

Vladimir Hižnjakovi loengud eksperimentaatoreile

1960-ndatel

Sissejuhatus

Uurimisobjekt: molekulid/lisandid kristallis; neeldumine ja kiirgumine/luminesents

Vastavad/kirjeldavad mudelid lähtuvad alljärgnevatest printsiipidest, toodud põhjendatuse langes järjekorras.

1. Neeldumist ja kiirgumist kirjeldatakse häiritusteooria esimeses lähenduses, kasutades Born-Oppenheimeri lainefunktsioone (adiabaatiline lähendus).
2. Lisaks punktile 1 ei arvestata elektrilise dipoolmomendi sõltuvust tuumade asukohast (Condoni lähendus).
3. Eeldatakse, et tuumad on liikumatud elektronsiirde vältel (*poolklassikaline* Franck-Condoni printsiip). Lähtekonfiguratsiooni tõenäosus leitakse kvantstatistika abil.

Tähistame x -ga tuumade koordinaadikogu, elektrilise dipoolsiirde elektroni lähteolekust $\Phi_1(r, x)$ lõppolekusse $\Phi_2(r, x)$ matrikselemendiga $M_{12}(x)$, elektroneisundi 1 juurde kuuluva tuumade võnkeoleku $X_{1i}(x)$ ja ergastatud elektroneisundi 2 võnkeoleku $X_{2m}(x)$. Neeldumisspekter on määratud integraaliga:

$$I_{abs}(\omega) = Av_i \sum_m \left| \int X_{2m}^*(x) M_{12}(x) X_{1i}(x) dx \right|^2 \delta(E_{2m} - E_{1i} - \hbar\omega) \quad (1)$$

Av_i tähistab keskmistamist üle lähteoleku võnkeseisundite, kasutades Boltzmanni kaalukordajat $\exp(-E_{1i}/kT)$. Kiirguse/luminesentsi ülemineku valemi saame, kui vahetame summeerimise ja keskmistamise olekud.

Kasutades δ -funktsiooni integraalset esitust

$$\delta(E_{2m} - E_{1i} - \hbar\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[i(E_{2m} - E_{1i} - \hbar\omega)t]$$

saame neeldumisspektri esitada kujul

$$I_{abs}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega t) F_{abs}(t) \quad (2)$$

kus

$$\begin{aligned}
F_{abs}(t) &= Av_i \sum_m e^{it(E_{2m}-E_{1i})/\hbar} \langle 1i | M_{12}^+ | 2m \rangle \langle 2m | M_{12} | 1i \rangle = \\
&= Av_i \sum_m \langle 1i | M_{12}^+ | 2m \rangle \langle 2m | e^{itH_2/\hbar} M_{12} e^{-itH_1/\hbar} | 1i \rangle = \\
&= Av_i \langle 1i | M_{12}^+ e^{itH_2/\hbar} M_{12} e^{-itH_1/\hbar} | 1i \rangle
\end{aligned}$$

on neeldumisspektri Fourier pööre/teisend, mis pärast Boltzmanni keskmistamist spuridega

$$F_{abs}(t) = \frac{Sp(M_{12}^+ e^{itH_2/\hbar} M_{12} e^{-itH_1/\hbar} e^{-H_1/kT})}{Sp(e^{-H_1/kT})}$$

on esitatav kompaktsel kujul

$$F_{abs}(t) = \langle M * e^{iH_2 t} M e^{-iH_1 t} \rangle_1 \quad (3)$$

Kiirgusspektri Fourier pöörde saame, vahetades $H_2 \leftrightarrow H_1$ ja tehes kaaskompleksse esituse [Lax]:

$$F_{lum}(t) = \langle M * e^{iH_1 t} M e^{-iH_2 t} \rangle_2 \quad (4)$$

Spektrite integraalne intensiivsus

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega dt e^{-i\omega t} F(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \delta(t) F(t) = I(0) = \langle M * M \rangle$$

on Condoni lähenduses $I(0) = \langle M * M \rangle = 1$.

Spektrite kuju Condoni lähenduses

Mudel: Elektronüleminekul muutuvad ainult tuumade tasakaaluasendid, elastsuskonstandid ei muutu, st tuumade võnkumissagedused ei muutu ja võngete segunemist ei toimu.

Kui tuumade võnkumine on harmooniline, on lähteoleku hamiltoniaan:

$$H_1 = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{M_{\alpha}} \frac{\partial^2}{\partial u_{\alpha}^2} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha'} \Phi_{\alpha\alpha'} u_{\alpha} u_{\alpha'}$$

kus $u_{\alpha} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\alpha}}} (a_{\alpha}^+ + a_{\alpha})$ tähistab tuuma nihet, $\Phi_{\alpha\alpha'}$ dünaamilist maatriksit. Indeks α arvestab tuumade arvu ja Cartesiuse komponente: $\alpha = 1 \dots 3N$.

Kui arvestada võnkumiste anharmoonilisust, tuleb hamiltoniaanile lisada kõrgema astme (kolmas jne) liikmed:

$$+\frac{1}{3} \sum_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3} V_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3} u_{\alpha_1} u_{\alpha_2} u_{\alpha_3} + \dots$$

Ergastatud seisundi hamiltoniaani H_2 saame, asendades $u_\alpha \rightarrow u_\alpha + u_{\alpha 0}$. Ergastatud seisundi hamiltoniaan avaldub algseisundi hamiltoniaani kaudu, millele mõjub nihkeoperaator

$$S = e^{\sum_\alpha u_{\alpha 0} \frac{\partial}{\partial \alpha}} :$$

$$H_2 = SH_1 S^\dagger + \hbar \omega_0 \quad (5)$$

$\hbar \omega_0$ arvestab puht-elektronsiiret (foononvaba üleminekut).

Selgituseks. Kasutades reaksarendust

$$f(x+a) = f(x) + \frac{\partial}{\partial x} f(x)a + \dots + \frac{1}{n!} \frac{\partial^n}{\partial x^n} f(x)a^n = e^{a \frac{\partial}{\partial x}} f(x)$$

toome sisse nihkeoperaatori eksponendi kujul:

$$f(x+a)\varphi(x) = e^{a \frac{\partial}{\partial x}} f(x) e^{-a \frac{\partial}{\partial x}} \varphi(x)$$

siinjuures $e^{-a \frac{\partial}{\partial x}}$ annuleerib nihkeoperaatori mõju funktsioonile $\varphi(x)$. Niisiis, et mitte nihutada funktsiooni hamiltoniaani taga, esitame

$$H_2 = e^{\sum_\alpha u_\alpha \frac{\partial}{\partial x}} H_1 e^{-\sum_\alpha u_\alpha \frac{\partial}{\partial x}} + \hbar \omega_0$$

$\hbar \omega_0$ arvestab puht-elektronsiiret (foononvaba üleminekut). Tähistame nihkeoperaatori e^∇ :

$$H_2 = e^\nabla (H_1 + \hbar \omega_0) e^{-\nabla}$$

Seega

$$e^{\frac{i}{\hbar} H_2 t} = e^\nabla e^{\frac{i}{\hbar} (H_1 + \hbar \omega_0) t} e^{-\nabla} = e^{i \omega_0 t} e^\nabla e^{\frac{i}{\hbar} H_1 t} e^{-\nabla}$$

 Vaatame ühele normeeritud ($|M|^2 = 1$) spektri Fourier pööret:

$$F_{abs}(t) = |M|^2 \left\langle e^{\frac{i}{\hbar} t H_2} e^{-\frac{i}{\hbar} t H_1} \right\rangle_1 = e^{i \omega_0 t} \left\langle e^\nabla e^{\frac{i}{\hbar} t H_1} e^{-\nabla} e^{-\frac{i}{\hbar} t H_1} \right\rangle_1 = \left\langle e^\nabla e^{-\nabla(t)} \right\rangle e^{i \omega_0 t}$$

mis viib korrelaatori $\langle A(0)B(t) \rangle$ arvutamisele (siinjuures $\nabla(t) = \sum_{\alpha} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\alpha}}{2}} (ae^{-i\omega_{\alpha}t} - a^+ e^{i\omega_{\alpha}t})$ on lineaarne operaator). Üldjuhul kasutatakse selleks Greeni funktsioonide meetodit. Meie juhul – võnkeliikumine harmoonilises lähenduses – taandub ülesanne spuri arvutamisele.

Läheme siinjuures üle sekundaarse kvantiseerimise esitusele.

I etapp: Toome sisse normaalkoordinaadid ja diagonaliseerime hamiltoniaani kuju.

Alustame hamiltoniaanis (1) üleminekuga taandatud nihetele $\bar{u}_{\alpha} = \sqrt{M_{\alpha}} u_{\alpha}$:

$$H_1 = -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial \bar{u}_{\alpha}^2} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha'} D_{\alpha\alpha'} \bar{u}_{\alpha} \bar{u}_{\alpha'}$$

$D_{\alpha\alpha'}$ on dünaamiline maatriks. Toome sisse normaalkoordinaadid:

$$x_j = \sum_{\alpha} e(\alpha/j) \bar{u}_{\alpha}$$

$$\bar{u}_{\alpha} = \sum_j e(\alpha/j) x_j$$

$e(\alpha/j)$ on teisendusmaatriks. Kui fikseerida α , siis $e(j)$ on dünaamilise maatriksi omavektor.

Hamiltoniaan normaalkoordinaatide esituses:

$$H_1 = \frac{\hbar^2}{2} \sum_j \left(-\frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\omega_j^2}{2} x_j^2 \right)$$

Siinjuures on arvestatud:

$$\sum_{\alpha} e(\alpha/j) D_{\alpha\alpha'} = \omega_j^2 e(\alpha'/j)$$

$$\sum_{\alpha} e(\alpha/j) e(\alpha/j') = \delta_{jj'}$$

$$\sum_j e(\alpha/j) e(\beta/j) = \delta_{\alpha\beta}$$

Läheme üle dimensioonita normaalkoordinaatidele $\xi_j = \sqrt{\frac{\omega_j}{\hbar}} x_j$ ja esitame hamiltoniaani dimensioonita normaalkoordinaatides:

$$H_1 = \frac{1}{2} \sum_j \hbar \omega_j \left(-\frac{\partial^2}{\partial \xi_j^2} + \xi_j^2 \right)$$

Näeme, et *harmooniline ostsillaator on koordinaadi ja impulsi suhtes sümmeetriline.*

Toome sisse foononite tekke- ja kaooperaatorid a^+ , a . Määrame koordinaadi ja impulsi nende

kaudu, näit. nii:

$$\begin{cases} \xi_j = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_j + a_j^+) \\ p_j = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_j - a_j^+) \end{cases}$$

Võib määrata ka nii:

$$\begin{cases} \xi_j = \frac{i}{\sqrt{2}}(a_j - a_j^+) \\ p_j = \frac{i}{\sqrt{2}}(a_j + a_j^+) \end{cases}$$

Foononite korral kehtivad bosonite kommutatsiooni reeglid:

$$[a, a^+] = aa^+ - a^+a = 1$$

$a^+a = n$ - foononite arv. Hamiltoniaani kuju

$$H_1 = \frac{1}{2} \sum_j \hbar \omega_j (a_j a_j^+ + a_j^+ a_j) = \sum_j \hbar \omega_j \left(a_j^+ a_j + \frac{1}{2} \right)$$

võimaldab harmoonilise ostsillaatori ülesande täielikult lahendada. Energia omaväärtusi ja omafunktsioone ei ole meil õigupoolest tarvis (on vaja vaid maatrikselementidena), sest töötame maatriksformalismis.

Niisiis, harmoonilise ostsillaatori korral:

$$H|n\rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega_j \left(-\frac{\partial^2}{\partial \xi_j^2} + \xi_j^2 \right) |n\rangle = \hbar \omega_j \left(n + \frac{1}{2} \right) |n\rangle$$

kus n on nivoo number: $a_j^+ a_j |n\rangle = n |n\rangle$, st operaator $a_j^+ a_j$ annab osakeste (foononite) arvu.

Näitame, et $a^+ |n\rangle$ on foononi tekkeoperaator. Selleks

$$a^+ |n\rangle \rightarrow a^+ a a^+ |n\rangle = a^+ |n\rangle + a^+ a^+ a |n\rangle = a^+ (n+1) |n\rangle = (n+1) a^+ |n\rangle$$

Saime $n+1$ foononit, aga seisund jäi samaks: a^+ on osakese tekitamise operaator.

Analoogselt näitame, et a on osakese kaotamise operaator:

$$a|n\rangle \rightarrow a^+aa|n\rangle = (aa^+ - 1)a|n\rangle = a(a^+a - 1)|n\rangle = a(n-1)|n\rangle = (n-1)a|n\rangle$$

II etapp: neeldumisspektri Fourier pöörde arvutamine

Viimane on määratud korrelaatoriga:

$$F(t) = \left\langle e^{\hat{\nabla}} e^{-\hat{\nabla}(t)} \right\rangle_1 \quad (6)$$

kus

$$\nabla(t) = \sum_j \xi_{0j} (a_j(t) - a_j^+(t))$$

Korrelaatori arvutamisel on vaja teada foononite tekke- ja koooperaatorite aegsõltuvust:

$$a_j^+(t) = e^{\frac{i}{\hbar}Ht} a_j^+ e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} = e^{i\omega_j t} a_j^+ \quad (7a)$$

$$a_j(t) = e^{-i\omega_j t} a_j \quad (7b)$$

Valemi (7b) tõestuseks leiame $\frac{d}{dt} a(t)$ (lihtsuse mõttes loobume korraks ostsillaatori indeksist j)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} a(t) &= \frac{i}{\hbar} H a(t) - a(t) \frac{i}{\hbar} H = \frac{i}{\hbar} [H, a(t)] = \frac{i}{\hbar} e^{\frac{i}{\hbar}Ht} [H, a] e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} = \\ &= \frac{i}{\hbar} e^{\frac{i}{\hbar}Ht} [\hbar\omega a^+ a, a] e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} = i\omega e^{\frac{i}{\hbar}Ht} (-a) e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} = -i\omega a(t) \end{aligned}$$

mille lahendiks on $a(t) = a e^{-i\omega t} \rightarrow a_j(t) = a_j e^{-i\omega_j t}$ m.o.t.t.

Niisiis, neeldumisspektri Fourier pööre on määratud

$$F(t) = \left\langle e^{\sum_j \xi_{0j} (a_j - a_j^+)} e^{\sum_j \xi_{0j} (a_j(t) - a_j^+(t))} \right\rangle = \left\langle \prod_j e^{\xi_{0j} (a_j - a_j^+)} e^{\xi_{0j} (a_j e^{-i\omega_j t} - a_j^+ e^{i\omega_j t})} \right\rangle$$

Kuna ostsillaatorid on üksteisest sõltumatud – harmooniline lähendus! – siis võime korrutusmärgi tuua keskmistamismärgi ette:

$$F(t) = \prod_j \left\langle e^{\xi_{0j}(a_j - a_j^\dagger)} e^{\xi_{0j}(a_j e^{-i\omega_j t} - a_j^\dagger e^{i\omega_j t})} \right\rangle$$

Tegurid keskmistamismärgi all ei kommuteeru. Et selles veenduda, vaatame kommutaatorit

$$\left[(\alpha a - \beta a^\dagger), (a - a^\dagger) \right] = -[\beta a^\dagger, a] - [\alpha a, a^\dagger] = \beta - \alpha$$

Tõepoolest ei kommuteeru, kui $\beta \neq \alpha$. Meil on aga kasulik avaldada $F(t)$ ühe eksponendi kujul, et edaspidi kasutada Bloch-DeDominicise teoreemi lineaarsete operaatorite jaoks.

Fourier pöörde teisendamine üheks eksponendiks

Alustame Weyli samasusest:

$$e^{\alpha a + \beta a^\dagger} = e^{-\frac{1}{2}\alpha\beta} e^{\alpha a} e^{\beta a^\dagger} = e^{\frac{1}{2}\alpha\beta} e^{\beta a^\dagger} e^{\alpha a} \quad (8)$$

Kasutame seda

$$\begin{aligned} & \prod_j e^{\xi_{0j}^2} \left\langle e^{\xi_{0j} a_j} e^{-\xi_{0j} a_j^\dagger} e^{\xi_{0j} a_j e^{-i\omega_j t}} e^{-\xi_{0j} a_j^\dagger e^{i\omega_j t}} \right\rangle = \\ & = \prod_j \left\langle e^{\xi_{0j} a_j} e^{-\xi_{0j} a_j^\dagger} e^{-\xi_{0j} a_j^\dagger e^{i\omega_j t}} e^{\xi_{0j} a_j e^{-i\omega_j t}} \right\rangle = \\ & = \prod_j \left\langle e^{\xi_{0j} a_j} e^{-\xi_{0j} (a_j^\dagger e^{i\omega_j t} - a_j^\dagger)} e^{\xi_{0j} a_j e^{-i\omega_j t}} \right\rangle = \\ & = Z_j^{-1} Sp \left(e^{\xi_{0j} (e^{-i\omega_j t} - 1) a_j^\dagger} e^{-\xi_{0j} a_j^\dagger e^{i\omega_j t}} e^{-H/kT} e^{\xi_{0j} a_j} e^{H/kT} e^{-H/kT} \right) \end{aligned}$$

Arvestades $e^{-\hbar/kT} a_j e^{\hbar/kT} = a_j(i\Theta) = a_j e^{i\Theta\omega_j}$, kus $\Theta = \hbar / kT$, saame

$$\begin{aligned} & \prod_j \left\langle e^{\xi_{0j} (e^{i\omega_j t} - 1) a_j^\dagger} e^{-\xi_{0j} (e^{-i\omega_j t} - e^{i\Theta\omega_j}) a_j} \right\rangle = \\ & = \prod_j e^{-\frac{1}{2}\xi_{0j}^2 (e^{i\omega_j t} - 1)(e^{-i\omega_j t} - e^{i\Theta\omega_j})} \left\langle e^{\xi_{0j} [(e^{i\omega_j t} - 1) a_j^\dagger - (e^{-i\omega_j t} - e^{i\Theta\omega_j}) a_j]} \right\rangle \end{aligned}$$

Tähistades $\alpha_j = -\xi_{0j} (e^{-i\omega_j t} - e^{\hbar\omega_j/kT})$, $\beta_j = \xi_{0j} (e^{-i\omega_j t} - 1)$, saame

$$\prod_j e^{-\frac{1}{2}\alpha_j\beta_j} \left\langle e^{\alpha_j a_j + \beta_j a_j^\dagger} \right\rangle$$

$$\text{kus } \langle \dots \rangle = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{s!} \langle (\alpha_j a_j + \beta_j a_j^+)^s \rangle$$

Kui $s = 2m + 1$, siis $\langle \dots \rangle = 0$, seepärast jääb leida/arvutada paarisastmeline korrelaator

$$\sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k)!} \langle (\alpha_j a_j + \beta_j a_j^+)^{2k} \rangle$$

Nüüd saame kasutada **Bloch-DeDominicise teoreemi**, mille järgi lineaarse operaatori L puhul kehtib paardumise reegel

$$\langle L^{2k} \rangle = (2k-1)!! \langle L^2 \rangle^k \quad (9)$$

Täpsemalt, **Bloch-DeDominicise teoreemi järgi võrdub lineaarsete operaatorite korrelaator summaga üle kõikidest kahe-operaatori-korrelaatorite korrutistest**

$$\langle ABCD\dots \rangle = \langle AB \rangle \langle CD \rangle \dots \langle \dots \rangle + \langle AC \rangle \langle BD \rangle \dots \langle \dots \rangle + \dots$$

(Bloch-DeDominicise teoreemi tõestust vt Lisas).

Seega, arvestades et $(2k-1)!! = \frac{(2k)!}{2^k k!}$, saame

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k)!} \langle (\alpha_j a_j + \beta_j a_j^+)^{2k} \rangle &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2k-1)!!}{(2k)!} \langle (\alpha_j a_j + \beta_j a_j^+)^2 \rangle^k = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{2^k k!} \langle (\alpha_j a_j + \beta_j a_j^+)^2 \rangle^k = \\ &= e^{\frac{1}{2} \langle (\alpha_j a_j + \beta_j a_j^+)^2 \rangle} \end{aligned}$$

Neeldumisspektri Fourier pöörde avaldist saab nüüd esitada ühe eksponendi kaudu:

$$F(t) = \prod_j e^{-\frac{1}{2} \alpha_j \beta_j} e^{\frac{1}{2} \langle (\alpha_j a_j + \beta_j a_j^+)^2 \rangle} = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_j \left[\alpha_j \beta_j - \langle (\alpha_j a_j + \beta_j a_j^+)^2 \rangle \right] \right\}$$

Tuleb leida

$$\langle (\alpha_j a_j + \beta_j a_j^+)^2 \rangle = \alpha_j^2 \langle a_j^2 \rangle + \alpha_j \beta_j (\langle a_j a_j^+ \rangle + \langle a_j^+ a_j \rangle) + \beta_j^2 \langle a_j^{+2} \rangle = \alpha_j \beta_j [(\bar{n}_j + 1) + \bar{n}_j] = \alpha_j \beta_j (2\bar{n}_j + 1)$$

$$\text{sest } \langle i | a_i^2 | i \rangle = \langle i | i - 2 \rangle = 0$$

Siinjuures arvestati, et $\langle a_j^+ a_j \rangle = \langle n_j \rangle$:

$$\bar{n}_j \equiv \langle n_j \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega_j/kT} - 1} \quad (10)$$

(Siit on näha: $T = 0$ korral $\bar{n}_j = 0$. Kõrgete temperatuuride piirjuhul, kui $\hbar\omega_j \ll kT$, saame $\bar{n}_j \approx kT / \hbar\omega_j$).

Näitame, et võrdus (10) kehtib:

$$\langle n_j \rangle = Z^{-1} \sum_{\nu_j} \langle \nu_j | n_j | \nu_j \rangle e^{-\hbar\omega_j(\nu_j+1/2)/kT} = Z^{-1} \sum_{\nu_j} \nu_j e^{-\hbar\omega_j(\nu_j+1/2)/kT}$$

kus ν_j tähistab j -nda ostsillaatori võnkenivood, ja kuna

$$Z = \sum_{\nu_j} e^{-\hbar\omega_j(\nu_j+1/2)/kT} = \frac{e^{-\hbar\omega_j/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega_j/kT}}$$

saame diferentseerida $\langle n_j \rangle$ avaldise.

$$\begin{aligned} F(t) &= \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_j [\alpha_j \beta_j - \alpha_j \beta_j (2\bar{n}_j + 1)] \right\} = \exp \left\{ \sum_j \alpha_j \beta_j \bar{n}_j \right\} = \\ &= \exp \left[-\sum_j \xi_{0j}^2 \left(e^{-i\omega_j t} - e^{\hbar\omega_j/kT} \right) \left(e^{i\omega_j t} - 1 \right) \bar{n}_j \right] = \\ &= \exp \left[-\sum_j \xi_{0j}^2 \left(\bar{n}_j - \bar{n}_j e^{-i\omega_j t} - (\bar{n}_j + 1) e^{i\omega_j t} + \bar{n}_j + 1 \right) \right] = \\ &= \exp \left[-\sum_j \xi_{0j}^2 \left(2\bar{n}_j + 1 - \bar{n}_j e^{-i\omega_j t} - (\bar{n}_j + 1) e^{i\omega_j t} \right) \right] \end{aligned}$$

Saime **Laxi valemi**:

$$F(t) = |M|^2 \langle e^{iH_2} e^{-iH_1} \rangle_1 = e^{-\sum_j \xi_{0j}^2 \left(2\bar{n}_j + 1 - \bar{n}_j e^{-i\omega_j t} - (\bar{n}_j + 1) e^{i\omega_j t} \right)} \equiv e^{g(t)} \quad (|M|^2 = 1)$$

$$g(t) = \int_{-\omega_m}^{\omega_m} d\omega e^2(\omega) (n(\omega) + 1) (e^{i\omega t} - 1)$$

Meie tõestuses (kasutasime Bloch-DeDominicise teoreemi): valem kehtib ka lokaalsete võnkumiste korral.

III etapp: Neeldumisspektri arvutus Fourier pöörde kaudu

$$\begin{aligned}
 I_{abs}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i(\omega_0 - \omega)t} e^{g(t)} = \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i(\omega_0 - \omega)t} \exp \left[-\sum_j \xi_{0j}^2 \left(2\bar{n}_j + 1 - \bar{n}_j e^{-i\omega_j t} - (\bar{n}_j + 1) e^{i\omega_j t} \right) \right] = \\
 &= e^{-W} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i(\omega_0 - \omega)t} \prod_j e^{\xi_{0j}^2 [\bar{n}_j e^{-i\omega_j t} + (\bar{n}_j + 1) e^{i\omega_j t}]} = \\
 &= e^{-W} \frac{1}{2\pi} \sum_n \frac{1}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i(\omega_0 - \omega)t} \left[\sum_j \xi_{0j}^2 \left(\bar{n}_j e^{-i\omega_j t} + (\bar{n}_j + 1) e^{i\omega_j t} \right) \right]^n = \\
 &= e^{-W} \left\{ \delta(\omega - \omega_0) + \sum_j \xi_{0j}^2 \left(\bar{n}_j \delta(\omega - \omega_0 + \omega_j) + (\bar{n}_j + 1) \delta(\omega - \omega_0 - \omega_j) \right) \dots \right\}
 \end{aligned}$$

Fourier pöördega saab arvestada korraga foononvaba, ühefoononilist, kahefoononilist jne üleminekute panust.

Esimene liige {...} sulgudes vastab kitsale *puht-elektronsiirdele ehk foononvabale joonele*

tõenäosusega $e^{-W} = e^{-\sum_j \xi_{0j}^2 (2\bar{n}_j + 1)}$. Kõrgel temperatuuril selle joone intensiivsus kahaneb T -ga

eksponentsiaalselt, $T = 0$ korral on $e^{-W} = e^{-\sum_j \xi_{0j}^2}$. Parameeter $\xi_{0j}^2 = \left(x_{0j} \sqrt{\frac{\omega_j}{2\hbar}} \right)^2 = \frac{x_{0j}^2 \omega_j^2}{2\hbar \omega_j}$ (Stokesi

kaod võnkekvandi kohta) kannab nimetust *dimensioonita Stokesi kaod*.

$T = 0$ korral $W = \sum_j \xi_{0j}^2$ kujutab endast *summaarseid Stokesi kadusid*. Suurte Stokesi kadude

korral foononvaba joon praktiliselt puudub. Keskmised Stokesi kaod on ca 5 kvanti.

Vaadeldavuse piir ulatub 1/100 kvandini.

Vaatame järgmisi liikmeid: n -dale liikmele vastab n -dat järku spekter, nimetatud ka partsiaalspektriiks, see on n -foononiline spekter. Veendume selles.

Esimest järku (ühe-foononiline) spekter $n=1$:

$$I_{abs}^{(1)}(\omega) = e^{-W} \sum_j \xi_{0j}^2 \left(\bar{n}_j \delta(\omega - \omega_0 + \omega_j) + (\bar{n}_j + 1) \delta(\omega - \omega_0 - \omega_j) \right) \quad (11)$$

Liikmed $(\bar{n}_j + 1)\delta(\omega - \omega_0 - \omega_j)$ annavad spektri lühilainelise osa - need vastavad üleminekutele foononite tekitamisega; liikmetele $\bar{n}_j\delta(\omega - \omega_0 + \omega_j)$ vastav pikalaineline spektriosa on teisel pool foononvaba joont - T=0 korral see osa spektrist kaob.

Valemist (11) järeldub, mida suuremad on Stokesi kaod, seda intensiivsem on see joon.

Lokaalse võnkumise korral on ξ_{0j}^2 lõplik, kristallilise võnkumise korral $\xi_{0j}^2 \sim 1/N$. Võiks arvata, kui meil on kolossaalselt suur lahutusvõime, saaksime eristada mõõtmisel δ -kujulisi jooni. Seda ei saa. Spekter on põhimõtteliselt pidev (joonte loomulik laius jm).

Toome sisse Stokesi kadude jaotusfunktsiooni:

$$S(\omega) = \sum_j \xi_{0j}^2 \delta(\omega - \omega_j)$$

Avaldame ühefooonilise spektri Stokesi kadude jaotusfunktsiooni kaudu:

$$I_{abs}^{(1)}(\omega) = e^{-W} \left\{ S(\omega - \omega_0) [n(\omega - \omega_0) + 1] + S(\omega_0 - \omega) n(\omega_0 - \omega) \right\}$$

Teist järku (2-foooniline) partsiaalspekter:

$$I_{abs}^{(2)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} e^{-W} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i(\omega_0 - \omega)t} \frac{1}{2!} \exp \left[\sum_j \xi_{0j}^2 (\bar{n}_j e^{-i\omega_j t} + (\bar{n}_j + 1) e^{i\omega_j t}) \right]^2$$

Arvestame

$$\begin{aligned} & \sum_j \left[\xi_{0j}^2 (\bar{n}_j e^{-i\omega_j t} + (\bar{n}_j + 1) e^{i\omega_j t}) \right]^2 = \\ & = \sum_{j,j'} \xi_{0j}^2 \xi_{0j'}^2 \left[(\bar{n}_j + 1)(\bar{n}_{j'} + 1) e^{i(\omega_j + \omega_{j'})t} + \bar{n}_j \bar{n}_{j'} e^{-i(\omega_j + \omega_{j'})t} + 2(\bar{n}_j + 1)\bar{n}_{j'} e^{i(\omega_j - \omega_{j'})t} \right] \end{aligned}$$

Pärast integreerimist

$$\begin{aligned} I_{abs}^{(2)}(\omega) &= \frac{1}{2!} \frac{1}{2\pi} e^{-W} \sum_{j,j'} \xi_{0j}^2 \xi_{0j'}^2 [(\bar{n}_j + 1)(\bar{n}_{j'} + 1) \delta(\omega_0 - \omega + \omega_j + \omega_{j'}) + \\ &+ \bar{n}_j \bar{n}_{j'} \delta(\omega_0 - \omega - \omega_j - \omega_{j'}) + 2(\bar{n}_j + 1)\bar{n}_{j'} \delta(\omega_0 - \omega + \omega_j - \omega_{j'})] \end{aligned}$$

Toome sisse sageduse $\Omega = \omega - \omega_0$, st mõõdame spektrit puht-elektronjoone suhtes:

$$\begin{aligned} I_{abs}^{(2)}(\omega) &= \frac{1}{2!} \frac{1}{2\pi} e^{-W} \sum_{j,j'} \xi_{0j}^2 \xi_{0j'}^2 [(\bar{n}_j + 1)(\bar{n}_{j'} + 1) \delta(\Omega - \omega_j - \omega_{j'}) + \\ &+ \bar{n}_j \bar{n}_{j'} \delta(\Omega + \omega_j + \omega_{j'}) + 2(\bar{n}_j + 1)\bar{n}_{j'} \delta(\Omega - \omega_j + \omega_{j'})] \end{aligned} \quad (12)$$

Võrreldes ühefoononilise spektriga, mis asub vahemikus $(-\omega_L, \omega_L)$ (ω_L tähistab foononspektri piirsagedust), kahefoononiline spekter hõlmab ala $(-2\omega_L, 2\omega_L)$ joonte arvuga N^2 , igäüks intensiivsusega $\sim 1/N^2$. Partiaalspektri intensiivsus on lõplik suurus.

Valemist (12) järeldub, et lokaalse võnkumise ($j = \lambda$) korral annab paarisjärku partiaalspekter panuse foononvabasse joonde: $\delta(\Omega - \omega_\lambda + \omega_\lambda) = \delta(\Omega)$. Kristallivõnkumiste puhul on lugu teine: kuigi $\delta(\Omega - \omega_j + \omega_j) = \delta(\Omega)$, kordaja $\xi_{0j}^4 \sim 1/N^2$ praktiliselt nullib selle panuse.

Kõik paarisjärku partiaalspektrid annavad panuse foononvaba joonde.

Käesolevas mudelis annavad lokaalsed võnkumised diskreetseid jooni (null-laiusega), nii et lisaks puht-elektronjoonele on veel üks kitsas joon; sealjuures pseudolokaalsete võnkumiste kitsad tsoonid annavad lõpliku laiusega jooni. Suurendades lahutusvõimet, saab neid võnketüüpe alati eristada.

Ilma lokaalsete võnkumisteta on puht-elektronjoone tõenäosus e^{-W} , kui esineb lokaalne võnkumine on selle tõenäosus $e^{-W} I$. Kui arvestada lokaalse võnkumise anharmoonilisust, on vastavatel joontel lõplik laius 2Γ . Ja puht-elektronjoone tõenäosus e^{-W} ? Saame nüüd juba praktiliselt lokaalvõnke joone eristada puht-elektronjoonest.

Nõrga elektron-võnke(vibroon)interaktsiooni korral on partiaalspektreid kerge eristada – Stokesi kadude jaotusfunktsioon määrab spektri.

Tugeva vibrooninteraktsiooni korral domineerivad intensiivsusest paljufoononilised üleminekud – võnkestruktuuri uurimine on raskendatud, sest partiaalspektrite tipud/maksimumid kattuvad, spekter on ligilähedane Gaussi kõverale. Selle kinnituseks leiame partiaalspektrite integraalsed intensiivsused.

Foononvaba joone integraalne intensiivsus on e^{-W} .

Ühefoononilise spektri integraalne intensiivsus on

$$\begin{aligned} I_{abs}^{(1)} &= e^{-W} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \sum_j \xi_{0j}^2 \left(\bar{n}_j \delta(\Omega + \omega_j) + (\bar{n}_j + 1) \delta(\Omega - \omega_j) \right) = \\ &= e^{-W} \sum_j \xi_{0j}^2 (2\bar{n}_j + 1) \end{aligned}$$

Kõrgemat järku partiaalspektrite korral kasutame Fourier teisendust:

$$I_{abs}(\Omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\Omega t} F(t)$$

Integreerimine üle Ω annab $\delta(t)$, mille järel integreerimine üle t annab $I_{abs}(0)$. Seega n-järku partiaalspektri integraalne intensiivsus on määratud järgmiselt

$$I_{abs}^{(n)} = e^{-W} \frac{1}{n!} \left[\sum_j \xi_{0j}^2 (2\bar{n}_j + 1) \right]^n = e^{-W} \frac{1}{n!} [S(\omega)(2n(\omega) + 1)]^n \quad (13)$$

st on määratud Stokesi kadude jaotusfunktsiooniga astmes n : $I_{\kappa}^{(n)} \sim \frac{S^n}{n!}$. Kui $S \ll 1$, partsiaalspektri intensiivsus langeb järguga, ja vastupidi – suurte Stokesi kadude puhul hakkab domineerima kõrgemat järku partsiaalspektrite osa. Kuid siinjuures ei tohi unustada faktorit $\frac{1}{n!}$, mis piirab spektri intensiivsuse kasvu partsiaalspektri järgu kasvades.

Reegel: maksimaalne intensiivsus on partsiaalspektril, mille järk on ligikaudu võrdne Stokesi kadudega.

Näiteks, kui $\xi_{0j}^2 = 10$, siis maksimaalne intensiivsus on 10-ndat järku partsiaalspektril.

1) Intensiivsuste jaotus lokaalsete võnkumiste juhul

Lihtsaim mudel: *lisanditsenter on interaktsioonis ainult ühe lokaalse võnkumisega, kristalliliste võnkumistega praktiliselt interaktsiooni ei ole:*

$$F(t) = \exp \left\{ S_{\lambda} \left[\bar{n}_{\lambda} e^{-i\omega_{\lambda} t} + (\bar{n}_{\lambda} + 1) e^{i\omega_{\lambda} t} \right] \right\}$$

Arendame neeldumisspektris

$$I_{abs}^k(\Omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\Omega t} F(t)$$

$F(t)$ eksponentavaldise jällegi ritta ja kasutame Newtoni binoomi valemit:

$$F(t) = \sum_n \frac{1}{n!} S_{\lambda}^n \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (\bar{n}_{\lambda} + 1)^{n-k} e^{i\omega_{\lambda}(n-k)} \bar{n}_{\lambda}^k e^{-i\omega_{\lambda} k}$$

Vaatame kvasijoont nr $k \leq n$, selle kordajad on $(\bar{n}_{\lambda} + 1)^k$, $\underbrace{(\bar{n}_{\lambda} + 1)^{k+1} \bar{n}_{\lambda}^1}_{\text{partiaalspekter } (k+2)}$, $\underbrace{(\bar{n}_{\lambda} + 1)^{k+2} \bar{n}_{\lambda}^2}_{\text{partiaalspekter } (k+4)}$, ...

$$\begin{aligned} &\Rightarrow \frac{S^k}{k!} (\bar{n}_{\lambda} + 1)^k + \frac{S^{k+2} (k+2)}{(k+2)!} (\bar{n}_{\lambda} + 1)^k \bar{n}_{\lambda} + \frac{S^{k+4} (k+4)(k+3)}{2!(k+4)!} (\bar{n}_{\lambda} + 1)^{k+2} \bar{n}_{\lambda}^2 + \dots = \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \frac{S^{k+2l} (\bar{n}_{\lambda} + 1)^{k+l} \bar{n}_{\lambda}^l}{l!(k+l)!} \end{aligned}$$

Vahemärkus: kuidas $(\bar{n}_\lambda + 1)^{k+l} \bar{n}_\lambda^l$ kokku võtta.

$$\left(\frac{\bar{n}_\lambda + 1}{\bar{n}_\lambda}\right)^{k/2} \left(\frac{\bar{n}_\lambda}{\bar{n}_\lambda + 1}\right)^{k/2} \Rightarrow \sum_{l=0}^{\infty} \text{alla}$$

$$\left(\frac{\bar{n}_\lambda + 1}{\bar{n}_\lambda}\right)^{k/2} \sum_{l=0}^{\infty} \dots [(\bar{n}_\lambda + 1)\bar{n}_\lambda]^{k/2+l}$$

Saame Besseli funktsiooni $I_k(x) = \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{x}{2}\right)^{2l+k} \frac{1}{l!(k+l)!}$

$$\left(\frac{\bar{n}_\lambda + 1}{\bar{n}_\lambda}\right)^{k/2} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{S^{2k+l} [(\bar{n}_\lambda + 1)\bar{n}_\lambda]^{k/2+l}}{(k+l)!l!} = \left(\frac{\bar{n}_\lambda + 1}{\bar{n}_\lambda}\right)^{k/2} I_k\left(2S\sqrt{(\bar{n}_\lambda + 1)\bar{n}_\lambda}\right)$$

Seega k-ndat järku joone intensiivsus on määratud Besseli funktsiooniga

$I_k\left(2S\sqrt{(\bar{n}_\lambda + 1)\bar{n}_\lambda}\right)$:

$$I_{abs}^k = e^{-W} \left(\frac{\bar{n}_\lambda + 1}{\bar{n}_\lambda}\right)^{k/2} I_k\left(2S\sqrt{(\bar{n}_\lambda + 1)\bar{n}_\lambda}\right)$$

Neeldumisspektrit kirjeldab valem

$$I_{abs}(\omega) = e^{-W} \sum_k \left(\frac{\bar{n}_\lambda + 1}{\bar{n}_\lambda}\right)^{k/2} I_k\left(2S\sqrt{(\bar{n}_\lambda + 1)\bar{n}_\lambda}\right) \delta(k\hbar\omega_\lambda - \hbar\Omega) \quad (14)$$

Niisugust intensiivsuse jaotust nimetatakse *Pekarianiks/Pekari kõveraks*. Väikese k korral on Gaussiani-kujuline jaotus, samuti suurte Stokesi kadude (S) korral. Täpsemalt, ainult $\sum_k I_{abs}^k$

omab Gaussi kõvera kuju, kordaja ees seda ei muuda, üksnes nihutab jaotuse keskpunkti. *Kõrgel temperatuuril muundub Pekarian Gaussianiks*. Kui absoluutne temperatuur $T=0$ – üleminekul toimuvad üksnes madalaimalt võnkenivoolt – saame neeldumisspektri avaldise:

$$I_{abs}(\omega) = e^{-S} \sum_k (S^k / k!) \delta(k\hbar\omega_\lambda - \hbar\Omega) \quad (15)$$

Lokaalsed võnkumised puuduvad, on pseudolokaalne võnkumine või kitsas võnketsoon.

Siis sagedused on ligikaudu võrdsed, samuti \bar{n}_j , nii et

$$\sum_j \xi_{0j}^2 \left(\bar{n}_j e^{-i\omega_j t} + (\bar{n}_j + 1) e^{i\omega_j t} \right) \rightarrow \left(\bar{n}_{n\lambda} e^{-i\omega_{n\lambda} t} + (\bar{n}_{n\lambda} + 1) e^{i\omega_{n\lambda} t} \right) \sum_j \xi_{0j}^2$$

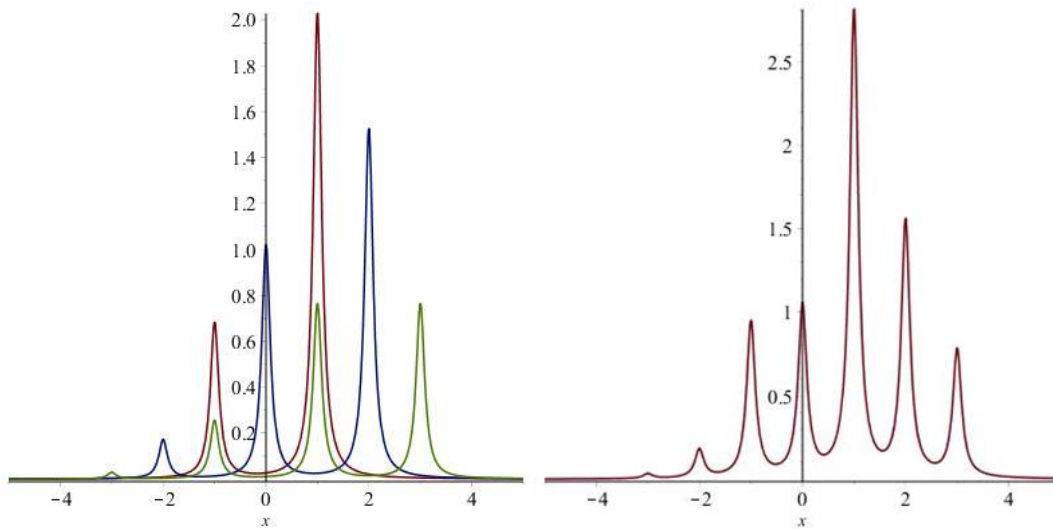
*=S-summaarsed
Stokesi kaod*

Saime sama tulemuse, mis lokaalse võnkumise korral. Seega neeldumisspektri intensiivsuse jaotus on Pekariani kujuline. Erinevus seisneb kvasijoonte laiuses, mis tuleneb tsooni lõplikust laiusest.

Seostades kvasijoonte momente Stokesi kadude funktsiooni momentidega, osutub, et joonte laiused kasvavad koos kvasijoone numbriga, nii et küllalt suure numbriga korral on laius $\sim \sqrt{k}$ ja joon ise Gaussiani kujuga. Gaussiani temperatuurne käitumine on $\sim \sqrt{T}$.

Küllalt kõrgel temperatuuril omandavad kvasijooned Lorentziani kuju, mille laius $\sim k$.

Siinkohal märkus joonte ekvidistantsuse kohta. Harmoonilises lähenduses on lokaalse võnkumise jooned ekvidistantsed. Kuid kui arvestame ka pseudolokaalsete võnkumiste jooni koos asümmeetria ja loomuliku laiussega, siis ekvidistantsus on rikutud.

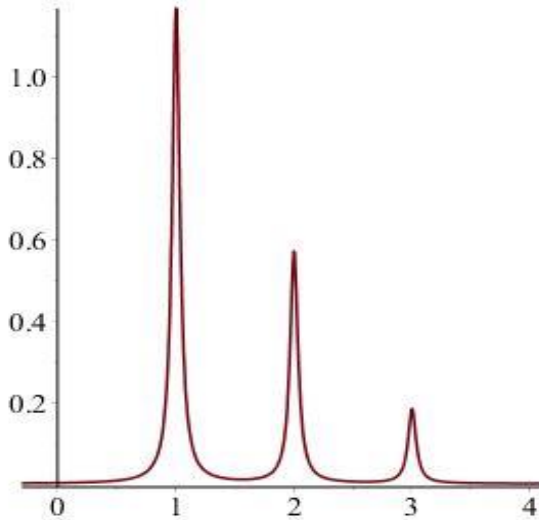


2) Lokaalsed võnkumised koos kristalliliste võnkumistega

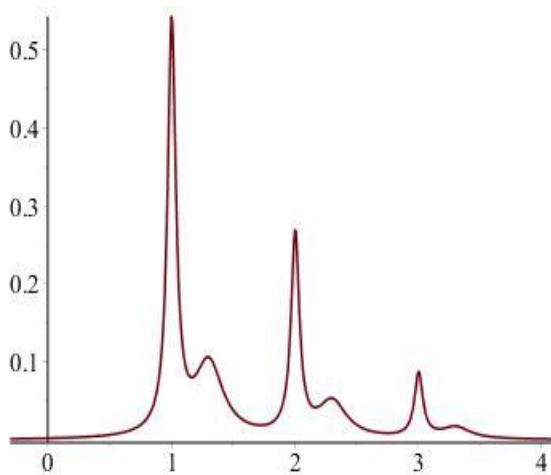
$$F(t) = e^{-W} F_\lambda(t) F_{cr}(t)$$

$$\text{kus } F_\lambda(t) = \exp \left\{ \xi_{0\lambda}^2 \left(\bar{n}_\lambda e^{-i\omega_\lambda t} + (\bar{n}_\lambda + 1) e^{i\omega_\lambda t} \right) \right\}, F_{cr}(t) = \exp \left\{ \sum_{j \neq \lambda} \xi_{0j}^2 \left(\bar{n}_j e^{-i\omega_j t} + (\bar{n}_j + 1) e^{i\omega_j t} \right) \right\}$$

Foononvaba üleminek kristalliliste võnkumiste suhtes annab $F_\lambda(t)$ Fourier teisendusega diskreetse struktuuriga spektri:



Kui võtame arvesse ka $F_{cr}(t)$ reaksarenduse järgmise liikme, tekib iga lokaalse võnkumise juures kristallilise võnkumise poolt esilekutsutud foon:



Kui kristalliliste võnkumiste Stokesi kaod on suured, on fooni laius suur ja erinevate kvasijoonte foonid võivad kattuda. Kui on mitu lokaalset võnkumist, saame kvasijoonte seeriad.

Kui $\xi^2(\omega) = \sum_j \xi_{0j}^2 \delta(\omega - \omega_j)$ omab kitsa maksimumi, siis võime välja eraldada põhilised

ostillaatorite sõltuvused, n_j võime aga vaadata sõltumatuna j -st:

$$F_{cr}(t) = e^{-W} \exp \left\{ (\bar{n} + 1) e^{i\bar{\omega}t} \sum_{j \neq \lambda} \xi_{0j}^2 e^{i(\omega_j - \bar{\omega})t} + \bar{n} e^{-i\bar{\omega}t} \sum_{j \neq \lambda} \xi_{0j}^2 e^{-i(\omega_j - \bar{\omega})t} \right\}$$

Lühidalt luminestsentsist

Ülaltoodud mudeli korral (harmooniline lähend, arvestatakse üksnes tuumade tasakaaluasendite nihkeid elektronsiirdel) on luminestsentsi ja neeldumise spektrid peegelsümmeetrilised:

$$I_{abs}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i(\omega-\omega_0)t} \langle e^{\frac{i}{\hbar}tH_2} e^{-\frac{i}{\hbar}tH_1} \rangle_1 = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i(\omega-\omega_0)t} \langle e^{\nabla} e^{\frac{i}{\hbar}tH_1} e^{-\nabla} e^{-\frac{i}{\hbar}tH_1} \rangle_1 = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i(\omega-\omega_0)t} \langle e^{\nabla} e^{-\nabla(t)} \rangle_1$$

$$I_{lum}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega-\omega_0)t} \langle e^{\frac{i}{\hbar}tH_1} e^{-\frac{i}{\hbar}tH_2} \rangle_2 = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega-\omega_0)t} \langle e^{\frac{i}{\hbar}tH_1} e^{\nabla} e^{-\frac{i}{\hbar}tH_1} e^{-\nabla} \rangle_2 = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega-\omega_0)t} \langle e^{\nabla(t)} e^{-\nabla} \rangle_2$$

Kui asendame viimases $H_1 = e^{-\nabla} H_2 e^{\nabla}$, saame

$$I_{lum}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega-\omega_0)t} \langle e^{-\nabla} e^{\nabla(t)} \rangle_2$$

mis erineb $I_{abs}(\omega)$ -st vaid ∇ märkide poolest: $\xi_{0j} \rightarrow -\xi_{0j}$. Kuna vastus sõltub ξ_{0j}^2 -st, siis $\langle \dots \rangle_2 = \langle \dots \rangle_1$, st spektrid on peegelsümmeetrilised:

$$I_{lum}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega-\omega_0)t} F(t)$$

$$I_{abs}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega_0-\omega)t} F(t)$$

Küsimus lisanditsentri soojusliku tasakaalu rikkumisest neeldumise protsessis.

Näit. F-tsentrite korral on tegemist väga tugeva Stokesi nihkega – 30 võnkekvanti. Siis peaks kaasnema tugevad kiirguseta üleminekud ja peaks tekkima ka tugev fotovool (F-tsentri ergastatud nivoo on juhtivustsooni lähedal)... Need efektid kinnitaksid tugevat soojenemist. Aga eksperimendis ei ole täheldatud ühtki neist.

Nii see peabki olema. Tugevat soojenemist ei teki. Ainult väga erandlikel ergastuse tingimustel võiksid need efektid olla vaadeldavad.

Monokromaatne ergastus

Mõjub lõpmata kaua. Võnkerelaksatsioon toimub samaaegselt ergastusega. Tasakaal ei ole rikutud. Leiab aset statsionaarne seisund kogu kristalli jaoks.

Vaatame lähemalt. Olgu ergastatav tsepter algselt tasakaalulises lähteseisundis. Vaatame kiirgust ülemisest, ergastatud seisundist. Kuivõrd see kiirgus erineb kiirgusest tasakaaluliselt nivooit?

$$\begin{aligned} I_{Abs}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega_0 - \omega)t} \exp \left\{ -W + \sum_j \xi_{0j}^2 \left((\bar{n}_j + 1) e^{i\omega_j t} + \bar{n}_j e^{-i\omega_j t} \right) \right\} \\ I_{Lum}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega - \omega_0)t} \exp \left\{ -W + \sum_j \xi_{0j}^2 \left((\bar{n}_j + 1) e^{i\omega_j t} + \bar{n}_j e^{-i\omega_j t} \right) \right\} \end{aligned} \quad (16)$$

Fikseerime ergastussageduse $\omega = \omega'$. Siis ergastus määrab foononite arvu $\omega' - \omega = \sum_j k_j \omega_j$.

Fikseerides ω' , fikseerime ka k : tekitatud foononite arv on lõplik. Luminesentsi lähteseisundi foononite täitearv on $\bar{n}_j + k$. Võrreldes foononite koguarvuga, mis on lõpmatu suur: $\sim N$, on k_j kaduvväike ($k_j \neq 0$ vaid mõne foononi jaoks). Seega spekter ei muutu, st genereeritud foononid hajuvad üle kristalli, lokaalset soojenemist ei toimu, soojustasakaalu rikkumine on kaduvväike.

Ergastus lõpliku laiusega joone või paketiga

Kõigepealt küsimus elektronsiirde kestusest. Elektronüleminek kestab niikaua, kuni toimub valguslaine mõju tseptrile (monokromaatne valgus toimib lõpmata kaua). Interaktsiooni aeg lisanditsentriga on määratud paketi läbimise ajaga, teisisõnu – lainepaketi pikkusega $l \neq 0$.

Tähistades monokromaatsest kõrvalekallet $\Delta\omega$, on lainepaketi pikkus määratud $l = c / \Delta\omega$, lainepaketi vastasmõju ajaks saame $\tau = l / c = \Delta\omega^{-1}$.

NB! Kui katkestada monokromaatset lainejada, on tegemist juba mitte-monokromaatse juhuga, seega joonel on lõplik spektraalne laius.

Milline on lokaalse soojenemise ulatus? Hinnangu võib anda helikiiruse kaudu:

$L = 2vt = 2v(\Delta\omega)^{-1}$. Ergastades pulsiga $\Delta\omega^{-1} = 10^{-14}$ sek, $L \sim 10^{-8}$ cm, soojuslevikut peaaegu ei toimu, leiab aset tugev lokaalne soojendus (valguslöögi tõttu võib tekkida fotovool jt efekte).

Kuid kõrge temperatuur saab püsida lisanditsentris üksnes $10^{-13} - 10^{-14}$ sek - võnkerelaksatsiooni aja.

Kui $\Delta\omega^{-1} = 10^{-10}$ sek, $L \sim 10^{-6}$ cm, siis leviala ulatub võres 100 ühikrakuni, soojenemine 10^{-2} kraadi.

Võnkumiste anharmoonilisuse arvestamine

Selleks tuleb võnkehamiltoniaani lisada kõrgema astme liikmeid. Piirdume siin kuupliikmega:

$$H_1 = \sum_j \hbar \omega_j \left(a_j^+ a_j + \frac{1}{2} \right) + 1/3! \sum_{ijk} v_{ijk} (a_i + a_i^+) (a_j + a_j^+) (a_k + a_k^+)$$

Siinjuures eeldame, et elektronsiirdega kaasneb vaid tuumade tasakaaluasendite nihe. Seega endiselt kehtib hamiltoniaanide vaheline seos $H_2 = e^{\nabla} H_1 e^{-\nabla}$. Selline mudel on küllalt hea nõrga vibrooninteraktsiooni juhu puhul (nagu näit haruldaste muldmetallide korral, mil anharmoonilisus on suur, aga interaktsioon väike). Kuid isegi tugeva vibrooninteraktsiooni korral on see mudel küllalt hea. Niisiis,

$$F(t) = \left\langle e^{\hat{\nabla}} e^{-\hat{\nabla}(t)} \right\rangle_1$$

Kuid enam ei kehti $a^+(t) = a^+ e^{i\omega t}$! Märkigem etterütates, et võnkumise anharmoonilisuse arvestamine lisab kustumiskonstandi Γ ja võnkesageduse ümbernormeerimise $\omega \rightarrow \bar{\omega}$: $a^+(t) = a^+ e^{i\bar{\omega}t - \Gamma|t|}$. Näitame selle leidmise põhimõttelist skeemi.

Korrelaatori $\left\langle e^{\hat{\nabla}} e^{-\hat{\nabla}(t)} \right\rangle_1$ arvutamisel kasutame Greeni funktsioonide meetoodikat.

Üldine skeem: korrelaatori $\langle A(t)B(0) \rangle$ seos Greeni funktsioonidega

$$G_r(t) = -i\Theta(t) \left[\langle A(t), B(0) \rangle \right]$$

$$G_a(t) = i\Theta(-t) \left[\langle A(t), B(0) \rangle \right]$$

Indeksid r ja a tähistavad *retarteeritud* ja *avansseeritud* funktsioone. Leiame tuletise

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} G_r(t) &= -i\delta(t) \langle [A(t), B(0)] \rangle - i\Theta(t) \left\langle \left[\frac{dA(t)}{dt}, B(0) \right] \right\rangle = \\ &= -i \langle [A, B] \rangle - \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \langle [A(t), H], B \rangle \end{aligned}$$

Siinjuures on arvestatud, et $\Theta(t) = \int_{-\infty}^t \delta(x) dx$ ning $A(t) = e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar}$, $\langle [A, B] \rangle$ on ajast sõltumatu konstant. Tuletit on nüüd määratud uue Greeni funktsiooniga

$$G_r'(t) = -\frac{i}{\hbar} \Theta(t) \langle [A(t), H], B \rangle$$

mille jaoks saab omakorda võrrandi koostada, kusjuures konstandi võib ära jätta.

Leiame ülaltoodud Greeni funktsioonide $G_r(t)$ ja $G_r'(t)$ Fourier teisendite $G_r(E)$ ja $G_r'(E)$ seose. Teeme Fourier pöörde

$$G_r(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dE G_r(E) e^{-iEt}$$

Asendame $G_r(t)$ võrrandis ()

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE G_r(E) e^{-iEt} (-iE) = -\frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE e^{-iEt} \langle [A(t), B] \rangle - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE G_r'(E) e^{-iEt}$$

Korrutades võrrandi eksponendiga $e^{i\omega t}$ ja seejärel integreerides üle aja t , saame võrrandi Greeni funktsiooni jaoks sagedusesituses:

$$\begin{aligned} -i\omega G_r(\omega) &= \frac{-i}{2\pi} \langle [A, B] \rangle - \frac{i}{\hbar} G_r'(\omega) = \\ &= \omega G_r(\omega) = \frac{1}{2\pi} \langle [A, B] \rangle + \frac{1}{\hbar} G_r'(\omega) \end{aligned}$$

Kogu võrrandsüsteemi üldine lahend on

$$\omega G_r(\omega) = \frac{1}{2\pi} \langle [A, B] \rangle + \Pi(\omega) G_r(\omega)$$

kus $\Pi(\omega)$ on *polarisatsiooni ehk massioperaator*. Selle operaatori reaalosa määrab võnkeergastuste (kvaasiosakeste) energia, teisisõnu - viib sageduse ümbernormeeringule, imaginaarosa annab kvaasiosakeste kustumise.

Seostame nüüd Greeni funktsiooni $G_r(E)$ korrelaatoriga $\langle B(t)A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} J(\omega)$

$$J(\omega) = i \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} (e^{\hbar\omega/kT} - 1) [G(\omega + i\varepsilon) - G(\omega - i\varepsilon)]$$

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle B(t)A(0) \rangle$$

Näitame seda. Eelkõige näitame, et $\langle B(t)A(0) \rangle = \langle AB(t + i\hbar / kT) \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle e^{iHt/\hbar} B e^{iHt/\hbar} A \rangle &= \langle A e^{-H/kT} e^{iHt/\hbar} B e^{-iHt/\hbar} e^{H/kT} e^{-H/kT} \rangle = \\ &= \langle AB(t + i\hbar / kT) \rangle \text{ m.o.t.t.} \end{aligned}$$

Analoogselt $\langle A(t)B \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} J(\omega)$. Leiame spektraaljaotuse $J(\omega)$ seose $J(\omega)$ -ga :

$$\begin{aligned} J(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle A(t)B(0) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle BA(t + i\hbar / kT) \rangle = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' e^{i\omega t} J(\omega') e^{i\omega' t - \hbar\omega'/kT} = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \delta(\omega + \omega') J(\omega') e^{-\hbar\omega'/kT} = \\ &= J(-\omega) e^{\hbar\omega/kT} \end{aligned}$$

Seega $\langle A(t)B \rangle \rightarrow J(\omega) = J(-\omega) e^{\hbar\omega/kT}$, kusjuures $J(-\omega) \rightarrow \langle B(-t)A \rangle$.

Tuleme tagasi Fourier pöörete seose juurde:

$$\begin{aligned} G_r(E) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{iEt} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left[e^{-i\omega t} J(-\omega) e^{-\beta\omega} - e^{i\omega t} J(\omega) \right] \Theta(t) = \\ &= \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{iEt} e^{i\omega t} J(\omega) (e^{\beta\omega} - 1) \Theta(t) \end{aligned}$$

$\beta = \hbar / kT$. Et Heaviside'i funktsioon $\Theta(t)$ on punktis 0 määratu, siis esitame selle kujul:

$$\Theta(t) = \frac{i}{2\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ixt} \frac{1}{x + i\varepsilon}$$

Piirkonnas $t > 0$ $\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ixt} \frac{1}{x + i\varepsilon} = -2\pi i e^{-\varepsilon t}$, seega $\Theta(t) = 1$; $t < 0$ korral on integraal üle

ülemise kompleksstasandi 0, sest seal pooluseid pole.

Niisiis saame ülemisel kompleksstasandil

$$\begin{aligned} G_r(E) &= \frac{1}{(2\pi)^2} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i(E+\omega-x)t} \frac{1}{x + i\varepsilon} J(\omega) (e^{-\beta\omega} - 1) = \\ &= \frac{1}{2\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{1}{E + \omega + i\varepsilon} J(\omega) (e^{-\beta\omega} - 1) \end{aligned}$$

Ja alumisel kompleksstasandil

$$G_a(E) = \frac{1}{2\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{1}{E + \omega - i\varepsilon} J(\omega) (e^{-\beta\omega} - 1)$$

Koos määravad need Greeni funktsioonid spektraaljaotuse:

$$\begin{aligned} G_r(E) - G_a(E) &= G(E + i\varepsilon) - G(E - i\varepsilon) = \\ &= \frac{1}{2\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J(\omega) (e^{-\beta\omega} - 1) \left[\frac{1}{E + \omega + i\varepsilon} - \frac{1}{E + \omega - i\varepsilon} \right] = \\ &= \frac{1}{2\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J(\omega) (e^{-\beta\omega} - 1) \frac{-2i\varepsilon}{(E + \omega)^2 + \varepsilon^2} = \\ &= -i \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J(\omega) (e^{-\beta\omega} - 1) \delta(E - \omega) = \\ &= -iJ(E) (e^{-\beta E} - 1) \end{aligned}$$

Spektraalfunktsioon on määratud

$$J(\omega) = i (e^{-\beta\omega} - 1)^{-1} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} [G(\omega + i\varepsilon) - G(\omega - i\varepsilon)]$$

$$G(\omega) = \frac{A}{\omega - \Pi(\omega)}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{x \pm i\varepsilon} &= \frac{x}{x^2 + \varepsilon^2} \mp i \frac{\varepsilon}{x^2 + \varepsilon^2} \\ \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{x \pm i\varepsilon} &= P \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x) \end{aligned}$$

Selle valemi abil saab polarisatsiooni operaatorist eraldada reaali- ja imaginaarosa.

Lisa. Bloch-DeDominicise teoreemi tõestus

Näitame, et Bloch-DeDominicise teoreem kehtib $\langle a a^+ a a^+ \dots \rangle$ korral. $\langle a^{+p} a^p \rangle = 0$ kui $p \neq n$.

Meil on vaja tõestada Bloch-DeDominicise teoreemi korrelaatori $\langle a^{+p} a^p \rangle$ jaoks.

Arvestades, et

$$\langle a^{+p} a^p \rangle = Z^{-1} \sum_n \langle n | a^{+p} a^p | n \rangle e^{-\hbar\omega(n+1/2)/kT}$$

kus $Z = \sum_n e^{-\hbar\omega(n+1/2)/kT} = \frac{e^{-\hbar\omega/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}}$ ja tähistades edaspidi $\beta = \hbar\omega/kT$, saame

$$\langle a^{+p} a^p \rangle = (1 - e^{-\beta}) \sum_{n=0}^{\infty} \langle n | a^{+p} a^p | n \rangle e^{-\beta n}$$

Edasi arvestame

$$\begin{cases} a | n \rangle = \sqrt{n} | n-1 \rangle \\ a^+ | n \rangle = \sqrt{n+1} | n+1 \rangle \end{cases} \rightarrow \begin{cases} a^p | n \rangle = \sqrt{n(n-1)\dots(n-p+1)} | n-p \rangle \\ a^{+p} | n \rangle = \sqrt{(n-p+1)(n-p+2)\dots n} | n \rangle \end{cases}$$

Kusjuures $\sum_{n=0}^{\infty} \dots \rightarrow \sum_{n=p}^{\infty} \dots$, sest $n < p$ korral $\langle \dots \rangle = 0$. Saime $\langle n | a^{+p} a^p | n \rangle = n(n-1)\dots(n-p+1)$:

$$\langle a^{+p} a^p \rangle = (1 - e^{-\beta}) \sum_{n=p}^{\infty} n(n-1)\dots(n-p+1) e^{-\beta n} = (1 - e^{-\beta}) \sum_{n=p}^{\infty} \frac{n!}{(n-p)!} e^{-\beta n}$$

Edasi toome sisse $k = n - p$:

$$\langle a^{+p} a^p \rangle = (1 - e^{-\beta}) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(k+p)!}{k!} e^{-\beta(k+p)}$$

Arvestades $(k+p)! = (k+p)(k+p-1)! = k(k+p-1)! + p(k+p-1)!$,

$$\langle a^{+p} a^p \rangle = (1 - e^{-\beta}) \sum_{k=0}^{\infty} \left[\frac{(k+p-1)!}{(k-1)!} + \frac{(k+p-1)!}{k!} \right] e^{-\beta(k+p)} = \dots$$

$$k-1 = \nu$$

$$\dots = (1 - e^{-\beta}) \left[e^{-\beta} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(k+\nu)!}{\nu!} e^{-\beta(k+\nu)} + p e^{-\beta} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(k+p-1)!}{(k-1)!} e^{-\beta(k+p-1)} \right] =$$

$$= e^{-\beta} \left[\langle a^{+p} a^p \rangle + p \langle a^{+p-1} a^{p-1} \rangle \right]$$

Saime

$$\langle a^{+p} a^p \rangle = \frac{e^{-\beta}}{1 - e^{-\beta}} p \langle a^{+p-1} a^{p-1} \rangle = p \langle a^+ a \rangle \langle a^{+p-1} a^{p-1} \rangle \text{ jne}$$

.....

$$\langle a^{+p} a^p \rangle = p! \langle a^+ a \rangle^p$$