

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СПЕКТРЫ $\text{CaF}_2\text{-Co}^{2+}$, ИНДУЦИРОВАННЫЕ НЕЧЕТНЫМИ КОЛЕБАНИЯМИ

В. Н. Медведев

Обсуждаются особенности поляризационной зависимости сдвига центра тяжести и наличие уширения во внешнем электрическом поле полосы поглощения $\lambda = 540$ нм в $\text{CaF}_2\text{-Co}^{2+}$, отвечающей запрещенному по четности переходу ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, индуцированному нечетными колебаниями. Для объяснения наблюдаемых явлений предлагается учитывать одновременно смешивание состояний противоположной четности внешним электрическим полем и нечетными колебаниями в рамках линейного электрон-фонового взаимодействия.

В [1] обсуждались особенности поведения во внешнем электрическом поле широкополосных спектров $K(\nu)$ безинверсионных центров, т. е. центров, в разложении внутрикристаллического потенциала которых присутствуют статические нечетные члены $U_{\text{кр.}}^n$. В центросимметричных кристаллах благодаря наличию «ориентационного» вырождения безинверсионных центров [2] в результате линейного (по внешнему полю \mathcal{E}) сдвига уровней $\Delta\nu_{\text{л}i} \sim \frac{\langle g | e\delta\bar{r} | u \rangle \langle u | eU_{\text{кр.}}^n | g \rangle}{\Delta} \sim \frac{e^2\bar{r}^2}{\Delta} \mathcal{E}_{\text{кр.}}^n \mathcal{E}$ и линейного изменения интенсивностей переходов $\Delta I_{\text{л}i} \sim d^2 \frac{\langle g | e\delta\bar{r} | u \rangle \langle u | eU_{\text{кр.}}^n | g \rangle}{\Delta^2} \sim d^2 \frac{e^2\bar{r}^2}{\Delta} \mathcal{E}_{\text{кр.}}^n \mathcal{E}$ в отдельных центрах [d^2 — интенсивность разрешенного электрически дипольного перехода; $\Delta = E_g - E_u$ — расстояние между взаимодействующими четными (g) и нечетными (u) возбужденными состояниями, $\mathcal{E}_{\text{кр.}}^n$ — напряженность нечетного статического внутрикристаллического поля] суммарные полосы от всех групп центров в поле могут испытывать изменение 2-го центрального момента $\Delta\sigma_2 = \frac{1}{I} \sum_i I_i \Delta\nu_{\text{л}i}^2 \sim \left(\frac{e^2\bar{r}^2}{\Delta} \mathcal{E}_{\text{кр.}}^n \mathcal{E} \right)^2$ (уширение) и сдвиг центра тяжести $\Delta\bar{\nu}' = \frac{1}{I} \sum_i \Delta I_{\text{л}i} \Delta\nu_{\text{л}i} \sim \frac{d^2}{I} \frac{(e^2\bar{r}^2)^2}{\Delta^3} (\mathcal{E}_{\text{кр.}}^n \mathcal{E})^2$, связанный с перераспределением интенсивности между симметричными компонентами расщепления.

По-видимому, проявления аналогичных явлений уширения полос и сдвига их центра тяжести, связанного с перераспределением интенсивности внутри полосы во внешнем поле, следует ожидать и в спектрах инверсионных центров в случае их взаимодействия с нечетными колебаниями, когда в потенциале кристаллического поля появляются нечетные добавки $U_{\text{зк.}}^n \sim \frac{\partial U(R, r)}{\partial R} \Delta R$ в результате «динамических» смещений ΔR примеси или дефекта из центра инверсии. Поскольку частота колебаний мала по сравнению с частотой электронных переходов, то переходы, которые имеют место в момент смещения примеси или дефекта из центра инверсии, фактически происходят в безинверсионном центре. При этом, поскольку симметрия кристалла в целом не нарушается, в каждый момент времени ситуация аналогична статическому ориентационному вырожде-

нию, т. е. имеется равновероятное распределение центров с противоположным знаком проекции индуцированной смещением $\Delta \mathbf{R}$ нечетной компоненты кристаллического поля $U_{\text{ок.}}^{\text{н}}$. Внешнее поле \mathcal{E} вызывает в них в этот момент времени разного знака линейное по \mathcal{E} изменение интенсивности $\Delta I_{\lambda_i} \sim d^2 \frac{e^{2r^2}}{\Delta^2} \mathcal{E}_{\text{ок.}}^{\text{н}} \mathcal{E}$ и частоты перехода $\Delta \nu_{\lambda_i} \sim \frac{e^{2r^2}}{\Delta} \mathcal{E}_{\text{ок.}}^{\text{н}} \mathcal{E}$ ($\mathcal{E}_{\text{ок.}}^{\text{н}}$ — напряженность переменного нечетного внутрискристаллического поля, индуцированного колебаниями), что приводит к уширению $\Delta \sigma_2 \sim \left(\frac{e^{2r^2}}{\Delta} \mathcal{E}_{\text{ок.}}^{\text{н}} \mathcal{E} \right)^2$ и дополнительному сдвигу центра тяжести электронно-колебательной полосы $\Delta \bar{\nu}' \sim \frac{d^2 (e^{2r^2})^2}{I \Delta^3} (\mathcal{E}_{\text{ок.}}^{\text{н}} \mathcal{E})^2$ (наряду с обычным квадратичным сдвигом уровней $\Delta \nu_{\text{кв.}} \sim \frac{e^{2r^2}}{\Delta} \mathcal{E}^2$ и изменением интенсивности всей полосы $\Delta I \sim \frac{e^{2r^2}}{\Delta^2} \mathcal{E}^2$).

По-видимому, такие «динамические» линейные явления должны быть сильнее выражены в спектрах, запрещенных по четности переходов, индуцированных нечетными колебаниями, поскольку в этом случае все элементарные переходы, дающие вклад в наблюдаемую интенсивность невозмущенной полосы, происходят при нецентросимметричной конфигурации окружения.

В [3] с помощью метода моментов установлено, что в $\text{CaF}_2\text{-Co}^{2+}$ полоса поглощения $\lambda = 540$ нм, отвечающая запрещенному по четности переходу ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, индуцированному нечетными колебаниями [4], во внешнем электрическом поле наряду с возгоранием [5] испытывает заметные (больше погрешности) сдвиг центра тяжести и уширение. Порядок величины и соотношение вкладов в изменение коэффициента поглощения в поле сдвига $\Delta \bar{\nu}$ и возгорания ΔI полосы соответствуют запрещенному по четности характеру перехода ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ и могут быть объяснены и без учета электронно-колебательной природы полосы в модели взаимодействия возбужденных чисто электронных состояний противоположной четности ($3d^n$ и $3d^{n-1} 4p$). Однако, как будет показано ниже, эта модель не объясняет наблюдаемых в $\text{CaF}_2\text{-Co}^{2+}$ поляризационных особенностей (разный знак) сдвига центра тяжести¹ и наличие уширения электро-колебательной полосы ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$.

Теоретически характер ориентационной зависимости сдвига центра тяжести (изменения первого момента) электронно-колебательных полос от направления внешнего поля \mathcal{E} и поляризации света \mathbf{E} исследовался в [6]. Наблюдаемые в $\text{CaF}_2\text{-Co}^{2+}$ зависимости $\Delta \bar{\nu}$ полосы ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ от направления \mathcal{E} и \mathbf{E} не противоречат рассчитанным в [6] для перехода $\Gamma_2^+ \rightarrow \Gamma_4^+$ ($A_{2g} \rightarrow T_{1g}$) даже в пренебрежении мультиплетной структурой состояний ${}^4A_{2g}$ и ${}^4T_{1g}$ и спин-орбитальным взаимодействием. Сравнение экспериментальных для ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ и расчетных для $\Gamma_2^+ \rightarrow \Gamma_4^+$ ($A_{2g} \rightarrow T_{1g}$) (табл. IV в [6]) значений $\Delta \bar{\nu}$ ($\Delta \bar{E}$ в [6]) при $\mathcal{E} \parallel \langle 111 \rangle$ и $\mathcal{E} \parallel \langle 100 \rangle^2$ дает для $\text{CaF}_2\text{-Co}^{2+}$ значения параметров $|A_1| \leq 1 \cdot 10^{-13} \frac{\text{см}^{-1}}{(\text{В/см})^2}$, $A_3 \simeq 5 \times 10^{-13} \frac{\text{см}^{-1}}{(\text{В/см})^2}$, $A_5 \simeq 4 \cdot 10^{-12} \frac{\text{см}^{-1}}{(\text{В/см})^2}$. Однако по рассмотренной в [3] причине сложной спин-орбитальной структуры полосы ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ этим параметрам (как и при интерпретации особенностей ориентационной зависи-

¹ В $\text{CaF}_2\text{-Co}^{2+}$ качественно наблюдается аналогичная поляризационная зависимость (разный знак) сдвига центра тяжести. Однако величина сдвига (в поле $\mathcal{E} = 115$ кВ/см) сравнима с погрешностью измерений (см. табл. 1 в [3]).

² В выражениях для $\Delta \bar{E}$ в табл. IV в [6] при $\mathcal{E} \parallel [110]$, $\mathbf{E} \parallel [001]$, по-видимому, допущена опечатка, поскольку при $\mathcal{E} \parallel [110]$ не выполняется соотношение $\Delta \bar{E}_{[110]}^{[110]} + \Delta \bar{E}_{[1\bar{1}0]}^{[110]} + \Delta \bar{E}_{[001]}^{[110]} = \Delta \bar{E}_{\parallel}^{\langle 111 \rangle} + 2\Delta \bar{E}_{\perp}^{\langle 111 \rangle} = \Delta \bar{E}_{\parallel}^{\langle 001 \rangle} + 2\Delta \bar{E}_{\perp}^{\langle 001 \rangle}$, которому в кубических кристаллах должны удовлетворять дифференциальные моменты, пропорциональные \mathcal{E}^2 [7].

мости от \mathcal{E} и E возгорания полосы ΔI в [3]) не следует придавать смысл, определенный выражением (36) в [6] для уровня $T_1(\Gamma_4)$. Слабая зависимость $\Delta\bar{\nu}$ от направления поля \mathcal{E} (табл. I [3]) может быть связана как со случайным соотношением параметров A_1, A_3, A_5 уровня T_{1g} , так и с неэлементарной структурой перехода ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$. Во втором случае параметры A_1, A_3, A_5 , определенные выше из эксперимента, представляют собой сумму соответствующих параметров всех подуровней состояния ${}^4T_{2g}$, взятых с определенным весом. Следует обратить, однако, внимание на то обстоятельство, что в данном случае чисто электронный механизм взаимодействия четного состояния ${}^4T_{2g}(3d^n)$ только с вышележащими нечетными состояниями $3d^{n-1}4p$ во внешнем поле не объясняет наблюдаемого соотношения $|A_3|, |A_5| > A_1$ и $A_3, A_5 > 0$, поскольку в этой модели все поправки к энергиям всех подуровней ${}^4T_{1g}$ оказываются отрицательны $A_1, A_3, A_5 < 0$ и $|A_3|, |A_5| < |A_1|$, из-за чего сдвиг центра тяжести полосы ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ при любом направлении \mathcal{E} и E должен происходить только в длинноволновую сторону ($\Delta\bar{\nu} < 0$).

Наблюдаемое в $\text{CaF}_2\text{-Co}^{2+}$ (в поляризации $E \parallel \mathcal{E}$) уширение полосы (табл. I [3]), пропорциональное \mathcal{E}^2 ($\Delta\sigma_2 \sim \mathcal{E}^2$), и порядок величины $\Delta\sigma_2/\sigma_2 \sim 7 \cdot 10^{-5}$ (при $\mathcal{E} \simeq 1.6010^5$ В/см) также не могут быть объяснены при учете только квадратичного расщепления уровня T_1 , поскольку это приводит к зависимости $\Delta\sigma_2 \sim \Delta\bar{\nu}^2 \sim \mathcal{E}^4$ и величине $\Delta\sigma_2/\sigma_2 \sim \Delta\bar{\nu}^2/\sigma_2^2 \sim 5 \cdot 10^{-9}$.

В данном случае, по-видимому, следует учесть рассмотренные выше «динамические» линейные явления, возникающие в результате одновременного влияния внешнего электрического поля и линейного электрон-фононного взаимодействия с нечетными колебаниями. Каждое из этих возмущений, во-первых, проявляется в отдельности в полевой зависимости ΔI (ΔM_0) [3, 5] и температурной зависимости $I(M_0)$ [4, 5, 8]. Во-вторых, этот механизм, в принципе, как указывалось выше, объясняет оба явления: уширение и сдвиг центра тяжести. Сдвиг центра тяжести, возникающий в этой модели в результате перераспределения интенсивности внутри полосы, может иметь любой знак, поскольку определяется не только взаимным расположением четных и нечетных состояний, но также конкретной симметрией колебания и знаком проекции, индуцированной нечетным смещением компоненты кристаллического поля. В запрещенных спектрах сдвиг центра тяжести полосы $\Delta\bar{\nu} \sim \frac{d^2(e^2\bar{r}^2)^2}{I\Delta^3}(\mathcal{E}_{\text{вк.}}^n \mathcal{E})^2$, связанный с перераспределением интенсивности, как показывают оценки,³ имеет тот же порядок величины, что и квадратичные поправки к энергиям уровней $\Delta\nu_{\text{кв.}}$. В пользу механизма, учитывающего для объяснения коротковолнового сдвига центра тяжести и уширения нечетное электрон-фононное взаимодействие, говорит также и то, что взаимодействие с нечетными колебаниями в $\text{CaF}_2\text{-Co}^{2+}$ и $\text{CdF}_2\text{-Co}^{2+}$ существенно разное [4, 5, 9], в соответствии с различием значений $\Delta\bar{\nu}/\sigma\mathcal{E}^2$ и $\Delta\sigma_2/\sigma^2\mathcal{E}^2$ в этих системах (табл. I [3]).⁴

В [5] для объяснения особенностей формы спектра $\Delta K(\nu)$ при $T = -77$ К предлагается учитывать нелинейное электрон-фононное взаимодействие с нечетными колебаниями. В то же время, согласно [10], учет

³ Для разрешенных переходов $I \sim d^2$ и $\Delta\bar{\nu}' \sim \frac{(e^2\bar{r}^2)^2}{\Delta^3}(\mathcal{E}_{\text{вк.}}^n \mathcal{E})^2 < \frac{e^2\bar{r}^2}{\Delta} \mathcal{E}^2 \sim \Delta\nu_{\text{кв.}}$ при $\frac{e^2\bar{r}^2}{\Delta^2}(\mathcal{E}_{\text{вк.}}^n)^2 < 1$: для запрещенных переходов, индуцированных нечетными колебаниями, $I \sim d^2 \frac{e^2\bar{r}^2}{\Delta^2}(\mathcal{E}_{\text{вк.}}^n)$ и $\Delta\bar{\nu}' \sim \frac{e^2\bar{r}^2}{\Delta} \mathcal{E}^2 \sim \Delta\nu_{\text{кв.}}$.

⁴ В противоположность сдвигу и уширению полос ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ изменение интегральной интенсивности (нулевого момента) $\Delta I/I\mathcal{E}^2$, а также характер ориентационной зависимости ΔI от \mathcal{E} и E , не связанные с электрон-фононным взаимодействием в $\text{CaF}_2\text{-Co}^{2+}$ и $\text{CdF}_2\text{-Co}^{2+}$, практически одинаковы [3].

нелинейного электрон-фононного взаимодействия может привести лишь к слабой температурной зависимости дифференциальных моментов и поэтому (на наш взгляд) не является необходимым для объяснения формы спектра $\Delta K(\nu)$ при фиксированной температуре. Четное электрон-фононное взаимодействие высших порядков, согласно [8], практически не проявляется даже в невозмущенных спектрах $K(\nu)$, а исходная асимметрия полосы ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, которая в [5] связывается с нелинейным электрон-фононным взаимодействием, в [8] связывается с наложением на низкоэнергетический ян-теллеровский пик полосы ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ максимума перехода ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g(2G)$.

Согласно [11], в случае ян-теллеровских полос, отвечающих $A \rightarrow T$ -переходу во внешнем электрическом поле, может иметь место появление асимметрии (изменение третьего центрального момента $\Delta\sigma_3 \sim \xi^2$), связанное с расщеплением уровня T и разным вкладом во второй момент невозмущенной полосы $A \rightarrow T$ T - и E -колебаний. Это явление, однако, из-за недостаточной точности измерений в данном случае обнаружить не удается (табл. I [3]).

В заключение автор выражает благодарность И. П. Ипатовой, Ю. Е. Перлину, А. С. Субашиеву и Б. С. Цукерблату за полезные обсуждения.

Литература

- [1] В. Н. Медведев. Опт. и спектр., 42, 129, 1977.
- [2] А. А. Каплянский, В. Н. Медведев. Опт. и спектр., 23, 743, 1967.
- [3] В. Н. Медведев. Опт. и спектр., 45, 525, 1978.
- [4] G. Schwotzer, W. Ulrici. Phys. Stat. Sol. (b), 64, K115, 1974.
- [5] В. А. Крылов, В. Ульрици. ФТТ, 18, 275, 1976.
- [6] W. Gebhardt. Phys. Rev., 159, 726, 1967.
- [7] А. А. Каплянский, В. Н. Медведев, А. П. Скворцов. Опт. и спектр., 29, 905, 1970.
- [8] P. J. Alonso, R. Alcalá. Phys. Stat. Sol. (b), 81, 333, 1977.
- [9] W. Ulrici. Phys. Stat. Sol. (b), 44, K29, 1974; 62, 431, 1974.
- [10] С. Н. Henry, S. E. Schnatterly, C. P. Slichter. Phys. Rev., 137, A583, 1965.
- [11] Yu. E. Perlin, B. S. Tsukerblat, T. Singh Dod. Phys. Stat. Sol. (b), 80, 703, 1977.

Поступило в Редакцию 12 декабря 1977 г.