УДК 537.228.5 : 548.0

КВАДРАТИЧНЫЙ ЭФФЕКТ ШТАРКА ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ КРИСТАЛЛОВ

III. ЭФФЕКТ ЯНА—ТЕЛЛЕРА В СПЕКТРАХ ЭЛЕКТРОПОГЛОЩЕНИЯ

В. Л. Шехтман

Рассматривается квадратичный эффект Штарка примесных центров кристаллов, имеющих орбитально вырожденные возбужденные электронные состояния. Для кубических центров (A_{1g}—T_{1u}—A'_{1g}-переход) исследуется влияние взаимодействия с неполносимметричными колебаниями на форму спектра электропоглощения и зависимость ее от геометрии опыта. Вычислены изменения моментов спектра поглощения во внешнем электрическом поле.

В работе рассматривается влияние взаимодействия с неполносимметричными колебаниями в вырожденных электронных состояниях (эффект Яна—Теллера) на широкополосные спектры поглощения во внешнем электрическом поле. Показано, что взаимодействие с неполносимметричными колебаниями обусловливает зависимость формы дифференциального спектра электропоглощения (ДСЭ) от геометрии опыта, т. е. от взаимной ориентации поляризации света, внешнего поля и кристалла. Вычисляется ДСЭ и его моменты для модели F-центра (A_{1g} — T_{1u} — A'_{1g}-переход).

В работе [1] было показано, что нулевой и первый моменты спектра поглощения не изменяются во внешнем поле, а для спектра в перпендикулярной поляризации не изменяется также и второй момент. Поэтому в ряде работ [1-3] высказывается сомнение в том, что для двухуровневой ($2s$, $2p$) модели F-центра возможен эффект в $\perp$-поляризации.

В данной работе показано, что на самом деле взаимодействие с e_g-, t_{2g}- или t_{1u}-колебаниями приводит к эффекту Штарка в $\perp$-поляризации, причем моменты ДСЭ в $\perp$-поляризации отличны от нуля начиная с четвертого.

1. Тензор дифференциального спектра электропоглощения

Как и в предыдущей работе [4], будем считать, что основное электронное состояние примесного центра $|0\rangle$ орбитально не вырождено и не возмущается внешним статическим полем $\mathscr{E}$. Тогда исходным выражением для ДСЭ квадратичного эффекта Штарка является следующее:

$$\Delta(\omega) = -\frac{1}{2\pi \langle 0 | U^2 | 0 \rangle} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \left[\int\limits_0^t d\tau_1 \int\limits_0^{\tau_1} d\tau_2 \times \right.$$

$$\left. \times \langle\!\langle \langle 0 | e^{iH't} U e^{-iH'(t-\tau_1)} \mathscr{L} e^{-iH'(\tau_1-\tau_2)} \mathscr{L} e^{-iH'\tau_2} U | 0 \rangle \rangle\!\rangle \right] dt. \quad (1)$$

Оно получается подстановкой формулы (8) в (4) из [4]. Обозначения здесь те же, что и в работе [4].

Пусть падающий свет индуцирует переход $|0\rangle \to |1\rangle$, а внешнее поле перепутывает возбужденные электронные состояния $|1\rangle$ и $|2\rangle$; переход $|0\rangle \to |2\rangle$ запрещен по четности. Тогда оператор дипольного момента $\mathscr{P}$ можно представить в виде $\mathscr{P} = \tilde{\mathscr{P}} + \bar{\mathscr{P}}$ так, что

$$U = -\tilde{\mathscr{E}} \sum_{\alpha} e_\alpha \tilde{\mathscr{P}}_\alpha, \quad \mathscr{L} = -\bar{\mathscr{E}} \sum_{\beta} n_\beta \bar{\mathscr{P}}_\beta, \tag{2}$$

где $\mathbf{e}$ — вектор поляризации света; $\mathbf{n}$ — единичный вектор направления внешнего поля; $\alpha, \beta = x, y, z$.

Гамильтониан H' разобъем на невозмущенную часть и возмущение следующим образом:

$$H' = H + |1\rangle \varepsilon_1 \langle 1| + |2\rangle \varepsilon_2 \langle 2|; \quad H = H_0 + V; \quad H_0 = \mathscr{H}_0 I, \tag{3}$$

где I — единичный оператор в пространстве электронных состояний, $\mathscr{H}_0$ — колебательный гамильтониан основного электронного состояния, ε_1 и ε_2 — франк-кондоновские энергии электронных переходов 0—1 и 0—2, V — электронно-колебательное взаимодействие. Учитывая формулы (2), (3), мы можем переписать выражение (1) в виде скалярного произведения полевого тензора $F_{\alpha\alpha'\beta\beta'} = e_\alpha e_{\alpha'} n_\beta n_{\beta'}$ и физического тензора ДСЭ $\Delta_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(\omega)$

$$\Delta(\omega) = \sum_{\alpha\alpha'\beta\beta'} F_{\alpha\alpha'\beta\beta'} \Delta_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(\omega), \tag{4}$$

где

$$\Delta_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(\omega) = -\frac{\bar{\mathscr{E}}^2}{2\pi \langle 0 | (\tilde{\mathscr{P}}\mathbf{e})^2 | 0\rangle} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \left[\int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 e^{-i\varepsilon_1 (t - \tau_1 + \tau_2)} \times \right.$$

$$\left. \times e^{-i\varepsilon_2(\tau_1 - \tau_2)} K_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(t, \tau_1, \tau_2) \right] dt, \tag{4а}$$

$$K_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(t, \tau_1, \tau_2) = \langle\langle \langle 0 | \tilde{\mathscr{P}}_\alpha S(t, \tau_1) \bar{\mathscr{P}}_\beta S(\tau_1, \tau_2) \bar{\mathscr{P}}_{\beta'} S(\tau_2, 0) \tilde{\mathscr{P}}_{\alpha'} | 0\rangle \rangle\rangle. \tag{4б}$$

Здесь $S(t_1, t_2)$ — оператор эволюции

$$S(t_1, t_2) = e^{iH_0 t_1} e^{-iH(t_1 - t_2)} e^{-iH_0 t_2}. \tag{5}$$

В формуле (4б) учтено, что H_0 коммутирует с операторами момента $[H_0, \mathscr{P}] = 0$.

В этой работе мы предполагаем, что состояния $|1\rangle$, $|2\rangle$ могут быть орбитально вырожденными. Линейное по смещениям ядер взаимодействие $V = \sum_{\Gamma, j} V_j^\Gamma Q_j^\Gamma$ в представлении электронных состояний $|\Gamma_1, j_1\rangle \in |1\rangle$ и $|\Gamma_2, j_2\rangle \in |2\rangle$ можно записать, используя теорему Вигнера—Эккарта как

$$V = \sum_{\Gamma, j} Q_j^\Gamma \left\{ \langle \Gamma_1 \| V^\Gamma \| \Gamma_1 \rangle \sum_{j_1, j_1'} |\Gamma_1, j_1\rangle (\Gamma_1, j_1 \| \Gamma j \Gamma_1 j_1') \langle \Gamma_1 j_1' | + \right.$$

$$+ \langle \Gamma_2 \| V^\Gamma \| \Gamma_2 \rangle \sum_{j_2 j_2'} |\Gamma_2 j_2\rangle (\Gamma_2 j_2 \| \Gamma j \Gamma_2 j_2') \langle \Gamma_2 j_2' | + \langle \Gamma_1 \| V^\Gamma \| \Gamma_2 \rangle \times$$

$$\left. \times \sum_{j_1, j_2} |\Gamma_1 j_1\rangle (\Gamma_1 j_1 \| \Gamma j \Gamma_2 j_2) \langle \Gamma_2 j_2 | + \text{э. с.} \right\}, \tag{6}$$

где $(\|)$ — коэффициенты Клебша—Гордана. Третье слагаемое в (6), учитывающее перепутывание состояний $|1\rangle$, $|2\rangle$ нечетными колебаниями, будет рассмотрено в разд. 3. Так как взаимодействие с полносимметричными колебаниями кратно единичным матрицам в подпространствах $|1\rangle$, $|2\rangle$, то коррелятор (4б) факторизуется следующим образом:

$$K_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(t, \tau_2, \tau_2) = \mathscr{K}_0(t, \tau_1, \tau_2) \mathscr{K}_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(t, \tau_1, \tau_2). \tag{7}$$

Скалярный коррелятор $\mathcal{K}_0(t, \tau_1, \tau_2)$ учитывает вклад лишь полносимметричных колебаний Q_0

$$\mathcal{K}_0(t, \tau_1, \tau_2) = \langle\langle e^{i\mathcal{H}_0 t} e^{-i\mathcal{H}_1(t-\tau_1)} e^{-i\mathcal{H}_2(\tau_1-\tau_2)} e^{-i\mathcal{H}_1\tau_2} \rangle\rangle_0, \tag{7a}$$

где $\mathcal{H}_1(Q_0) = \mathcal{H}_0(Q_0) + V_1(Q_0)$, $\mathcal{H}_2(Q_0) = \mathcal{H}_0(Q_0) + V_2(Q_0)$. Он был вычислен в [4]. Тензорный коррелятор $\mathcal{K}_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$ в (7) имеет вид (4б) с той разницей, что учитывает вклад лишь неполносимметричных колебаний. Если взаимодействие с последними отсутствует, то коррелятор $\mathcal{K}_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$ равен $\mathcal{K}_{\alpha\alpha'\beta\beta'} = \langle 0 | \mathcal{P}_\alpha \mathcal{P}_\beta \mathcal{P}_{\beta'} \mathcal{P}_{\alpha'} | 0 \rangle$, т. е. не зависит от t, τ_1, τ_2. Поэтому форма ДСЭ в этом случае не зависит от взаимной ориентации векторов **e**, **n** и кристалла; эта ориентация влияет лишь на величину эффекта.

Рассмотрим частные случаи, когда одно из состояний $|1\rangle$ или $|2\rangle$ является невырожденным. Пусть состояние $|1\rangle$ не вырождено. Тогда формула (4) может быть приведена к виду

$$\Delta(\omega) = \sum_{\beta\beta'} n_\beta n_{\beta'} \Delta_{\beta\beta'}(\omega), \tag{8}$$

где

$$\Delta_{\beta\beta'}(\omega) = -\frac{\mathcal{E}^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \left[\int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau \mathcal{K}_0(t, \tau_1, \tau_1 - \tau) \mathcal{K}_{\beta\beta'}(\tau) e^{-i\varepsilon_1(t-\tau) - i\varepsilon_2\tau}, \right. \tag{8a}$$

$$\mathcal{K}_{\beta\beta'}(\tau) = \langle\langle\langle 1 | \mathcal{P}_\beta S(\tau, 0) \mathcal{P}_{\beta'} | 1 \rangle\rangle\rangle. \tag{8б}$$

В этом случае форма ДСЭ не зависит от ориентации вектора поляризации света, но может зависеть от ориентации внешнего поля. Если невырожденным является состояние $|2\rangle$, то тензорный коррелятор $\mathcal{K}_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$ можно записать как

$$\mathcal{K}_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(t, \tau_1, \tau_2) = \langle\langle\langle 0 | \mathcal{P}_\alpha S(t, \tau_1) \mathcal{P}_\beta | 2 \rangle \langle 2 | \mathcal{P}_{\beta'} S(\tau_2, 0) \mathcal{P}_{\alpha'} | 0 \rangle\rangle\rangle. \tag{9}$$

Отсюда видно, что неполносимметричные колебания разрешают электропоглощение в $\perp$-поляризации, в частности и тогда, когда оба состояния $|0\rangle$ и $|2\rangle$ являются полносимметричными.

В заключение этого раздела отметим, что векторный характер взаимодействия с электрическим полем, а также симметрия центра значительно уменьшают число независимых компонент тензора $\Delta_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$. Полевой тензор $F_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$, очевидно, симметричен относительно следующей перестановки индексов: $F_{\alpha\alpha'\beta\beta'} = F_{\alpha'\alpha\beta\beta'} = F_{\alpha\alpha'\beta'\beta} = F_{\alpha'\alpha\beta'\beta}$. Поэтому в формуле (4) существенны лишь симметризованные компоненты $\Delta_{(\alpha\alpha'\beta\beta')} = \frac{1}{4}(\Delta_{\alpha\alpha'\beta\beta'} + \Delta_{\alpha'\alpha\beta\beta'} + \Delta_{\alpha\alpha'\beta'\beta} + \Delta_{\alpha'\alpha\beta'\beta})$ физического тензора, число которых равно 36. Если G — точечная группа симметрии центра и g — ее элемент, то $\Delta_{g(\alpha\alpha'\beta\beta')} = \Delta_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$, поэтому существенными оказываются лишь инвариантные комбинации полевого тензора: $F_{[\alpha\alpha'\beta\beta']} = \underset{G}{Av} F_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$, где $\underset{G}{Av}$ — усреднение по группе. Теория групп позволяет найти число независимых инвариантов и упростить фактическое их вычисление [5]. В результате формула (4) может быть переписана как $\Delta(\omega) = \sum_{[\alpha\alpha'\beta\beta']} F_{[\alpha\alpha'\beta\beta']} \Delta_{(\alpha\alpha'\beta\beta')}(\omega)$, где суммирование распространяется на все инварианты полевого тензора. Для тензоров 4-го ранга вопрос выделения независимых компонент рассмотрен, например, в [6] для всех кристаллографических классов.

2. Дифференциальный спектр кубического центра. $A_{1g} - T_{1u} - A'_{1g}$-переход

В случае симметрии O_h полевой тензор имеет три инварианта

$$F_{[xxxx]} = F_{xxxx} + F_{yyyy} + F_{zzzz}, \quad F_{[xyxy]} = F_{xyxy} + F_{xzxz} + F_{yzyz}, \tag{10}$$
$$F_{[xxyy]} = F_{xxyy} + F_{yyxx} + F_{xxzz} + F_{zzxx} + F_{yyzz} + F_{zzyy},$$

и формула (4) принимает вид

$$\Delta(\omega) = F_{[xxxx]}\Delta_{xxxx}(\omega) + F_{[xxyy]}\Delta_{xxyy}(\omega) + F_{[xyxy]}\Delta_{(xyxy)}(\omega), \tag{11}$$

где $\Delta_{(xyxy)} = \frac{1}{2}(\Delta_{xyxy} + \Delta_{xyyx})$, так как $\Delta_{xyxy} = \Delta_{yxyx}$, $\Delta_{yxxy} = \Delta_{xyyx}$; оси x, y, z направлены вдоль осей 4-го порядка. Три независимые компоненты тензора ДСЭ можно определить из трех измерений; например, следующих: 1) $\tilde{\mathscr{E}} \| \mathscr{E} \| \langle 100 \rangle$; 2) $\tilde{\mathscr{E}} \| \langle 100 \rangle$, $\mathscr{E} \| \langle 010 \rangle$; 3) $\tilde{\mathscr{E}} \| \langle 110 \rangle$, $\mathscr{E} \| \langle -1,\ 1,\ 0 \rangle$. Соответствующие спектры обозначим через $\Delta_1(\omega)$, $\Delta_2(\omega)$ и $\Delta_3(\omega)$. Они определяют эффект соответственно в $\|$-поляризации, в $\perp$-поляризации вдоль оси 4-го порядка и в $\perp$-поляризации вдоль оси 2-го порядка. Из формулы (11) следует, что

$$\Delta_1 = \Delta_{xxxx},\ \Delta_2 = \Delta_{xxyy},\ \Delta_3 = \frac{1}{2}(\Delta_{xxxx} + \Delta_{xxyy} - \Delta_{xyxy} - \Delta_{xyyx}). \tag{12}$$

Рассмотрим конкретную модель, а именно предположим, что состояния $|0\rangle$, $|1\rangle$ и $|2\rangle$ имеют симметрию A_{1g}, T_{1u} и A_{1g}. В случае F-центра этим состояниям соответствуют электронные конфигурации $1s$, $2p$ и $2s$.

Тогда формулы (4а), (9) можно переписать, используя (7), следующим образом:

$$\Delta_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(\omega) = -\frac{|\mathscr{L}_{12}|^2}{2\pi} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dt \int\limits_0^t d\tau_1 \int\limits_0^{\tau_1} d\tau_2 e^{i\omega t - i\varepsilon_1(t-\tau_1+\tau_2) - i\varepsilon_2(\tau_1-\tau_2)} \times$$

$$\times \mathscr{K}_0(t, \tau_1, \tau_2)\, \mathscr{K}_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(t, \tau_1, \tau_2), \tag{13}$$

$$\mathscr{K}_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(t, \tau_1, \tau_2) = \langle\langle\langle \alpha | S(t, \tau_1) | \beta \rangle \langle \beta' | S(\tau_2, 0) | \alpha' \rangle\rangle\rangle, \tag{14}$$

где $|\alpha\rangle = \bar{\mathscr{P}}_\alpha |0\rangle \langle 0 | \mathscr{P}_\alpha^2 | 0 \rangle^{-1/2}$, $|\beta\rangle = \bar{\mathscr{P}}_\beta |2\rangle \langle 2 | \bar{\mathscr{P}}_\beta^2 | 2 \rangle^{-1/2}$, причем $|\alpha\rangle = |\beta\rangle$ при $\alpha = \beta$, так как оба состояния $|0\rangle$ и $|2\rangle$ полносимметричны. Величина $|\mathscr{L}_{12}|^2$ в (13) равна $|\mathscr{L}_{12}|^2 = \mathscr{E}^2 \langle 2 | \bar{\mathscr{P}}_x^2 | 2 \rangle = \mathscr{E}^2 \langle 2 | \bar{\mathscr{P}}_x | x \rangle^2$. Для данной модели $\Delta_{xxyy} = \Delta_{xyyx}$, и поэтому величина Δ_3 в (12) равна $\Delta_3 = \frac{1}{2}(\Delta_{xxxx} - \Delta_{xyxy})$.

В линейном по смещениям ядер приближения и в пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием состояние $|1\rangle = T_{1u}$ расщепляется e_g- и t_{2g}-колебаниями, причем соответствующее взаимодействие, как это следует из (6), равно

$$V_{e_g} = b\left[|x\rangle (Q_1 - Q_2/\sqrt{3}) \langle x| - |y\rangle (Q_1 + Q_2/\sqrt{3}) |\langle y| + |z\rangle 2Q_2/\sqrt{3} \langle z|\right], \tag{15а}$$

$$V_{t_{2g}} = c\left[|x\rangle Q_5 \langle y| + |x\rangle Q_4 \langle z| + |y\rangle Q_3 \langle z| + \text{э. с.}\right], \tag{15б}$$

где b, c — константы связи; $|x\rangle$, $|y\rangle$, $|z\rangle$ — базис электронных состояний T_{1u}; Q_1, Q_2 (Q_3, Q_4, Q_5) — симметризованные смещения e_g (t_{2g}) представления. Взаимодействие с a_{1g}-колебаниями состояний $|1\rangle$ и $|2\rangle$ можно записать как

$$V_{a_{1g}} = a_1 Q_0^{(1)} \left[|x\rangle\langle x| + |y\rangle\langle y| + |z\rangle\langle z|\right] + a_2 Q_0^{(2)} |2\rangle\langle 2|. \tag{15в}$$

Рассмотрим вначале взаимодействие лишь с e_g- и a_{1g}-колебаниями. Тогда, поскольку V_{e_g} представляется диагональной матрицей, то $\Delta_2(\omega) = 0$. Рассмотрим спектры $\Delta_1(\omega)$ и $\Delta_3(\omega)$. Корреляторы $\mathscr{K}_{xxxx}$ и $\mathscr{K}_{xyxy}$, согласно (14), (15а), имеют вид

$$\mathscr{K}_{xxxx} = \left\langle\left\langle e^{i\mathscr{H}_0 t} e^{-i[\mathscr{H}_0 + b(Q_1 - Q_2/\sqrt{3})](t-\tau_1)} e^{-i\mathscr{H}_0(\tau_1-\tau_2)} e^{-i[\mathscr{H}_0 + b(Q_1 - Q_2/\sqrt{3})]\tau_2} \right\rangle\right\rangle_{e_g}, \tag{16а}$$

$$\mathscr{K}_{xyxy} = \left\langle\left\langle e^{i\mathscr{H}_0 t} e^{-i[\mathscr{H}_0 + b(Q_1 - Q_2/\sqrt{3})](t-\tau_1)} e^{-i\mathscr{H}_0(\tau_1-\tau_2)} e^{-i[\mathscr{H}_0 - b(Q_1 + Q_2/\sqrt{3})]\tau_2} \right\rangle\right\rangle_{e_g}. \tag{16б}$$

Их можно вычислить с помощью метода координатных гриновских функций [4], используя формулу (27) из [4]. Результат имеет вид

$$\mathscr{K}_{xxxx} = \exp\left[g(t) - g(\tau_1) + g(\tau_2) + g(t-\tau_1) - g(t-\tau_2) + g(\tau_1-\tau_2)\right], \tag{17а}$$

$$\mathscr{K}_{xyxy} = \exp\left[-\frac{1}{2}g(t) + \frac{1}{2}g(\tau_1) + g(\tau_2) + g(t-\tau_1) + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2}g(t-\tau_2) - \frac{1}{2}g(\tau_1-\tau_2)\right], \tag{17б}$$

где

$$g(t)=\frac{2}{3}b^2\sum_{\nu}\frac{h_\nu^2}{\Omega_\nu^2}\left[i\Omega_\nu t+(\bar{n}_\nu+1)e^{-i\Omega_\nu t}+\bar{n}_\nu e^{i\Omega_\nu t}-(2\bar{n}_\nu+1)\right]. \tag{17в}$$

Здесь h_ν — коэффициенты разложения смещений Q_1, Q_2 по нормальным колебаниям: $Q_j=\sum_\nu h_\nu q_{\nu j}$, $(j=1,\ 2)$; $\bar{n}_\nu=(e^{\Omega_\nu/kT}-1)^{-1}$. Формулы (17) и (13) представляют точное решение. В полуклассическом приближении $g(t)\simeq\simeq-\frac{1}{2}\sigma_e^2t^2$, где $\sigma_e^2=\frac{2}{3}b^2\sum_\nu h_\nu^2(2\bar{n}_\nu+1)$. Поэтому для спектра $\Delta_1(\omega)$ остается в силе выражение (38) из [4], если в нем заменить $\sigma_1^2\to\sigma_{1a}^2+\sigma_e^2$, где $\sigma_{1a}^2=a_1^2\langle\langle Q_0^{(1)^2}\rangle\rangle_{a1}$, $\sigma_e^2=\frac{4}{3}b^2\langle\langle Q_1^2\rangle\rangle_{e_g}$, т. е. учесть вклад e_g-колебаний во второй момент полосы $A_{1g}-T_{1u}$.

Рассмотрим теперь случай, когда имеет место взаимодействие не только с e_g-, но и с t_{2g}-колебаниями, причем оно достаточно сильное: $b^2(2\bar{n}_e+1)/\Omega_e^2\gg1$, $c^2(2\bar{n}_t+1)/\Omega_t^2\gg1$ (так что справедливо полуклассическое приближение), но слабее, чем взаимодействие с a_{1g}-колебаниями: b^2, $c^2\ll a_1^2$. Тогда коррелятор (14) приближенно можно считать равным

$$\mathscr{K}_{\alpha\alpha',\beta\beta'}\simeq-\frac{1}{2}\langle\langle(t-\tau_1)^2\langle\alpha|V^2|\beta\rangle\delta_{\beta'\alpha'}+$$
$$+2\tau_2(t-\tau_1)\langle\alpha|V|\beta\rangle\langle\beta'|V|\alpha'\rangle+\delta_{\alpha\beta}\langle\beta'|V^2|\alpha'\rangle\tau_2^2\rangle\rangle_{e_g,\,t_{2g}}. \tag{18}$$

Подставляя (15), (15б) в (18), получаем корреляторы спектров Δ_2, Δ_3 в перпендикулярной поляризации: $\mathscr{K}_{xxyy}=-c^2\langle\langle Q_5^2\rangle\rangle\tau_2(t-\tau_1)$, $\frac{1}{2}(\mathscr{K}_{xxxx}-\mathscr{K}_{xyxy})=-b^2\langle\langle Q_1^2\rangle\rangle\tau_2(t-\tau_1)$. В результате из (13), (14) следует после интегрирования по частям

$$\Delta_2(\omega)=\frac{1}{12}\sigma_{t_{2g}}^2\frac{\partial^2}{\partial\varepsilon_1^2}\Delta_0(\omega);\quad \Delta_3(\omega)=\frac{1}{8}\sigma_{e_g}^2\frac{\partial^2}{\partial\varepsilon_1^2}\Delta_0(\omega). \tag{19}$$

Здесь величины $\sigma_{t_{2g}}^2=2c^2\langle\langle Q_5^2\rangle\rangle$, $\sigma_{e_g}^2=\frac{4}{3}b^2\langle\langle Q_1^2\rangle\rangle$ представляют вклады t_{2g}- и e_g-колебаний во второй момент полосы $A_{1g}-T_{1u}$; $\Delta_0(\omega)$ — спектр в параллельной поляризации, обусловленной взаимодействием лишь с a_{1g}-колебаниями и равный в полуклассическом приближении, согласно [4],

$$\Delta_0(\omega)=-\frac{|\mathscr{L}_{12}|^2}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}dt\int\limits_0^t d\tau e^{i\omega t-i\varepsilon_2(t-\tau)-i\varepsilon_1\tau}\mathscr{K}_0(t,\ \tau), \tag{20}$$

где $\mathscr{K}_0=\exp\left[-\frac{1}{2}\sigma_{a1}^2\tau^2+\sigma_{(12)}\tau(t-\tau)-\frac{1}{2}\sigma_{a2}^2\right]$, $\sigma_{aj}^2=a_j^2\langle\langle Q_0^{(j)^2}\rangle\rangle$, $j=1,\ 2$. Формула для Δ_3 в (19) следует также из выражений (17).

Таким образом, при сравнительно слабом взаимодействии с e_g- и t_{2g}-колебаниями ДСЭ в $\perp$-поляризации пропорциональны квадратам констант связи с e_g-колебаниями — для спектра Δ_3 и t_{2g}-колебаниями — для Δ_2. Если ДСЭ в $\|$-поляризации может быть описан второй производной гауссовского спектра поглощения: $\Delta_0(\omega)=\frac{1}{2}|\mathscr{L}_{12}|^2\frac{d^2}{d\omega^2}I_1(\omega)$, как это в грубом приближении выполняется для F-центра [8], то спектры Δ_2 и Δ_3 оказываются, согласно (19), пропорциональными четвертой производной: $\Delta_2\simeq\frac{|\mathscr{L}_{12}|^2}{24}\sigma_t^2\frac{d^4}{d\omega^4}I_1(\omega)$, $\Delta_3\simeq\frac{|\mathscr{L}_{12}|^2}{16}\sigma_e^2\frac{d^4}{d\omega^4}I_1(\omega)$. В работе [3] наблюдался эффект Штарка в $\perp$-поляризации для F-центров окраски в KCl, однако он объясняется, по [3], примешиванием внешним полем к $2p$-состоянию состояния $3d$. По-видимому, в этой системе взаимодействие с неполносимметричными колебаниями в $2p$-состоянии слишком слабое и поэтому маскируется взаимодействием с $3d$-конфигурацией.

В заключение этого раздела покажем, что в полуклассическом приближении сумма спектров $\Delta_1+2\Delta_2$ выражается через спектр Δ_0 и моменты ян-теллеровского спектра поглощения A_{1g} — T_{1u}-перехода.

Действительно, так как $\mathcal{K}_{xxyy} = \mathcal{K}_{xxzz}$, то коррелятор спектра $\Delta_1 + 2\Delta_2$ равен

$$\sum_{\beta} \mathcal{K}_{xx\beta\beta}(t,\ \tau_1,\ \tau_2) = \langle\langle\langle x \,|\, e^{-i\left(V_{e_g}+V_{t_{2g}}\right)(t-\tau_1+\tau_2)} \,|\, x\rangle\rangle\rangle \equiv \mathcal{K}_{xx}(t-\tau_1+\tau_2). \tag{21}$$

Подставляя (21) в (13) и интегрируя по частям, получим

$$\Delta_1 + 2\Delta_2 = -\frac{|\mathcal{L}_{12}|^2}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t}dt \int\limits_0^t \tau e^{-i\varepsilon_1\tau - i\varepsilon_2(t-\tau)}\mathcal{K}_0(t,\ \tau)\,\mathcal{K}_{xx}(t)\,d\tau, \tag{22}$$

где $\mathcal{K}_0(t,\ \tau)$ — коррелятор спектра $\Delta_0(\omega)$. С другой стороны, спектр поглощения $I_{e,t}(\omega)$, обусловленный взаимодействием лишь с e_g- и t_{2g}-колебаниями, равен

$$I_{e,t}(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega-\varepsilon_1)t}\mathcal{K}_{xx}(t)\,dt, \tag{23}$$

где функция $\mathcal{K}_{xx}(t)$ в полуклассическом приближении определена в (21). Центральные моменты спектра $I_{e,t}(\omega)$ равны $\mu_n = i^n \frac{d^n}{dt^n}\mathcal{K}_{xx}(t)\big|_{t=0}$. Поэтому раскладывая функцию $\mathcal{K}_{xx}(\tau)$ в (22) в ряд по степеням τ, получаем искомый результат

$$\Delta_1(\omega) + 2\Delta_2(\omega) = \Delta_0(\omega) + \sum_{n=1}^{\infty}\frac{\mu_n}{n!}\frac{\partial^n}{\partial\varepsilon_1^n}\Delta_0(\omega). \tag{24}$$

3. Влияние псевдоэффекта Яна—Теллера. Метод моментов

До сих пор мы пренебрегали электронно-колебательным взаимодействием между возбужденными электронными состояниями $|1\rangle$ и $|2\rangle$ — псевдоэффект Яна—Теллера. Учет этого эффекта в спектре ДСЭ важен, так как у нас нет оснований пренебрегать им по сравнению с собственно эффектом Яна—Теллера, если энергетическая разность ε_{21} не слишком велика.

В качестве примера мы снова обратимся к модели F-центра, т. е. рассмотрим в качестве $|0\rangle$, $|1\rangle$, $|2\rangle$ состояния A_{1g} ($1s$), T_{1u} ($2p$), A'_{1g} ($2s$) кубического центра. Состояния T_{1u} и A'_{1g} перепутываются T_{1u}-колебаниями и соответствующее взаимодействие равно [9]

$$V_{t_{1u}} = d\,[|x\rangle Q_x\langle 2| + |y\rangle Q_y\langle 2| + |z\rangle Q_z\langle 2| + \text{э. с.}], \tag{25}$$

где d — константа связи; Q_x, Q_y, Q_z — симметризованные смещения t_{1u}-представления. При учете этого взаимодействия формула (14) должна быть заменена на следующую:

$$\mathcal{K}_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(t,\ \tau_1,\ \tau_2) = \langle\langle\langle\alpha\,|\,S(t,\ \tau_1)\,R_{\beta}S(\tau_1,\ \tau_2)\,R_{\beta'}S(\tau_2)\,|\,\alpha'\rangle\rangle\rangle, \tag{26}$$

вытекающую из (4б) для $A_{1g} - T_{1u} - A'_{1g}$-перехода. Здесь R_β — электронный оператор, равный $R_\beta = |2\rangle\langle\beta| + |\beta\rangle\langle 2|$.

В этом разделе мы рассмотрим изменения моментов спектра при включении поля

$$M_n^{(\alpha\alpha'\beta\beta')} = \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\omega^n\Delta_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(\omega)\,d\omega \tag{27}$$

и вычислим вклады полносимметричных a_{1g}- и неполносимметричных e_g-, t_{2g}-, t_{1u}-колебаний в моменты наблюдаемых спектров Δ_1, Δ_2 и Δ_3. Величины $M_n^{(j)}$, $j=1,\ 2,\ 3$ будем называть моментами ДСЭ. Из формулы (13) непосредственно следует, что $M_0^{\alpha\alpha'\beta\beta'}=0$, $M_1^{(\alpha\alpha'\beta\beta')}=0$ [1], а при $n\geqslant 2$ имеет место следующее соотношение, которое можно доказать по индукции,

$$M_n^{(\alpha\alpha'\beta\beta')}=-|\mathscr{L}_{12}|^2 i^n \sum_{m_1,\,m_2,\,m_3}^{m_1+m_2+m_3=n-2} \left\{\frac{d^{m_1}}{dt^{m_1}}\left[\frac{d^{m_2}}{dt^{m_2}}\left(\frac{d^{m_3}}{dt^{m_3}} e^{-i\varepsilon_1(t-\tau_1+\tau_2)}\times\right.\right.\right.$$

$$\left.\left.\left.\times e^{-i\varepsilon_2(\tau_1-\tau_2)}\mathscr{K}_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(t,\ \tau_1,\ \tau_2)\right)_{\tau_1=t}\right]_{\tau_2=t}\right\}_{t=0}, \tag{28}$$

где $\mathscr{K}_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$ имеет вид (26) и учитывает все типы колебаний. Поскольку $M_1^{(\alpha\alpha'\beta\beta')}=0$, то мы можем перейти к центральным моментам (29а)

$$\bar{M}_n^{(\alpha\alpha'\beta\beta')}=\int\limits_{-\infty}^{+\infty}(\omega-\varepsilon_1)^n\,\Delta_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(\omega)\,d\omega \tag{29а}$$

по формуле

$$\bar{M}_n^{(\alpha\alpha'\beta\beta')}=\sum_{k=0}^{n}\binom{n}{k}(-\varepsilon_1)^k\,M_{n-k}^{(\alpha\alpha'\beta\beta')}, \tag{29б}$$

где $\binom{n}{k}$ — биноминальные коэффициенты. Используя соотношения (26), (28) и равенства $\frac{d}{dt}S(t,\ \tau)=-iV(t)\,S(t,\ \tau)$, $\frac{d}{dt}V(t)=i[H_0,\ V(t)]$, а также заданный формулами (15), (25) вид взаимодействия (6), мы можем последовательно вычислить моменты $\bar{M}_n^{(\alpha\alpha'\beta\beta')}$ произвольного ранга. Приведем значения центральных моментов $\bar{M}_n^{(j)}$ спектров $\Delta_j(\omega)$, $j=1,\ 2,\ 3$.

$$\bar{M}_2^{(1)}=|\mathscr{L}_{12}|^2=\mathscr{E}^2|\langle 2|\mathscr{P}_x|x\rangle|^2,\ \bar{M}_2^{(2)}=\bar{M}_2^{(3)}=0, \tag{30а}$$

$$\bar{M}_3^{(1)}=\varepsilon_{21}|\mathscr{L}_{12}|^2,\ \bar{M}_3^{(2)}=\bar{M}_3^{(3)}=0, \tag{30б}$$

$$\left.\begin{aligned}\bar{M}_4^{(1)}&=\mathscr{L}_{12}^2[\varepsilon_{21}^2+3\sigma_1^2+2\sigma_{(12)}+\sigma_2^2-\sigma_{t_{2g}}^2+2\sigma_{t_{1u}}^2],\\ \bar{M}_4^{(2)}&=|\mathscr{L}_{12}|^2\left[\sigma_{t_{1u}}^2+\frac{1}{2}\sigma_{t_{2g}}^2\right],\ \bar{M}_4^{(3)}=|\mathscr{L}_{12}|^2\left[\frac{1}{2}\sigma_{t_{1u}}^2+\frac{3}{4}\sigma_{e_g}^2\right],\end{aligned}\right\} \tag{30в}$$

$$\left.\begin{aligned}\bar{M}_5^{(1)}&=|\mathscr{L}_{12}|^2\{\varepsilon_{21}^3+\varepsilon_{21}[3\sigma_1^2+4\sigma_{(12)}+3\sigma_2^2-\sigma_{t_{2g}}^2+4\sigma_{t_{1u}}^2]\},\\ \bar{M}_5^{(2)}&=|\mathscr{L}_{12}|^2\varepsilon_{21}\left(2\sigma_{t_{1u}}^2+\frac{1}{2}\sigma_{t_{2g}}^2\right),\ \bar{M}_5^{(3)}=|\mathscr{L}_{12}|^2\varepsilon_{21}\left(\sigma_{t_{1u}}^2+\frac{3}{4}\sigma_{e_g}^2\right),\end{aligned}\right\} \tag{30г}$$

где $\sigma_{t_{2g}}^2=2c^2\langle\!\langle Q_5^2\rangle\!\rangle$, $\sigma_{e_g}^2=\frac{4}{3}b^2\langle\!\langle Q_1^2\rangle\!\rangle$, $\sigma_{t_{1u}}^2=d^2\langle\!\langle Q_x^2\rangle\!\rangle$, $\sigma_{(12)}=a_1a_2\langle\!\langle Q_0^{(1)}Q_0^{(2)}\rangle\!\rangle$, $\sigma_1^2=a_1^2\langle\!\langle Q_0^{(1)\,2}\rangle\!\rangle+\sigma_{e_g}^2+\sigma_{t_{2g}}^2+\sigma_{t_{1u}}^2$, $\sigma_2^2=a_2^2\langle\!\langle Q_0^{(2)\,2}\rangle\!\rangle+3\sigma_{t_{1u}}^2$. Величины $\sigma_{e_g}^2$, $\sigma_{t_{2g}}^2$, $\sigma_{t_{1u}}^2$ представляют собой вклады соответственно e_g-, s_{2g}- и t_{1u}-колебаний во второй момент σ_1^2 разрешенной полосы; величина $\sigma_{(12)}$ — параметр электронно-колебательный корреляции, введенный в [4] (см. (37) [4]).

Формула (30а) совпадает с результатом [1] и позволяет оценить эффективный дипольный момент перехода $T_{1u}-A'_{1g}$. Формула (30б) для третьего момента позволяет найти из сравнения с экспериментом энергетическую разность ε_{21}, т. е. расстояние между центрами тяжести полос. Формулы (30в), (30г) при наличии соответствующих экспериментальных данных можно использовать для оценки величины взаимодействия с a_{1g}-, e_g-, t_{2g}- и t_{1u}-колебаниями, а также позволяют оценить второй момент σ_2^2 запрещенной полосы и параметр $\sigma_{(12)}$. Интересно, что спектры в $\perp$-поляризации имеют отличные от нуля моменты лишь начиная с четвертого,[1]

[1] Это обстоятельство не накладывает, разумеется, каких-либо ограничений на величину эффекта.

причем t_{1u}-колебания дают вклад как в спектр Δ_2, так и в Δ_3 и, таким образом, обусловливают эффект Штарка в $\perp$-поляризации даже, если взаимодействие с e_g- и t_{2g}-колебаниями отсутствует.

Отметим, что значения моментов ДСЭ до четвертого включительно оказываются точными и в рамках полуклассического приближения, т. е. при их вычислении можно положить $S(t, \tau) = e^{-i\nu(t-\tau)}$. Однако точное выражение для пятого момента, помимо полуклассического результата, который мы и привели в (30г), должен содержать квантовые поправки, причем эти поправки зависят от третьих моментов невозмущенных внешним полем полос. Например, если учесть взаимодействие лишь с полносимметричными колебаниями, то квантовая поправка к величине $M_5^{(1)}$ равна $5\mu_3^{(1)} + 4\mu_3^{(12)} + \mu_3^{(2)}$, где $\mu_3^{(1)}$ и $\mu_3^{(2)}$ — третьи моменты полос, $\mu_3^{(12)}$ — корреляционный параметр. Следствием указанной приближенности формулы (30г) является соотношение

$$\frac{2M_5^{(3)} - M_5^{(2)}}{2M_4^{(3)} - M_4^{(2)}} = \varepsilon_{21},$$

которое справедливо лишь в полуклассическом приближении, что при сравнении с экспериментом позволяет в какой-то мере использовать его для выяснения вопроса: справедливо ли это приближение для данной физической системы.

В заключение отметим, что, поскольку вычисленные моменты относятся к интегральной полосе (т. е. учитывают вклад как разрешенной, так и запрещенной полос, деформированных внешним полем, а также интерференционные члены), то практически их удобно использовать, если полосы перекрываются, т. е. когда ДСЭ заметно отличается от первой производной разрешенной полосы. Если же полосы не перекрываются, то становятся актуальными изменения моментов, относящиеся, например, только к разрешенной полосе, причем наиболее существенны изменения нулевого и первого моментов [10].

Автор признателен А. А. Каплянскому, а также рецензенту работы за ряд полезных замечаний.

Литература

[1] C. H. Henry, S. E. Schnatterly, C. P. Slichter. Phys. Rev., *137*, A 583, 1965.
[2] F. Lüty. Surface Science, *37*, 120, 1973.
[3] M. Bonciani, U. H. Grassano, R. Rossei. Phys. Rev. B, *12*, 5855, 1973.
[4] В. Л. Шехтман. Опт. и спектр., *42*, 122, 1977.
[5] Г. Л. Бир, Г. Е. Пикус. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. «Наука», М., 1972.
[6] Дж. Най. Физические свойства кристаллов. ИЛ, М., 1960.
[7] Y. Toyozawa, M. Inoue. J. Phys. Soc. Japan, *21*, 1663, 1966.
[8] U. M. Grassano, G. Margaritondo, R. Rosei. Phys. Rev., *B2*, 3319, 1970.
[9] F. S. Ham. Phys. Rev. B, *8*, 2926, 1973.
[10] W. Gebhardt. Phys. Rev., *159*, 726, 1967.

Поступило в Редакцию 5 апреля 1976 г.