вычисления моментов спектра. В частности \*),

$$\left. \begin{aligned} N_0 &= \langle M_{gu}^+ M_{gu} \rangle, \\ N_1 &= \hbar^{-1} \langle M_{gu}^+ M_{gu} H_u - M_{gu}^+ H_g M_{gu} \rangle, \\ N_2 &= \hbar^{-2} \langle M_{gu}^+ H_g^2 M_{gu} - 2 M_{gu}^+ H_g M_{gu} H_u + M_{gu}^+ M_{gu} H_u^2 \rangle, \\ &\dots \end{aligned} \right\} \quad (5,43)$$

Формулы (5,43) дают возможность оценить поправки, которые вносит в теорию спектров поглощения и люминесценции учет частотного эффекта. В кондоновском приближении ( $M_{gu}$  —  $c$ -число)

$$N_0 = |M_{gu}|^2, \quad N_1 = -\frac{|M_{gu}|^2}{\hbar} \langle \Delta H \rangle, \quad N_2 = \frac{|M_{gu}|^2}{\hbar^2} \langle \Delta H^2 \rangle. \quad (5,44)$$

Предположим, далее, что двумя различными преобразованиями вида (1,27) гамильтонианы  $H_u$  и  $H_g$  приведены к виду (1,26), так что

$$-\frac{\Delta H}{\hbar} = \Omega_{ug} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa} (\omega_{\kappa}^{(u)} Q_{\kappa}^{(u)^2} - \omega_{\kappa}^{(g)} Q_{\kappa}^{(g)^2}). \quad (5,45)$$

Из (1,27) следует

$$Q_{\kappa}^{(g)} = \sum_{\lambda} S_{\kappa\lambda}^{(g)*} \Delta_{\lambda} \sqrt{\frac{\omega_{\kappa}^{(g)}}{\omega_{\lambda}}} + \sum_{\lambda, \mu} S_{\kappa\lambda}^{(g)*} S_{\mu\lambda}^{(u)} \sqrt{\frac{\omega_{\kappa}^{(g)}}{\omega_{\mu}^{(u)}}} Q_{\mu}^{(u)}. \quad (5,46)$$

Это общее соотношение упрощается, если воспользоваться результатами диагонализации по методу возмущений из раздела 1 (формулы (1,30) и (1,31)):

$$Q_{\kappa}^{(g)} \cong \Delta_{\kappa} \sqrt{\frac{\omega_{\kappa}^{(g)}}{\omega_{\kappa}}} + \sqrt{\frac{\omega_{\kappa}^{(g)}}{\omega_{\nu}}} Q_{\nu}^{(u)} + \sum \frac{(B_{\kappa\lambda}^{(g)} - B_{\lambda\kappa}^{(u)*}) Q_{\lambda}^{(u)}}{\hbar^2 (\omega_{\lambda}^2 - \omega_{\kappa}^2)}. \quad (5,47)$$

С той же точностью из (5,45) и (5,44) находим

$$\bar{\Omega} \cong \Omega_{ug} - \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \Delta_{\kappa}^2 \frac{\omega_{\kappa}^{(g)^2}}{\omega_{\kappa}} + \frac{1}{4} \sum_{\kappa} \frac{[\omega_{\kappa}^{(u)^2} - \omega_{\kappa}^{(g)^2}]}{\omega_{\kappa}^{(u)}} \operatorname{cth} \frac{\beta_{\kappa}}{2}, \quad (5,48)$$

$$(\bar{\Omega} - \bar{\Omega})^2 \cong \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \frac{\Delta_{\kappa}^2 \omega_{\kappa}^{(g)^4}}{\omega_{\kappa} \omega_{\kappa}^{(u)}} \operatorname{cth} \frac{\beta_{\kappa}}{2} + \frac{1}{8} \sum_{\kappa} \frac{[\omega_{\kappa}^{(u)^2} - \omega_{\kappa}^{(g)^2}]^2}{\omega_{\kappa}^{(u)^2}} \operatorname{cth}^2 \frac{\beta_{\kappa}}{2}. \quad (5,49)$$

Формулы (5,48) — (5,49) выведены для перехода  $u \rightarrow g$  (излучение). Соответствующие формулы для поглощения легко записать, переставив индексы  $u, g$  и изменив знаки перед суммами в (5,48). При этом мы обнаруживаем, что физическим следствием частотного эффекта является нарушение закона зеркальной симметрии полос поглощения и люминесценции: максимумы

\*) Другой вывод формул (5,43) дан в работе 34.

этих полос расположены несимметрично по отношению к  $\Omega_{ug}$ , и полуширины оказываются неодинаковыми. Подчеркнем, однако, что в рамках нашего приближения поправки к закону зеркальности малы ( $\sim \varepsilon^2$ ).

Другим следствием частотного эффекта является температурное смещение максимумов полос (третий член формулы (5,48)). Такое смещение действительно наблюдается у  $F$ -центров: максимум  $F$ -полосы поглощения смещается при нагревании в красную сторону. Если  $\omega_{\kappa}^{(g)} > \omega_{\kappa}^{(u)}$  (что естественно предположить), то (5,48) дает правильный знак температурного сдвига. Существуют, однако, и другие возможные причины этого эффекта: зависимость параметров кристалла от температуры<sup>1</sup> и поправки к кондоновскому приближению (см. ниже).

Формулы (5,48) — (5,49) становятся точными, если недиагональные элементы  $B_{\kappa\lambda} = 0$ . Этот случай реализуется в одноосцилляторной модели (другое название — модель конфигурационных кривых)<sup>35\*</sup>, в которой учитывается взаимодействие локализованного электрона с единственным нормальным колебанием. Хотя эта модель чаще всего иллюстративна, она пользуется большой популярностью благодаря тому, что в формулах (5,48) и (5,49) остается небольшое число параметров. Подбирая эти параметры, можно, в частности, согласовать с теорией заметные отклонения от закона зеркальности, наблюдаемые у щелочно-галогидных кристаллофосфоров<sup>37</sup>. Наибольший интерес в этом аспекте представляют работы, в которых параметры одноосцилляторной модели ( $\Omega_{ug}$ ,  $\omega_{\kappa}$ ,  $\omega_g$ ,  $\Delta$ ) вычисляются квантовомеханическим путем (см., например, статьи Кристофеля<sup>38</sup>, посвященные квантовомеханическому расчету центра люминесценции в KCl—Tl).

Рассмотрим, далее, поправки к моментам спектров, возникающие благодаря зависимости матричного элемента  $M_{ug}$  от нормальных координат решетки. С помощью (1,13), выполняя преобразования, аналогичные выводу формулы (2,15), нетрудно получить

$$\left. \begin{aligned} M_{ug}(q) &= M_{ug}^0 \left[ 1 + \sum_{\kappa} \gamma_{\kappa} \Delta_{\kappa} (q_{\kappa} - q_{\kappa u}) + \dots \right], \\ \gamma_{\kappa} &\cong \frac{\hbar \omega_{\kappa}}{\Delta E_{ug}}. \end{aligned} \right\} \quad (5,50)$$

Подставляя (5,50) в (5,43) и пренебрегая частотным эффектом, после несложных, хотя и несколько утомительных вычислений, находим

$$\bar{\Omega} \cong \Omega_m - \sum_{\kappa} \gamma_{\kappa} \omega_{\kappa} \Delta_{\kappa}^2 \operatorname{cth} \frac{\beta_{\kappa}}{2}, \quad (5,51)$$

$$\overline{(\Omega - \bar{\Omega})^2} \cong \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \Delta_{\kappa}^2 \omega_{\kappa}^2 \operatorname{cth} \frac{\beta_{\kappa}}{2} + \sum_{\kappa} \gamma_{\kappa} \Delta_{\kappa} \omega_{\kappa}. \quad (5,52)$$

В этих формулах опущены члены  $\sim \gamma^2$ . Сравнение (5,51) с (5,48) показывает, что обе поправки (частотная и «некондоновская») к частоте максимума полосы имеют одинаковую температурную зависимость, одинаковый знак и, наконец, одинаковый порядок по параметру  $\varepsilon$ . Формула (5,52) содержит новый результат: появление не зависящей от температуры поправки к полуширине спектральной полосы.

Выражения (5,51) — (5,52) (в пренебрежении дисперсией фононных частот) были получены Мейером<sup>39</sup> в виде

$$\left. \begin{aligned} \bar{\Omega} &= \Omega_m - B \omega \operatorname{cth} \frac{\beta}{2}, \\ \overline{(\Omega - \bar{\Omega})^2} &= \frac{a \omega^2}{2} \operatorname{cth} \frac{\beta}{2} + C \omega^2. \end{aligned} \right\} \quad (5,53)$$

\*) Подробное изложение метода конфигурационных кривых читатель найдет в монографии Д. Кюри<sup>36</sup>.

Параметры  $B$  и  $C$  определялись из сравнения с экспериментальными данными по  $F$ -полосам поглощения. При этом получилось  $C \approx 10$ , что соответствует величине  $\gamma \approx 0,1$ . Этот результат трудно понять, так как из (5,50) следует, что для  $F$ -центров  $\gamma \approx 0,01$ .

Математическая техника, связанная с операторным исчислением Фейнмана, неоднократно применялась в работах по многофононным безызлучательным переходам<sup>33, 40, 42</sup>.

Ввиду того, что метод суммирования, не связанный с разложением по  $N^{-1}$ , приводит к появлению дополнительных членов в формуле для вероятности «неадиабатического» безызлучательного перехода, следует рассмотреть вывод этой формулы. Запишем (2,18) в виде

$$p_{ug} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} K_{gu}(t) dt, \quad (5,54)$$

$$K_{gu}(t) = \langle \mathcal{L}_{gu}^+ e^{\frac{iH_g t}{\hbar}} \mathcal{L}_{gu} e^{-\frac{iH_u t}{\hbar}} \rangle, \quad (5,55)$$

где  $\mathcal{L}_{gu}$  удобно выразить через операторы порождения и исчезновения:

$$\mathcal{L}_{gu} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\kappa} \mathcal{L}_{\kappa} (Q_{\kappa} - Q_{\kappa}^*). \quad (5,56)$$

Производящая функция (5,55) после подстановки (5,56) принимает вид

$$\begin{aligned} K_{gu}(t) = & \frac{1}{2} e^{-i\Omega_{ug}t} \left[ \sum_{\kappa} |\mathcal{L}_{\kappa}|^2 \langle (Q_{\kappa}^* - Q_{\kappa}) e^{\frac{-iH_{g\kappa}t}{\hbar}} (Q_{\kappa} - Q_{\kappa}^*) e^{\frac{-iH_{u\kappa}t}{\hbar}} \rangle \prod_{\mu \neq \kappa} J_{\mu}(t) + \right. \\ & + \sum_{\kappa, \lambda \neq \kappa} \mathcal{L}_{\kappa}^* \mathcal{L}_{\lambda} \langle (Q_{\kappa}^* - Q_{\kappa}) e^{\frac{iH_{g\kappa}t}{\hbar}} e^{\frac{-iH_{u\lambda}t}{\hbar}} \rangle \times \\ & \left. \times \langle e^{\frac{iH_{g\lambda}t}{\hbar}} (Q_{\lambda} - Q_{\lambda}^*) e^{-\frac{iH_{u\lambda}t}{\hbar}} \rangle \prod_{\mu \neq \kappa, \lambda} J_{\mu}(t) \right], \quad (5,57) \end{aligned}$$

где  $J_{\mu}$  выражается формулой (5,30).

Рассмотрим, например, один из множителей формулы (5,57):

$$K_{2\kappa}(t) = \langle Q_{\kappa} e^{\frac{iH_{g\kappa}t}{\hbar}} Q_{\kappa}^* e^{\frac{-iH_{u\kappa}t}{\hbar}} \rangle. \quad (5,58)$$

Из (5,16) следуют перестановочные соотношения

$$\left. \begin{aligned} Q_{\kappa}^* e^{\frac{-iH_{u\kappa}t}{\hbar}} &= e^{i\omega_{\kappa}t} e^{\frac{-iH_{u\kappa}t}{\hbar}} Q_{\kappa}^*, \\ Q_{\kappa} e^{\frac{iH_{u\kappa}t}{\hbar}} &= e^{i\omega_{\kappa}t} e^{\frac{iH_{u\kappa}t}{\hbar}} Q_{\kappa}, \end{aligned} \right\} \quad (5,59)$$

позволяющие соединить в (5,58) экспоненциальные множители и воспользоваться полученным ранее (см. вывод формулы (5,25)) результатом

$$e^{\frac{iH_{g\kappa}t}{\hbar}} e^{\frac{-iH_{u\kappa}t}{\hbar}} = e^{\frac{iH_{u\kappa}t}{\hbar}} e^{\lambda_{\kappa}(t)} Q_{\kappa}^* e^{-\lambda_{\kappa}(t)} Q_{\kappa} e^{\frac{-iH_{u\kappa}t}{\hbar}} \exp \left[ \frac{\Delta_{\kappa}^2}{2} (e^{i\omega_{\kappa}t} - 1) \right].$$

Вторичное применение (5,59) дает возможность поставить множители  $\exp \left( \pm \frac{iH_{u\kappa}t}{\hbar} \right)$  по краям произведения в (5,58) и, следовательно,

опустить их. Таким образом,

$$K_{2\kappa}(t) = \exp \left[ i\omega_{\kappa}t + \frac{\Delta_{\kappa}^2}{2}(e^{i\omega_{\kappa}t} - 1) \right] \langle Q_{\kappa} e^{\lambda_{\kappa} Q_{\kappa}^+} e^{-\lambda_{\kappa}^* Q_{\kappa}^+} Q_{\kappa}^+ \rangle.$$

Остается «распутать» это выражение (т. е. поставить операторы порождения перед операторами уничтожения) с помощью перестановочных соотношений (5,24) и (5,13). Теперь

$$\begin{aligned} K_{2\kappa}(t) = \exp \left[ i\omega_{\kappa}t + \frac{\Delta_{\kappa}^2}{2}(e^{i\omega_{\kappa}t} - 1) \right] [ \langle e^{\lambda_{\kappa} Q_{\kappa}^+} Q_{\kappa}^+ Q_{\kappa} e^{-\lambda_{\kappa}^* Q_{\kappa}^+} \rangle + \\ + (1 - |\lambda_{\kappa}|^2) \langle e^{\lambda_{\kappa} Q_{\kappa}^+} e^{-\lambda_{\kappa}^* Q_{\kappa}^+} \rangle + \lambda_{\kappa} \langle e^{\lambda_{\kappa} Q_{\kappa}^+} Q_{\kappa}^+ e^{-\lambda_{\kappa}^* Q_{\kappa}^+} \rangle - \lambda_{\kappa}^* \langle e^{\lambda_{\kappa} Q_{\kappa}^+} Q_{\kappa} e^{-\lambda_{\kappa}^* Q_{\kappa}^+} \rangle ]. \end{aligned} \quad (5,60)$$

Все входящие сюда средние легко вычисляются путем соответствующего дифференцирования уравнения (5,30) по параметрам  $\lambda_{\kappa}$  и  $\lambda_{\kappa}^*$ . Окончательно находим

$$K_{2\kappa}(t) = [(\bar{n}_{\kappa} + 1) - |\lambda_{\kappa}(t)|^2 (\bar{n}_{\kappa} + 1)^2] J_{\kappa}(t). \quad (5,61)$$

Тем же способом удастся вычислить и все остальные элементы формулы (5,57). После этих вычислений получается

$$K_{gu}(t) = \bar{\omega}^{-1} F_1(it) \exp [\varphi_{-p_0}(it)], \quad (5,62)$$

где

$$F_1(\omega) = F(\omega) - \sum_{\kappa} |\mathcal{L}_{\kappa}|^2 \Delta_{\kappa}^2 \left[ \frac{\operatorname{ch} \frac{\beta_{\kappa}}{2} - \operatorname{ch} \left( \omega \omega_{\kappa} + \frac{\beta_{\kappa}}{2} \right)}{2 \operatorname{sh} \frac{\beta_{\kappa}}{2}} \right]^2, \quad (5,63)$$

причем  $F(\omega)$  совпадает с выражением (3,49). Если пренебречь локальными колебаниями, добавочный член формулы (5,63) стремится к нулю как  $N^{-1}$ . Поэтому в указанном члене суммирование можно вести только по локальным колебаниям. После подстановки (5,62) в (5,54) возникает, очевидно, сингулярность типа (5,33), связанная с тем, что исходная формула (2,18) написана с  $\delta$ -функцией. Выражение (5,54) необходимо проинтегрировать по непрерывному параметру конечного состояния. Если в качестве этого параметра выбрать  $p_0$  и ввести снова плотность  $\bar{\omega}^{-1}$ , то получим формулу типа (3,48).

По аналогии с оптическими переходами приближение, в котором в качестве оператора возмущения для безызлучательных переходов используется (5,56), принято называть «кондоновским». Однако если, как мы видели, в теории оптических переходов «некондоновские» поправки малы, в теории безызлучательных переходов они, по-видимому, существенны.

Безызлучательный переход происходит вблизи линии пересечения поверхностей  $U_u(q)$  и  $U_g(q)$  конфигурационного пространства ( $\dots q_{\kappa} \dots$ ), где  $q - q_s$ , вообще говоря, не мало, и линейное приближение (1,13) для электронной волновой функции становится неточным. В работе Коварского<sup>42</sup> путем приближенного суммирования всего ряда теории возмущений в уравнении (1,8) получена аналитическая зависимость электронной волновой функции от нормальных координат. Вычисление производящей функции (5,55) в этом приближении приводит к появлению дополнительного множителя в (5,62). В работе<sup>42</sup> указаны случаи, когда этот множитель увеличивает вероятность перехода на 1—2 порядка.

Техника «распутывания» операторных экспоненциалов, рассмотренная в этом разделе, применяется также при вычислении термодинамических

функций кристаллов с учетом электронно-фононного взаимодействия. В этой связи необходимо упомянуть работы Пекара и Кривоглаза <sup>43</sup> по теории поляронов и Дыкмана <sup>44</sup> по теории экситона. Подробное изложение этих работ выходит за пределы нашей темы.

## 6. МАТРИЦА ПЛОТНОСТИ

Введем оператор (матрицу) плотности для системы с гамильтонианом  $H_u$ :

$$\varrho_u(\lambda) = e^{-\lambda H_u}, \quad \lambda = \frac{1}{kT}. \quad (6,1)$$

Тогда производящая функция (5,5) многофононного перехода может быть записана в форме

$$I_{gu}(t) = \frac{\text{Sp} \left[ M_{gu}^+ \varrho_g \left( -\frac{it}{\hbar} \right) M_{gu} \varrho_u \left( \lambda + \frac{it}{\hbar} \right) \right]}{\text{Sp} [\varrho_u(\lambda)]}. \quad (6,2)$$

Если пренебречь поправками, связанными с изменением фононных частот и отступлением от кондоновского приближения, то (6,2) распадается в произведение шпуров, относящихся к нормальным осцилляторам, и принимает вид

$$I_{gu}(t) = e^{-i\Omega_{ug}t} |M_{gu}|^2 \prod_{\kappa} \frac{\text{Sp} \left[ \varrho_{g\kappa} \left( -\frac{it}{\hbar} \right) \varrho_{u\kappa} \left( \lambda + \frac{it}{\hbar} \right) \right]}{\text{Sp} [\varrho_{u\kappa}(\lambda)]}, \quad (6,3)$$

где

$$\varrho_{u\kappa}(\lambda) = \exp[-\lambda H_{u\kappa}]. \quad (6,4)$$

О'Рурк <sup>45</sup> в теории оптических переходов и Кубо <sup>6</sup> в теории термической ионизации локального центра обратили внимание на то, что вычисление по формуле (6,3) удобно вести в координатном представлении, когда матрица плотности гармонического осциллятора сводится к известному выражению для слейтеровской суммы

$$\begin{aligned} \varrho(q, \bar{q} | \beta) &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})} \Phi_n(q) \Phi_n(\bar{q}) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi \text{sh } \beta}} \exp \left\{ -\frac{1}{4} \left[ (q+\bar{q})^2 \text{th } \frac{\beta}{2} + (q-\bar{q})^2 \text{cth } \frac{\beta}{2} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (6,5)$$

где  $\Phi_n$  — волновые функции гармонического осциллятора. При этом

$$\text{Sp} [\varrho(q, \bar{q} | \beta)] = \int_{-\infty}^{\infty} \varrho(q, q | \beta) dq = \frac{1}{2 \text{sh } \frac{\beta}{2}}, \quad (6,6)$$

так что формула (6,3) принимает вид

$$\begin{aligned} I_{gu}(t) &= e^{-i\Omega_{ug}t} |M_{gu}|^2 \prod_{\kappa} 2 \text{sh } \frac{\beta_{\kappa}}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \varrho(q_{\kappa} - q_{\kappa g}, \bar{q}_{\kappa} - q_{\kappa g} | -i\omega_{\kappa}t) \times \\ &\quad \times \varrho(q_{\kappa} - q_{\kappa u}, \bar{q}_{\kappa} - q_{\kappa u} | \beta_{\kappa} + i\omega_{\kappa}t) dq_{\kappa} d\bar{q}_{\kappa}. \end{aligned} \quad (6,7)$$

После подстановки выражений (6,5) интегрирование в (6,7) легко реализуется путем преобразования квадратичной формы

$$\begin{aligned} F(q, \bar{q}) &\equiv -(q+\bar{q})^2 \text{th } \frac{i\omega t}{2} - (q-\bar{q})^2 \text{cth } \frac{i\omega t}{2} + \\ &\quad + (q+\bar{q}-2\Delta)^2 \text{th } \frac{i\omega t + \beta}{2} + (q-\bar{q})^2 \text{cth } \frac{i\omega t + \beta}{2} \end{aligned} \quad (6,8)$$



линейной подстановкой

$$Q = q + \bar{q} - 2\Delta \frac{\operatorname{sh} \frac{i\omega t + \beta}{2} \operatorname{ch} \frac{i\omega t}{2}}{\operatorname{sh} \frac{\beta}{2}}, \quad \bar{Q} = q - \bar{q}$$

к диагональному виду

$$F(Q, \bar{Q}) = \frac{\operatorname{sh} \frac{\beta}{2}}{\operatorname{ch} \frac{i\omega t}{2} \operatorname{ch} \frac{i\omega t + \beta}{2}} Q^2 - \frac{\operatorname{sh} \frac{\beta}{2}}{\operatorname{sh} \frac{i\omega t}{2} \operatorname{sh} \frac{i\omega t + \beta}{2}} \bar{Q}^2 + \\ + 2\Delta^2 \left[ \operatorname{cth} \frac{\beta}{2} - \frac{\operatorname{ch} \left( \frac{i\omega t + \beta}{2} \right)}{\operatorname{sh} \frac{\beta}{2}} \right]. \quad (6,8a)$$

После интегрирования по переменным  $Q, \bar{Q}$  мы снова получаем производящую функцию (5,19).

В координатном представлении производящая функция (5,57) безызлучательного перехода принимает вид

$$K_{gu}(t) = -e^{-i\Omega_{ug}t} \left[ \sum_{\kappa} |\mathcal{L}_{\kappa}|^2 2 \operatorname{sh} \frac{\beta_{\kappa}}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int \frac{\partial q_{g\kappa}}{\partial q_{\kappa}} \frac{\partial q_{u\kappa}}{\partial \bar{q}_{\kappa}} dq_{\kappa} d\bar{q}_{\kappa} \prod_{\mu \neq \kappa} J'_{\mu}(t) + \right. \\ + \sum_{\kappa, \lambda \neq \kappa} \mathcal{L}_{\kappa}^* \mathcal{L}_{\lambda} 4 \operatorname{sh} \frac{\beta_{\kappa}}{2} \operatorname{sh} \frac{\beta_{\lambda}}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int \frac{\partial q_{g\kappa}}{\partial q_{\kappa}} q_{u\kappa} dq_{\kappa} d\bar{q}_{\kappa} \times \\ \left. \times \int_{-\infty}^{\infty} \int q_{g\lambda} \frac{\partial q_{u\lambda}}{\partial q_{\lambda}} dq_{\lambda} d\bar{q}_{\lambda} \prod_{\mu \neq \kappa, \lambda} J'_{\mu}(t) \right], \quad (6,9)$$

где для краткости через  $q_{g\kappa}, q_{u\kappa}$  обозначены соответственно подынтегральные множители формулы (6,7) и

$$J'_{\mu}(t) = 2 \operatorname{sh} \frac{\beta_{\mu}}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int q_{g\mu} q_{u\mu} dq_{\mu} d\bar{q}_{\mu} \quad (6,10)$$

представляет собой вычисленный выше множитель под знаком произведения в формулах (6,3) и (6,7). Эта величина с точностью до множителя  $\exp \left( \frac{i\omega_{\mu} t \Delta_{\mu}^2}{2} \right)$  совпадает с выражением (5,20), которое было вычислено

в предыдущем параграфе методом «распутывания».

Интегрирование с помощью формулы (6,8a) снова приводит нас к соотношению (5,62).

Как уже указывалось, суммирование по формуле (6,5) применительно к безызлучательным переходам было впервые выполнено в работе<sup>6</sup>, где, однако, учитывались только локальные колебания (три степени свободы примесного атома) и вовсе не принимался во внимание эффект смещения нормальных координат. Для кристаллических колебаний изложенный выше метод был впервые применен в работе<sup>46</sup>. В работе<sup>46</sup> допущена ошибка, сводящаяся к тому, что в формуле (6,9) не учтен второй член квадратной скобки. Ошибка эта была отмечена и исправлена в статье<sup>47</sup>.

Метод матрицы плотности применялся также в работе автора <sup>48</sup>, где была развита теория тепловой ионизации  $F$ -центра с образованием полярона\*).).

В статьях <sup>45, 46</sup> предпринята попытка учесть частотный эффект путем введения электронных индексов ( $u$  или  $g$ ) при частотах  $\omega_k$  в гамильтонианах  $H_{uk}$  и  $H_{gk}$ . Непоследовательность такого подхода уже отмечалась в конце раздела 4. В фундаментальной работе Кубо и Тойодзава <sup>49</sup> показано, что метод матрицы плотности допускает обобщение, последовательно учитывающее частотный эффект. Для этого следует фоновый гамильтониан адиабатической аппроксимации (1,22) записать в тензорной форме:

$$H_u = J_u + \frac{1}{2} \left( \mathbf{x} \Omega_u^2 \mathbf{x} - \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}^2} \right), \quad (6,11)$$

где  $\mathbf{x}$  —  $N$ -мерный вектор с компонентами (1,23),  $\hbar=1$ ;  $\Omega_u^2$  — тензор второго ранга, элементы которого определены соотношением (1,24). Пусть  $\mathbf{x} = S\mathbf{y}$ , где  $S$  — унитарный оператор, приводящий (6,11) к диагональной форме

$$H_u = J_u + \frac{1}{2} \left( \omega_u^2 \mathbf{y}^2 - \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{y}^2} \right), \quad (6,12)$$

где  $\omega_u^2 = S^{-1} \Omega_u^2 S$  — диагональная матрица. Для системы осцилляторов (6,12) матрица плотности может быть записана с помощью формулы (6,5). Если учесть изменение условий нормировки волновых функций  $\Phi_n(q)$  в связи с переходом к размерным переменным  $x_k$ , то

$$\begin{aligned} \varrho(y_k, \bar{y}_k | \beta_k) = \\ = \prod_k \left( \frac{\omega_k}{2\pi \operatorname{sh} \beta_k} \right)^{1/2} \exp \left\{ -\frac{1}{4} \left[ (y_k + \bar{y}_k)^2 \omega_k \operatorname{th} \frac{\beta_k}{2} + (y_k - \bar{y}_k)^2 \omega_k \operatorname{cth} \frac{\beta_k}{2} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (6,13)$$

Центральная идея дальнейшего расчета состоит в том, что выражению (6,13) легко придать форму, инвариантную по отношению к унитарному преобразованию  $S$ . Это позволяет немедленно получить для матрицы плотности выражение

$$\begin{aligned} \varrho(\mathbf{x}, \bar{\mathbf{x}} | \beta_u) = [\det(2\pi \Omega_u^{-1} \operatorname{sh} \beta_u)]^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{1}{4} \left[ (\mathbf{x} + \bar{\mathbf{x}}) \Omega_u \operatorname{th} \frac{\beta_u}{2} (\mathbf{x} + \bar{\mathbf{x}}) + \right. \right. \\ \left. \left. + (\mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}}) \Omega_u \operatorname{cth} \frac{\beta_u}{2} (\mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}}) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (6,14)$$

где под  $\beta_u$  следует понимать тензор  $\Omega_u/kT$ , а аналитические функции матриц определяются обычным образом через степенные ряды.

Соответственно обобщается и формула (6,7):

$$\begin{aligned} I_{gu}(t) = |M_{gu}|^2 e^{-i\Omega_{ug}t} \det \left( 2 \operatorname{sh} \frac{\beta_u}{2} \right) \iint d\mathbf{x} d\bar{\mathbf{x}} \varrho(\mathbf{x} - \mathbf{x}_u, \bar{\mathbf{x}} - \mathbf{x}_u | \beta_u + \\ + i\Omega_{ut}) \varrho(\mathbf{x} - \mathbf{x}_g, \bar{\mathbf{x}} - \mathbf{x}_g | -i\Omega_{gt}), \end{aligned} \quad (6,15)$$

где  $d\mathbf{x}$  символизирует многомерное интегрирование. Последнее нетрудно выполнить с помощью формулы

$$\int \exp \left[ -\sum_{i,k} a_{ik} x_i x_k \right] d\mathbf{x} = \left[ \det \left( \frac{a}{\pi} \right) \right]^{-1/2}. \quad (6,16)$$

\*) В отличие от работ <sup>14</sup> и <sup>46</sup>, где предполагалось, что после теплового распада  $F$ -центра возникает зонный электрон.

Задача сводится, таким образом, к исключению линейных членов из квадратичной формы, получающейся при подстановке (6,14) в (6,15):

$$F(\mathbf{x}, \bar{\mathbf{x}}) = \frac{1}{4} \left[ (\mathbf{x} + \bar{\mathbf{x}} - 2\Delta) \Omega_u \operatorname{th} \frac{\beta_u + i\Omega_u t}{2} (\mathbf{x} + \bar{\mathbf{x}} - 2\Delta) - \right. \\ \left. - (\mathbf{x} + \bar{\mathbf{x}}) \Omega_g \operatorname{th} \frac{i\Omega_g t}{2} (\mathbf{x} + \bar{\mathbf{x}}) + \right. \\ \left. + (\mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}}) \Omega_u \operatorname{cth} \frac{\beta_u + i\Omega_u t}{2} (\mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}}) - (\mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}}) \Omega_g \operatorname{cth} \frac{i\Omega_g t}{2} (\mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}}) \right], \quad (6,17)$$

где

$$\Delta = \mathbf{x}_u - \mathbf{x}_g. \quad (6,18)$$

Введем обозначения

$$\left. \begin{aligned} \Theta_u &= \Omega_u \operatorname{th} \frac{\beta_u + i\Omega_u t}{2}, & \Theta_g &= -\Omega_g \operatorname{th} \frac{i\Omega_g t}{2}, \\ \Phi_u &= \Omega_u \operatorname{cth} \frac{\beta_u + i\Omega_u t}{2}, & \Phi_g &= -\Omega_g \operatorname{cth} \frac{i\Omega_g t}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (6,19)$$

Исключение линейных членов из (6,17) осуществляется подстановкой

$$\mathbf{x} + \bar{\mathbf{x}} = 2\mathbf{Q} + 2(\Theta_u + \Theta_g)^{-1}\Theta_u\Delta, \quad \mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}} = 2\bar{\mathbf{Q}},$$

якобиан которой равен  $\det(2)$ . После интегрирования по формуле (6,16) выражение (6,15) для производящей функции преобразуется к виду

$$I_{gu}(t) = |M_{gu}|^2 \exp[-f(t)], \quad (6,20)$$

где

$$f(t) = i\Omega_{ug}t + \Delta\Theta_u(\Theta_u + \Theta_g)^{-1}\Theta_g\Delta + \\ + \frac{1}{2} \operatorname{Sp} \ln \left[ \left( 2 \operatorname{sh} \frac{\beta_u}{2} \right)^2 \Omega_u^{-1} \operatorname{sh}(\beta_u + i\Omega_u t) (\Theta_u + \Theta_g) (\Phi_u + \Phi_g) \Omega_g^{-1} \operatorname{sh}(-i\Omega_g t) \right]. \quad (6,21)$$

Последнее слагаемое формулы (6,21) появляется в результате применения соотношения

$$\det \mathbf{A} \equiv \exp [\operatorname{Sp} \ln \mathbf{A}]. \quad (6,22)$$

Формулы (6,20), (6,21) представляют собой точное выражение для производящей функции (конечно, в рамках кондоновского приближения и гармонической модели), однако, вследствие сложности величины  $f(t)$  (6,21), непосредственный анализ формы кривых поглощения и излучения в этом случае очень труден. Если, однако, предположить, что упомянутые кривые имеют форму, близкую к гауссовской, то сопоставление теории с экспериментом можно осуществить путем вычисления средней частоты (5,37) и средней дисперсии (5,38) спектрального распределения. Комбинируя формулы (5,37) и (5,38) с (5,42), нетрудно убедиться в том, что упомянутые величины совпадают (с точностью до множителя) с соответствующими производными  $f(t)$  при  $t=0$ . После несложных, хотя и несколько громоздких преобразований получается

$$\bar{\Omega} = -i\dot{f}(0) = \Omega_{ug} - \frac{1}{2} \Delta \Omega_g^2 \Delta \Omega_u^{-1} + \frac{1}{4} \operatorname{Sp} \left[ \Omega_u^{-1} \operatorname{cth} \frac{\beta_u}{2} (\Omega_u^2 - \Omega_g^2) \right], \quad (6,23)$$

$$\overline{(\Omega - \bar{\Omega})^2} = \ddot{f}(0) = \frac{1}{2} \Delta \Omega_g^2 \Omega_u^{-2} \operatorname{cth} \frac{\beta_u}{2} \Omega_g^2 \Delta + \frac{1}{8} \operatorname{Sp} \left\{ \left[ \Omega_u^{-1} \operatorname{cth} \frac{\beta_u}{2} (\Omega_u^2 - \Omega_g^2) \right]^2 \right\}. \quad (6,24)$$

Подчеркнем еще раз, что точность этих формул ограничена лишь выбором исходного фонового гамильтониана (6,11) и кондоновским приближением. Частотный эффект здесь учитывается в наиболее строгой и общей форме. С другой стороны, вычисление тензорных выражений, входящих в (6,23)—(6,24), без конкретизации модели центра и соответствующих приближений едва ли возможно. В частном случае, когда выполняются критерии диагонализации адиабатического потенциала методом теории возмущений, формулы (5,48) и (5,49) непосредственно следуют из (6,23)—(6,24).

Обобщение метода матрицы плотности в «некондоновском» случае, когда

$$M_{gu}(x) = M_{gu}^{(0)} + M'_{gu}x, \quad (6,25)$$

достигается <sup>49</sup> подстановкой

$$x \equiv i \int e^{ikx} \frac{\partial}{\partial k} \delta(k) dk, \quad (6,26)$$

позволяющей довести до конца формальное интегрирование и получить выражение для производящей функции, отличающееся от (6,20) дополнительным множителем.

В работе <sup>49</sup> рассмотрены также безызлучательные переходы, в которых роль возмущения играет оператор неадиабатичности, записываемый в тензорной форме

$$\mathcal{L}_{ug} = -iA \frac{\partial}{\partial x}. \quad (6,27)$$

Мы не приводим получающуюся при этом довольно громоздкую формулу для производящей функции, поскольку она, по-видимому, трудно поддается исследованию. В частности, в работе <sup>49</sup> при рассмотрении безызлучательных переходов частотный эффект не учитывается и, следовательно, производящая функция безызлучательного перехода сводится к выражению (5,9).

Метод матрицы плотности дает весьма наглядные результаты в «полуклассическом» приближении, т. е. в случае, когда фоновая волновая функция начального состояния  $|n\rangle$  является квазиклассической. В этом случае \*) в формуле (5,5) можно под знаком Sp заменить фоновые гамильтонианы  $H_u$  и  $H_g$  соответствующими гамильтоновыми функциями классической системы и пренебречь их некоммутативностью. Производящая функция (6,2) принимает вид

$$I_{gu}(t) = |M_{gu}|^2 \frac{\text{Sp} \left\{ \varrho_u(\lambda) \exp \left[ \frac{it(U_g - U_u)}{\hbar} \right] \right\}}{\text{Sp} [\varrho_u(\lambda)]}. \quad (6,28)$$

Пренебрегая частотным эффектом и переходя в (6,28) к координатному представлению, получим

$$I_{gu}(t) = |M_{gu}|^2 \exp \left[ it \left( -\Omega_{ug} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \omega_{\kappa} \Delta_{\kappa}^2 \right) \right] \times \\ \times \prod_{\kappa} 2 \text{sh} \frac{\beta_{\kappa}}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \varrho(q_{\kappa}, q_{\kappa} | \beta_{\kappa}) \exp(i\omega_{\kappa} t q_{\kappa} \Delta_{\kappa}) dq_{\kappa}. \quad (6,29)$$

После подстановки диагонального матричного элемента из (6,5) интегрирование в (6,29) выполняется элементарно, и тогда

$$I_{gu}(t) = |M_{gu}|^2 \exp \left[ -\frac{t^2}{4} \sum \omega_{\kappa}^2 \Delta_{\kappa}^2 \text{cth} \frac{\beta_{\kappa}}{2} - i\Omega_{\max} t \right]. \quad (6,30)$$

\*) Мы ограничиваемся кондоновским приближением.

Нетрудно убедиться в том, что подстановка (6,30) в (5,3) в точности воспроизводит гауссовскую кривую для полосы излучения (и соответственно поглощения) (см., например, формулы (4,27) и (4,28)).

Применяя метод работы <sup>49</sup>, можно обобщить формулу (6,29) на случай, когда фононные частоты изменяются при электронном переходе. В области высоких температур, когда  $\text{th} \frac{\beta_u}{2} \cong \frac{\beta_u}{2}$ , с помощью (6,11) и формулы (6,14) для матрицы плотности получаем

$$I_{gu}(t) = |M_{gu}|^2 \left[ \det \left( \frac{\lambda \Omega_u^2}{2\pi} \right) \right]^{1/2} \exp(-i\Omega_{ug}t) \int d\mathbf{x} \exp \left[ -\frac{1}{2}(\lambda + it) \mathbf{x} \Omega_u^2 \mathbf{x} + \frac{it}{2} (\mathbf{x} + \Delta) \Omega_g^2 (\mathbf{x} + \Delta) \right]. \quad (6,31)$$

Из этой формулы можно получить классические моменты спектра тем способом, каким выше были выведены соотношения (6,23)—(6,24). Несколько иной способ рассмотрения производящей функции (6,31) применен в статье Ратнера и Зильбермана <sup>50</sup>. Матрицы  $\Omega_u^2$  и  $\Omega_g^2$  двух положительно определенных квадратичных форм можно диагонализировать одним линейным (но не унитарным) преобразованием, в результате которого интеграл в (6,31) распадается в произведение элементарных интегралов. Интегрирование по  $t$  в (5,3) выполняется затем путем разложения логарифма производящей функции по степеням  $\frac{t}{\lambda} \ll \frac{kT}{\delta\Omega}$ . Последняя величина, как правило, мала даже при высоких температурах. Разложение до членов  $\sim t^3$  дает соответственно первые три момента полосы излучения (поглощения). В статьях <sup>51</sup> тот же метод вычисления моментов применяется к квантовой производящей функции типа (6,15). Рассматривается случай, когда электрон локального центра взаимодействует лишь с небольшим числом соседних атомов (ионов) решетки. Упругие константы этого взаимодействия (частотные параметры адиабатических потенциалов) определяются путем сопоставления теоретических выражений и опытных значений величин  $\bar{\Omega}$  и  $(\Omega - \bar{\Omega})^2$  для полос поглощения и люминесценции\*). С помощью этих параметров можно затем вычислить и сравнить с экспериментом энергию активации безызлучательного перехода. В случае KCl—Tl получено таким путем хорошее согласие теории с опытом. В <sup>51</sup> рассмотрены также безызлучательные переходы.

## 7. ФУНКЦИИ ГРИНА В ТЕОРИИ МНОГОФОНОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

Ограничиваясь «кондоновским» случаем в теории оптических переходов, запишем производящую функцию (4,14) в виде

$$I_{gu}(t) = |M_{gu}|^2 \langle T \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \int_0^t \Delta H(s) ds \right] \rangle, \quad (7,1)$$

где  $T$  — оператор хронологического упорядочивания по параметру  $s$ .

Выражения, сходные с (7,1), встречаются в квантовой теории поля. Отличие состоит в том, что вакуумное усреднение в (7,1) заменено усреднением по каноническому ансамблю, а  $S$ -матрица — оператором эволюции. В этом отношении наша задача совершенно аналогична задачам квантовой статистики и применяемые в ней полевые методы (см., например, <sup>52, 53</sup>) можно распространить на теорию многофононных переходов.

\*) Если симметрия системы позволяет свести число параметров теории к 4.

В работах Тябликова и Москаленко<sup>54</sup> показано, что при весьма общих предположениях об операторе  $\Delta H$  вычисление производящих функций сводится к решению системы уравнений для температурно-временных функций Грина.

Выберем представление, в котором фононный гамильтониан  $H_u$  диагонален:

$$H_u = J_u + \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa}^{(u)} \left( Q_{\kappa}^+ Q_{\kappa} + \frac{1}{2} \right). \quad (7,2)$$

В том же представлении (при учете частотного эффекта)

$$\frac{\Delta H}{\hbar} = -\Omega_{ug} + V, \quad (7,3)$$

$$V = \sum_{\kappa} (V_{\kappa} Q_{\kappa} + V_{\kappa}^* Q_{\kappa}^+) + \sum_{\kappa, \lambda} \left( A_{\kappa\lambda} Q_{\kappa}^+ Q_{\lambda} + \frac{1}{2} B_{\kappa\lambda} Q_{\kappa} Q_{\lambda} + \frac{1}{2} B_{\kappa\lambda}^* Q_{\kappa}^+ Q_{\lambda}^+ \right). \quad (7,4)$$

Предполагая, что унитарное преобразование, приводящее гамильтониан  $H_u$  (6,11) к диагональному виду (7,2), известно, можно считать известными также и коэффициенты оператора (7,4).

Введем формальный параметр  $\alpha$  и величины

$$U_{\alpha}(t) = T \exp \left[ i\alpha \int_0^t V(s) ds \right] \quad (7,5)$$

и

$$J_{\alpha}(t) = \langle U_{\alpha}(t) \rangle. \quad (7,6)$$

Дифференцируя (7,6) по параметру  $\alpha$ , можно показать<sup>52</sup>, что

$$\begin{aligned} \ln I_{gu}(t) - \ln |M_{gu}|^2 + i\Omega_{ug} t &= -f(t) + i\Omega_{ug} t = \\ &= i \int_0^1 \frac{d\alpha}{J_{\alpha}(t)} \int_0^t ds \langle T [V(s) U_{\alpha}(t)] \rangle. \end{aligned} \quad (7,7)$$

После подстановки  $V$  из (7,4) получаем

$$\begin{aligned} f(t) &= i\Omega_{ug} t - i \int_0^1 d\alpha \int_0^t ds \left\{ \sum_{\kappa} [V_{\kappa} \varphi_{1\kappa}(s) + V_{\kappa}^* \varphi_{2\kappa}(s)] + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\kappa, \lambda} \left[ A_{\kappa\lambda} D_{1\kappa\lambda}(s, s) + \frac{1}{2} B_{\kappa\lambda} D_{2\kappa\lambda}(s, s) + \frac{1}{2} B_{\kappa\lambda}^* D_{3\kappa\lambda}(s, s) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (7,8)$$

где введены функции Грина

$$\varphi_{1\kappa}(s) = \frac{1}{J_{\alpha}(t)} \langle T [Q_{\kappa}(s) U_{\alpha}(t)] \rangle, \quad (7,9)$$

$$D_{1\kappa\lambda}(s, s') = \frac{1}{J_{\alpha}(t)} \langle T [Q_{\kappa}^+(s) Q_{\lambda}(s') U_{\alpha}(t)] \rangle. \quad (7,10)$$

Функция  $\varphi_2$  получается из  $\varphi_1$  заменой  $Q_{\kappa} \rightarrow Q_{\kappa}^+$ , функции  $D_2$  и  $D_3$  — заменой  $Q_{\kappa}^+ Q_{\lambda}$  на  $Q_{\kappa} Q_{\lambda}$  и  $Q_{\kappa}^+ Q_{\lambda}^+$  соответственно. Функции  $\varphi$  и  $D$  зависят от  $t$  и  $\alpha$  как от параметров. Зависимости операторов порождения и исчезновения от временного параметра  $s(s')$  даются формулой (5,16).

Заметим, что при  $t=0$

$$\begin{aligned} D_{1\kappa\lambda}|_{t=0} &\equiv D_{\kappa\lambda}^0(s, s') = \langle T [Q_{\kappa}^+(s) Q_{\lambda}(s')] \rangle = \\ &= \delta_{\kappa\lambda} e^{i\omega_{\kappa}^{(u)}(s'-s)} [\bar{n}_{\kappa} \theta(s-s') + (\bar{n}_{\kappa} + 1) \theta(s'-s)], \end{aligned} \quad (7,11)$$

где  $\theta$  — ступенчатая функция:

$$\theta(s) = \begin{cases} 1 & \text{при } s > 0, \\ 0 & \text{» } s < 0. \end{cases}$$

Выражение (7,11) представляет собой функцию Грина свободного фононного поля.

Уравнения для функций  $\varphi$  и  $D$  можно вывести следующим образом. После разложения  $U_\alpha(t)$  в степенной ряд получаем

$$\varphi_{1\kappa}(s) = \frac{1}{J_\alpha(t)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\alpha)^n}{n!} \int_0^t \dots \int_0^t ds_1 \dots ds_n \langle T [Q_\kappa(s) V(s_1) \dots V(s_n)] \rangle. \quad (7,12)$$

Согласно так называемой обобщенной теореме Вика<sup>55</sup>, среднее от  $T$ -произведения в (7,12) равно сумме  $n$  слагаемых вида

$$\langle T [\overline{Q_\kappa(s)} V(s_1) V(s_2) \dots V(s_n)] \rangle, \quad (7,13)$$

отличающихся друг от друга перестановками индексов  $s_1, \dots, s_n$ . В статистическом варианте теоремы Вика<sup>53</sup> символ  $\overline{\phantom{x}}$  хронологического спаривания означает

$$\overline{Q_\kappa(s) A(s')} \equiv \langle T [Q_\kappa(s) A(s')] \rangle, \quad (7,14)$$

если  $A$  — оператор, линейно зависящий от операторов порождения и уничтожения. Спаривание с нелинейным оператором (например,  $V(s_1)$  в (7,13)) означает, по определению, сумму спариваний со всеми линейными операторами, входящими в  $V(s_1)$ . Пользуясь правом переименования переменных интегрирования  $s_1, \dots, s_n$  в (7,12), легко показать, что сумма выражений (7,13) может быть заменена умножением выражения (7,12) на  $n$  и, стало быть,

$$\varphi_{1\kappa}(s) = \frac{i\alpha}{J_\alpha(t)} \int_0^t ds' \langle T [\overline{Q_\kappa(s)} V(s') U_\alpha(t)] \rangle, \quad (7,15)$$

где, согласно данному выше определению,

$$\overline{Q_\kappa(s) V(s')} = D_{\kappa\kappa}^0(s, s') \{ V_\kappa^* + \sum_\lambda [A_{\kappa\lambda} Q_\lambda(s') + \bar{B}_{\kappa\lambda}^* Q_\lambda^+(s')] \}. \quad (7,16)$$

При выводе формулы (7,16) использованы уравнение (7,11) и очевидные соотношения

$$\overline{Q_\kappa(s) Q_\lambda(s')} = \overline{Q_\kappa^+(s) Q_\lambda^+(s')} = 0. \quad (7,17)$$

В (7,16)

$$\bar{B}_{\kappa\lambda}^* = \frac{1}{2} (B_{\kappa\lambda}^* + B_{\lambda\kappa}^*). \quad (7,18)$$

После подстановки (7,16) в (7,15) получаем

$$\varphi_{1\kappa}(s) = i\alpha \int_0^t ds' D_{\kappa\kappa}^0(s, s') \left\{ V_\kappa^* + \sum_\lambda [A_{\kappa\lambda} \varphi_{1\lambda}(s') + \bar{B}_{\kappa\lambda}^* \varphi_{2\lambda}(s')] \right\}. \quad (7,19)$$

Такое же уравнение для  $\varphi_2$  легко написать, заменив в (7,19)  $\varphi_1$  на  $\varphi_2$  и  $V_\kappa^*, \bar{B}_{\kappa\lambda}^*$  на  $V_\kappa, \bar{B}_{\kappa\lambda}$ . Если положить  $A_{\kappa\lambda} = B_{\kappa\lambda} = B_{\kappa\lambda}^* = 0$ , то уравнения (7,19) решаются элементарно. Нетрудно заметить, что в этом случае (т. е. в пренебрежении частотным эффектом) мы возвращаемся к неоднократно упоминавшейся производящей функции Пекара—Кривоглаза.

Переходя к выводу уравнений для двухвременных функций Грина, воспользуемся снова обобщенной теоремой Вика:

$$D_{1\kappa\lambda}(s, s') = \frac{1}{J_{\alpha}(t)} \{ \langle T [\overline{Q_{\kappa}^{+}}(s) Q_{\lambda}(s') U_{\alpha}(t)] \rangle + \langle T [\overline{Q_{\kappa}^{+}}(s) Q_{\lambda}(s') U_{\alpha}(t)] \rangle \}. \quad (7,20)$$

Первое из входящих сюда спариваний дает свободную функцию Грина, для второго — в полной аналогии с выводом формулы (7,15) — получаем

$$\overline{Q_{\kappa}^{+}}(s) U_{\alpha}(t) = i\alpha \int_0^t ds'' \langle T [\overline{Q_{\kappa}^{+}}(s) V(s'') U_{\alpha}(t)] \rangle. \quad (7,21)$$

После подстановки  $V$  из (7,4) и вычисления спаривания по типу (7,16) находим

$$D_{1\kappa\lambda}(s, s') = D_{\kappa\lambda}^0(s, s') + i\alpha \int_0^t ds'' D_{\kappa\kappa}^0(s, s'') \left\{ V_{\kappa} \varphi_{1\lambda}(s') + \sum_{\mu} [A_{\mu\kappa} D_{1\mu\lambda}(s'', s') + \bar{B}_{\mu\kappa} D_{2\mu\lambda}(s'', s')] \right\}. \quad (7,21a)$$

Аналогичным образом

$$D_{2\kappa\lambda}(s, s') = i\alpha \int_0^t ds'' D_{\kappa\kappa}^0(s, s'') \left\{ V_{\kappa}^* \varphi_{1\lambda}(s') + \sum_{\mu} [A_{\mu\kappa} D_{2\lambda\mu}(s', s'') + \bar{B}_{\mu\kappa}^* D_{1\mu\lambda}(s'', s')] \right\}. \quad (7,21b)$$

Уравнение для  $D_3$  получается из (7,21б) заменой  $D_2$ ,  $\varphi_1$ ,  $\bar{V}_{\kappa}^*$ ,  $\bar{B}_{\mu\kappa}^*$  на  $D_3$ ,  $\varphi_2$ ,  $V_{\kappa}$ ,  $\bar{B}_{\mu\kappa}$  соответственно.

Как известно, уравнения для функций Грина обычно образуют бесконечную цепочку, в которую входят функции с возрастающим числом аргументов<sup>52</sup>. Уравнения (7,21) обладают тем важным преимуществом, что они (в совокупности с уравнениями (7,19)) образуют замкнутую систему. Указанная система может быть решена методом итераций. Напомним (см. раздел 6), что средняя частота, средняя дисперсия и т. д. спектра излучения (поглощения) определяются соответствующими производными  $f(t)$  при  $t=0$ . Поэтому при вычислении указанных величин (нормированных моментов) можно считать переменную  $t$  малым параметром итерации. Этим методом в<sup>54</sup> получены формулы

$$\bar{\Omega} = \Omega_m + \sum_{\kappa} A_{\kappa\kappa} \left( \bar{n}_{\kappa} + \frac{1}{2} \right), \quad (7,22)$$

$$\overline{(\Omega - \bar{\Omega})^2} = \sum_{\kappa} |V_{\kappa}|^2 (2\bar{n}_{\kappa} + 1) + \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \lambda} [|A_{\kappa\lambda}|^2 (\bar{n}_{\kappa} + \bar{n}_{\lambda} + 2\bar{n}_{\kappa}\bar{n}_{\lambda}) + |\bar{B}_{\kappa\lambda}|^2 (1 + \bar{n}_{\kappa} + \bar{n}_{\lambda} + 2\bar{n}_{\kappa}\bar{n}_{\lambda})], \quad (7,23)$$

которые эквивалентны формулам (6,23) — (6,24), полученным в работе<sup>49</sup>.

В работах<sup>56</sup> рассмотрен вариант метода<sup>54</sup>, в котором путем переопределения комплексных нормальных координат удается свести обе функции  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  к одной функции  $\varphi$  и три функции  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  — к одной функции  $D$ . Соответственно уменьшается и число параметров формулы (7,23) (исчезает параметр  $\bar{B}_{\kappa\lambda}$ ). В докладе авторов работ<sup>54, 56</sup> на V совещании по теории полупроводников (Баку, 1962 г.) были приведены резуль-



таты приближенной оценки поправочных членов в (7,22), (7,23), обусловленных частотным эффектом, для  $F$ -центра KBr. Как и следовало ожидать, поправки оказались малыми. В частности, разность полуширин  $F$ -полос поглощения и люминесценции при  $T = 77^\circ \text{K}$  получилась  $\sim 0,002 \text{ эв}$ , что составляет  $\sim 1\%$  полуширины и на порядок меньше наблюдаемого эффекта <sup>23</sup>. При комнатной температуре частотная поправка к полуширине составляет примерно 3%.

В работе <sup>54</sup>, наряду с кондоновским приближением, рассмотрен также более общий случай, когда

$$M_{gu} = \sum_k (M_k Q_k + M_k^* Q_k^+). \quad (7,24)$$

Оказывается, что и в этом случае вероятность перехода (в частности, безызлучательного перехода с оператором возмущения (5,56)) выражается через гриновские функции (7,9) и (7,11).

## 8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За последние 13—14 лет теория многофононных переходов в локальных центрах интенсивно развивалась. Отправляясь от адиабатической модели локального центра, теория уже на первом этапе этого развития позволила установить фундаментальные физические свойства полос примесного поглощения и люминесценции, связанные с электрон-фононным взаимодействием: смещение максимумов полос по отношению к частоте «чисто электронного» перехода; наличие широких спектральных полос и зависимость полуширины этих полос от константы тепловыделения и температуры; закон зеркальной симметрии полос поглощения и излучения. На современном этапе созданы общие методы, позволяющие учесть тонкие поправки, связанные с частотным эффектом, неточностью кондоновского приближения и т. п. В этих условиях на первый план выдвигается задача сравнения теории с опытом, которая может быть решена лишь совместными усилиями теоретиков и экспериментаторов. Ни в коей мере не претендуя на составление программы этих совместных исследований, мы хотели бы упомянуть некоторые, на наш взгляд, интересные проблемы.

1) Теоретическое и экспериментальное изучение фононного спектра примесных кристаллов, включая локальные колебания. Ошибка в оценке параметров многофононных переходов, возникающая за счет пренебрежения дисперсией, едва ли меньше, чем погрешности, связанные с вышеупомянутыми тонкими эффектами. В определении закона дисперсии нормальных частот решающую роль должны, видимо, сыграть экспериментальные методы (в частности, рассеяние нейтронов, эффект Мёссбауэра и т. д.), поскольку даже для идеальных (беспримесных) кристаллов теоретический расчет собственных колебаний связан с серьезнейшими математическими трудностями <sup>57</sup>.

2) Дальнейшее изучение случаев, когда нарушается закон зеркальной симметрии. Авторы подавляющего большинства теоретических и экспериментальных работ по спектрам примесной люминесценции единодушно относят эти нарушения за счет частотного эффекта. Однако на примере  $F$ -центров видно, что вклад кристаллических колебаний в частотный эффект мал и, по-видимому, лежит в пределах погрешности эксперимента \*). Судя по работам <sup>38</sup>, локальные колебания дают больший вклад в частотный эффект, однако далеко не очевидно, что даже в случае локальных состояний «малого радиуса» можно пренебречь при вычислении параметров

\*) Не говоря уже о погрешностях теоретической модели.

взаимодействием электрона с кристаллическими колебаниями. Необходимо создать такие модели локальных центров, которые учитывали бы все существенные взаимодействия с фононами.

Наряду с этим необходимо исследовать другие возможные причины отступления от закона зеркальности: передачу возбуждения и близко расположенным электронным уровням, неполную релаксацию фононного распределения и т. д.

3) Выяснение роли ангармонизмов колебательной подсистемы. Речь идет не только о получении некоторых новых малых поправок к моментам спектра, но и о совершенно неизученной проблеме времени релаксации в фононной подсистеме.

4) Особого внимания требует теория безызлучательных переходов, от уровня которой зависит достоверность теоретических расчетов квантовых выходов люминесценции и фотоэффекта, сечений захвата и рекомбинации и других важных параметров. Чрезвычайно велика роль безызлучательных переходов в теории лазеров. Необходимо, наряду с неадиабатичностью электронного движения, изучить и другие взаимодействия, вызывающие тепловые переходы. Возможно, что будет найден новый подход к проблеме безызлучательного перехода на основе современной теории флуктуаций (термодинамика необратимых процессов).

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Пек а р, Исследования по электронной теории кристаллов, М., Гостехиздат, 1951.
2. М. Борн и Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, М., ИЛ, 1958.
3. И. М. Ляфшиц, ЖЭТФ 17, 1017 (1947).
4. С. И. Пек а р, ЖЭТФ 22, 641 (1952).
5. Я. И. Френкель, Phys. Rev. 37, 17 (1931), то же перевод: Собр. избр. трудов, т. II, М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 126.
6. Р. Кубо, Phys. Rev. 86, 929 (1952) (см. перевод в сб. «Проблемы физики полупроводников», М., ИЛ, 1957).
7. Н. Н. Боголюбов, Укр. матем. ж. 2 (2), 3 (1950).
8. С. В. Тябликов, Укр. матем. ж. 5 (2), 152 (1953); С. В. Тябликов и В. А. Москаленко, Уч. зап. Кишиневского ун-та 55, 113 (1960).
9. М. Вогн, Р. Орренгеймер, Ann. d. Phys. 84, 457 (1927).
10. W. E. Lamb, Phys. Rev. 55, 190 (1939).
11. R. L. Mössbauer, Zs. Phys. 151, 124 (1958).
12. Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики, 3-е изд., М., Изд-во «Высшая школа», 1961.
13. С. И. Пек а р, ЖЭТФ 20, 510 (1950).
14. Huang Kun, A. R h y s, Proc. Roy. Soc. A204, 406 (1950) (см. перевод в сб. «Проблемы физики полупроводников», М., ИЛ, 1957).
15. Ю. Е. Перлин, Физ. тв. тела 2, 1915 (1960).
16. Э. И. Адирович, Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов, М., Гостехиздат, 1951.
17. Ю. Е. Перлин и М. М. Шаранд, Уч. зап. Кишиневского ун-та 41, 19 (1956).
18. В. А. Коварский, Уч. зап. Кишиневского ун-та 17, 185 (1955); Ю. Е. Перлин, Уч. зап. Кишиневского ун-та 55, 107 (1960).
19. С. И. Пек а р и М. А. Кривоглаз, Тр. Ин-та физ. АН УССР 4, 37 (1953).
20. Э. Шрёдингер, Статистическая термодинамика, М., ИЛ, 1948.
21. I. I. Markham, Rev. Mod. Phys. 31, 956 (1959).
22. С. И. Пек а р, УФН 50, 197 (1953).
23. T. P. Botden, C. Z. Van Doorn, Y. Haven, Philips Res. Repts. 9, 469 (1954).
24. М. А. Кривоглаз, ЖЭТФ 25, 191 (1953).
25. Ю. Е. Перлин, Опт. и спектр. 3, 328 (1957).
26. В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, 2-е изд., М., ИЛ, 1956.
27. А. С. Давыдов, ЖЭТФ 24, 197 (1953).
28. А. Ахизер и И. Померанчук, Некоторые вопросы теории ядра, М., Гостехиздат, 1948.

29. А. Ф. Лубченко, Укр. физ. ж. **1**, 265 (1956); Опт. и спектр. **2**, 439 (1957).
  30. А. С. Давыдов, ЖЭТФ **24**, 396 (1953).
  31. R. Feynman, Phys. Rev. **84**, 108 (1951) (см. перевод в сб. «Проблемы соврем. физики», № 3, 37 (1955)).
  32. M. Lax, J. Chem. Phys. **20**, 1752 (1952) (см. перевод в сб. «Проблемы физики полупроводников», М., ИЛ, 1957).
  33. G. Riskaуzen, Proc. Roy. Soc. **A241**, 480 (1957) (см. перевод в сб. «Рекомбинация носителей тока в полупроводниках», М., ИЛ, 1959).
  34. К. К. Ребане, Опт. и спектр. **9**, 557 (1960).
  35. F. E. Williams, J. Chem. Phys. **19**, 641 (1951); C. Klic k, Phys. Rev. **85**, 154 (1952).
  36. Д. Кюри, Люминесценция кристаллов, М., ИЛ, 1961.
  37. Ч. Б. Лущик, Н. Е. Лущик, К. К. Шварц, Тр. ИФА АН Эст. ССР **8**, 3 (1958).
  38. Н. Н. Кристофель, Тр. ИФА АН Эст. ССР **7**, 85 (1958); **10**, 3 (1959).
  39. H. I. G. Meуег, Physica **21**, 253 (1955); Halbleiterprobleme **3**, 230, (1956).
  40. G. Helms, Ann. d. Phys. **19**, 41 (1957).
  41. В. А. Москаленко, ЖЭТФ **34**, 346 (1958).
  42. В. А. Коварский, Физ. тв. тела **4**, 1637 (1962).
  43. М. А. Кривоглаз и С. Н. Пекар, Изв. АН СССР, сер. физ. **21**, 3 (1957); **21**, 16 (1957).
  44. И. М. Дыкман, ЖТФ **27**, 1731 (1957).
  45. R. C. O'Rourke, Phys. Rev. **91**, 265 (1953).
  46. H. D. Vasilieff, Phys. Rev. **96**, 603 (1954).
  47. Ю. Е. Перлин и А. Е. Марничук, Уч. зап. Кишиневского ун-та **39**, 17 (1959).
  48. Ю. Е. Перлин, Физ. тв. тела **2**, 242 (1960).
  49. R. Kubo, I. Tuоозаwа, Progr. Theor. Phys. **13**, 160 (1955) (см. перевод в сб. «Проблемы физики полупроводников», М., ИЛ, 1957).
  50. А. М. Ратнер и Г. Е. Зильберман, Физ. тв. тела **1**, 1697 (1959).
  51. А. М. Ратнер и Г. Е. Зильберман, Физ. тв. тела **3**, 687 (1961); А. М. Ратнер, Физ. тв. тела **3**, 704 (1961).
  52. В. Л. Бонч-Бруевич и С. В. Тябликов, Метод функций Грина в статистической механике, М., Физматгиз, 1961.
  53. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, Методы квантовой теории поля в статистической физике, М., Физматгиз, 1962.
  54. С. В. Тябликов и В. А. Москаленко, Уч. зап. Кишиневского ун-та **55**, 143 (1960); Тр. Матем. ин-та им. Стеклова **64**, 267 (1961); ДАН СССР **130**, 851 (1961).
  55. Н. Н. Боголюбов и Д. В. Ширков, Введение в теорию квантовых полей, М., Гостехиздат, 1957.
  56. М. Е. Палистрант, Изв. АН МССР **10** (88), 48 (1961); **5**, 71 (1962).
  57. К. Б. Толпыго, УФН **74**, 269 (1961).
  58. Б. З. Малкин, Физ. тв. тела **4**, 2214 (1962).
-

