

КВАДРАТИЧНЫЙ ЭФФЕКТ ШТАРКА ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ КРИСТАЛЛОВ С ШИРОКОПОЛОСНЫМИ СПЕКТРАМИ ПОГЛОЩЕНИЯ. I. ПОЛУКЛАССИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

В. Л. Шехтман

Рассматривается влияние внешнего электрического поля на форму электронно-колебательной полосы поглощения примесных центров кристаллов. В рамках полуклассического приближения вычислен дифференциальный спектр электропоглощения, при этом используется также приближение взаимодействующей колебательной моды.

Одним из эффективных экспериментальных методов исследования локализованных электронных состояний в кристаллах является метод электромультипликативной спектроскопии, который позволяет детектировать сравнительно слабое возмущение оптических спектров внешним электрическим полем. Регистрируемый при этом дифференциальный спектр содержит информацию относительно электронно-колебательного взаимодействия, позволяет исследовать оптически запрещенные электронные состояния, а также оказывается полезным для выяснения физической модели примесного центра, его симметрии [1].

В данной работе рассматривается влияние внешнего электрического поля на спектры поглощения примесных центров, имеющих центр инверсии. В этом случае имеет место квадратичный эффект Штарка, обусловленный перемешиванием внешним полем электронных состояний противоположной четности. Для чистоэлектронных линий эффект выражается, как известно, в энергетическом сдвиге линий и перераспределении интенсивности между оптически разрешенными и запрещенными переходами. Приближение «жесткого» сдвига и перераспределения интенсивности используется также для интерпретации широкополосных спектров [2-4], что, однако, оправдано лишь в том случае, когда энергетическое расстояние между разрешенной и запрещенной полосами значительно больше ширины этих полос. Если же полосы перекрываются, то обусловленные внешним полем сдвиги частот электронно-колебательных переходов могут отличаться не только по величине, но даже по знаку. Поэтому изменение формы полосы поглощения во внешнем поле уже нельзя выразить в терминах «жесткого» сдвига и перераспределения интенсивности.

В теоретических работах [5, 6] вычислялись начальные моменты спектра поглощения во внешнем поле. В работе [5] было показано, что нулевой и первый моменты не зависят от внешнего поля, если оно не возмущает основное электронное состояние, а изменение второго момента определяется лишь электронным матричным элементом взаимодействия с внешним электрическим полем. С другой стороны, согласно [6], изменение второго момента интегральной полосы в поле зависит также от разности первых и соотношения вторых центральных моментов разрешенной и запрещенной полос.

Основная цель нашей работы заключается в вычислении дифференциального спектра электропоглощения (ДСЭ) — величины, непосредственно наблюдаемой на опыте. Работа состоит из трех частей. В данном сообщении используется так называемое полуклассическое приближение (классический принцип Франка—Кондона для электронно-колебательных переходов, квантовомеханическая матрица плотности при усреднении по начальным колебательным состояниям) и учитывается для простоты взаимодействие только с одной колебательной модой.

Во второй части работы вычисляется ДСЭ с учетом квантовых свойств колебаний решетки, при этом мы ограничиваемся случаем невырожденных электронных состояний.

В третьей части теории обобщается на случай вырожденных электронных состояний, когда оказывается существенным взаимодействие с непараллельными колебаниями, — эффект Яна—Теллера.

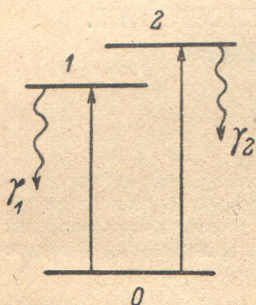


Рис. 1. Трехуровневая система. Волнистые стрелки — релаксация.

Дифференциальный спектр электропоглощения трехуровневой системы

В этом разделе мы рассмотрим спектр электропоглощения для простой модели, допускающей точное решение. Это позволит нам приближенно получить формулу «жесткого» сдвига и перераспределения интенсивности и выяснить область ее применимости.

Рассмотрим трехуровневую систему, изображенную на рис. 1, где через ε_1 и ε_2 обозначены энергии переходов 0—1 и 0—2, через γ_1 и γ_2 — однородные ширины возбужденных состояний $|1\rangle$ и $|2\rangle$. Эти ширины мы не связываем с электронно-колебательным взаимодействием, которое учтем в следующем разделе. Предполагается, что величины γ_1 и γ_2 обусловлены продольной релаксацией (например, излучательной). Предположим также, что оптический переход 0—1 разрешен, а переход 0—2 — запрещен (например, по четности). Тогда форма полосы поглощения в отсутствие внешнего электрического поля имеет вид лоренциана¹

$$I_1(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{\gamma_1}{(\omega - \varepsilon_1)^2 + \frac{\gamma_1^2}{4}} \quad (1)$$

Аналогичная модель рассматривалась в работе [7], где показано, что нормированный спектр поглощения при включении некоторого взаимодействия \mathcal{L} между состояниями $|1\rangle$ и $|2\rangle$ имеет вид

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{\gamma_1 + \alpha(\omega)}{[\omega - \varepsilon_1 - \beta(\omega)]^2 + \left[\frac{\gamma_1 + \alpha(\omega)}{2} \right]^2}, \quad (2)$$

где

$$\alpha(\omega) = |\mathcal{L}_{12}|^2 \frac{\gamma_2}{(\omega - \varepsilon_2)^2 + \frac{\gamma_2^2}{4}}, \quad \beta(\omega) = |\mathcal{L}_{12}|^2 \frac{\omega - \varepsilon_2}{(\omega - \varepsilon_2)^2 - \frac{\gamma_2^2}{4}} \quad (3)$$

В этой работе будем считать, что взаимодействие \mathcal{L} обусловлено внешним электрическим полем, так что матричный элемент \mathcal{L}_{12} равен $\mathcal{L}_{12} = -(\mathcal{E}\mathcal{P}_{12})$, где \mathcal{E} — напряженность действующего на примесный центр электрического поля, \mathcal{P}_{12} — дипольный момент перехода 1—2.

Обозначим через $\Delta(\omega)$ дифференциальный спектр электропоглощения, определяемый как разность спектров $\Delta(\omega) = I(\omega) - I_1(\omega)$. Формула

¹ В работе используется система единиц, в которой постоянная Планка $\hbar = 1$.

(2) представляет точный результат для данной модели. Он справедлив при любом значении \mathcal{L}_{12} . При достаточно слабом взаимодействии \mathcal{L} величину $\Delta(\omega)$ можно разложить в ряд по степеням величин $\alpha(\omega)$ и $\beta(\omega)$, причем в первом приближении, квадратичном по полю \mathcal{E} , получаем

$$\Delta(\omega) = \alpha(\omega) \frac{\partial I_1(\omega)}{\partial \gamma_1} + \beta(\omega) \frac{\partial I_1(\omega)}{\partial \varepsilon_1}. \quad (4)$$

Нетрудно проверить, что это выражение тождественно равно следующему:

$$\Delta(\omega) = |\mathcal{L}_{12}|^2 \left\{ I_2(\omega) \frac{dP_1(\omega)}{d\omega} - I_1(\omega) \frac{dP_2(\omega)}{d\omega} + \frac{d}{d\omega} [P_2(\omega) I_1(\omega)] \right\}, \quad (5)$$

где

$$I_j(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{\gamma_j}{(\omega - \varepsilon_j)^2 + \frac{\gamma_j^2}{4}}, \quad P_j(\omega) = \frac{\varepsilon_j - \omega}{(\omega - \varepsilon_j) + \frac{\gamma_j^2}{4}}, \quad j=1, 2. \quad (6)$$

Величины $I_1(\omega)$ и $I_2(\omega)$ описывают соответственно форму разрешенной и запрещенной полос в отсутствие внешнего поля.²

Рассмотрим некоторые частные случаи выражений (3)–(5). Если выполняется условие $\gamma_1 \ll \gamma_2$ (квазистационарный разрешенный уровень на фоне запрещенного сплошного спектра), то независимо от величины $\varepsilon_{21} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$, влияние внешнего поля \mathcal{E} сводится, как это видно из (3), к «жесткому» сдвигу разрешенной полосы на величину $\beta(\varepsilon_1) = |\mathcal{L}_{12}|^2 \times \varepsilon_{12} \left(\varepsilon_{21}^2 + \frac{\gamma_2^2}{4} \right)$ и ее «жесткому» уширению на величину $\alpha(\varepsilon_1) = |\mathcal{L}_{12}|^2 \times \gamma_2 \left(\varepsilon_{21}^2 + \frac{\gamma_2^2}{4} \right)$, которая равна вероятности индуцированного внешним электрическим полем безызлучательного перехода $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ в единицу времени. При этом формула (4) следует из (3) при дополнительном условии $\alpha(\varepsilon_1) \ll \gamma_1$, $|\beta(\varepsilon_1)| \ll \gamma_1$, т. е. при достаточно слабом электрическом поле.

При соотношении $\gamma_1 \gg \gamma_2$ (оптически запрещенный квазистационарный уровень на фоне разрешенного сплошного спектра) формула (3) независимо от величины ε_{21} соответствует, как нетрудно показать, формуле Фано для «антирезонанса» в спектре поглощения [8, 9]. При этом на резонансной частоте $\omega = \varepsilon_2$ поглощение отсутствует, если $\gamma_2 \rightarrow 0$.

Рассмотрим дифференциальный спектр при условии $\gamma_1 \ll |\varepsilon_{21}|$, $\gamma_2 \ll |\varepsilon_{21}|$. В этом случае удобнее исходить из выражения (5), причем в спектральной области запрещенной полосы можно положить $dP_1(\omega)/d\omega \approx 1/\varepsilon_{21}^2$, а в спектральной области разрешенной полосы $P_2(\omega) \approx 1/\varepsilon_{21}$, $dP_2(\omega)/d\omega \approx 1/\varepsilon_{21}$. Таким образом, выражение (5) сводится к формуле «жесткого» сдвига и перераспределения интенсивности

$$\Delta(\omega) \approx \frac{|\mathcal{L}_{12}|^2}{\varepsilon_{21}^2} [I_2(\omega) - I_1(\omega)] + \frac{|\mathcal{L}_{12}|^2}{\varepsilon_{21}} \frac{dI_1(\omega)}{d\omega}. \quad (7)$$

Строго говоря, формула (7) получается в пределе $\gamma_1 \rightarrow 0$, $\gamma_2 \rightarrow 0$ при условии $|\mathcal{L}_{12}|^2 \ll \varepsilon_{21}^2$ и поэтому может быть записана в виде

$$\Delta(\omega) = \frac{|\mathcal{L}_{12}|^2}{\varepsilon_{21}^2} [\delta(\omega - \varepsilon_2) - \delta(\omega - \varepsilon_1)] + \frac{|\mathcal{L}_{12}|^2}{\varepsilon_{21}} \frac{d}{d\omega} \delta(\omega - \varepsilon_1), \quad (7a)$$

где $\delta(\omega - \varepsilon)$ — δ -функция.

² Спектры $I_1(\omega)$, $I_2(\omega)$ нормированы на единицу и поэтому не зависят от сил осцилляторов электронных переходов.

Д и ф ф е р е н ц и а л ь н ы й с п е к т р э л е к т р о н н о - к о л е б а т е л ь н о й п о л о с ы в п о л у к л а с с и ч е с к о м п р и б л и ж е н и и

Как уже отмечалось, формула (7) обычно используется для интерпретации спектров электропоглощения примесных центров в кристаллах, при этом широкополосные спектры в отсутствие поля аппроксимируются гауссовскими функциями, так что ³

$$I_j(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} e^{-\frac{(\omega - \varepsilon_j)^2}{2\sigma_j^2}}, \quad (8)$$

где $j=1, 2$ соответственно для оптически разрешенной и запрещенной полосы. Такая экстраполяция области применимости формулы (7) представляется не обоснованной. Это, в частности, сказывается в том, что изменение второго центрального момента спектра в поле, соответствующее формулам (7), (8), равно

$$\Delta M_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (\omega - \varepsilon_1)^2 \Delta(\omega) d\omega = |\mathcal{L}_{12}|^2 \left(1 + \frac{\sigma_2^2 - \sigma_1^2}{\varepsilon_{21}^2} \right) \quad (9)$$

и по существу отличается от результата $\Delta M_2 = |\mathcal{L}_{12}|^2$, полученного в работе [5], где было последовательно учтено электронно-колебательное взаимодействие.

Некорректность формулы (7) для электронно-колебательных полос подтверждается также следующим примером. Предположим, что для некоторой системы «а» смещения

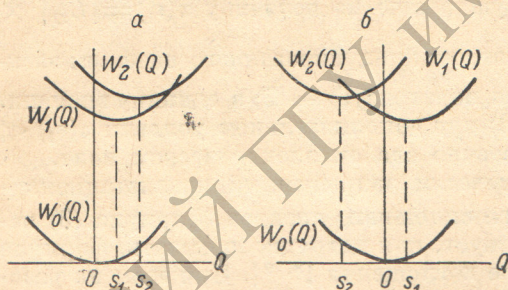


Рис. 2. Адиабатические потенциалы трехуровневой системы.

а — $\text{sign}(s_1, s_2) > 0$, б — $\text{sign}(s_1, s_2) < 0$.

положений равновесия нормальных колебаний при электронных переходах 0—1 и 0—2 одинаковы по знаку, например, как на рис. 2, а. Пусть для другой системы «б» эти смещения различны по знаку, но по величине такие же, как в случае «а» (рис. 2, б). Это означает, что в случае «а» для обоих переходов 0—1 и 0—2 атомы окружения выталкиваются (или, наоборот, притягиваются) из области примесного центра; в случае «б» выталкивание для одного из переходов отвечает

притяжению для другого. Спектры поглощения для переходов 0—1 и 0—2 в отсутствие поля в случаях «а» и «б» совпадают: $I_j^{(a)}(\omega) = I_j^{(b)}(\omega)$, $j=1, 2$. Поэтому и ДСЭ, вычисленные по (7), совпадают: $\Delta^{(a)}(\omega) = \Delta^{(b)}(\omega)$. Однако понятно, что на самом деле ДСЭ $\Delta^{(a)}$ и $\Delta^{(b)}$ должны отличаться, так как энергетические разности $W_2^{(a)}(Q) - W_1^{(a)}(Q)$ и $W_2^{(b)}(Q) - W_1^{(b)}(Q)$ в случаях «а» и «б» совершенно различны.

Обозначим через Q «взаимодействующую» колебательную моду [10] частоты Ω .⁴ Так как электронные состояния предполагаются невырожденными, то эта мода описывает полностью симметричное смещение ионов окружения. Пусть s_1 и s_2 — смещения положений равновесия моды Q

³ В этом разделе через ε обозначается энергия в максимуме полосы; энергия бесфоновонного перехода будет обозначена через E .

⁴ В этом сообщении предполагается, что переходы 0—1 и 0—2 взаимодействуют с одной и той же модой Q , которая рассматривается как нормальное колебание. Строго говоря, это справедливо в случае взаимодействия с одним лишь локальным колебанием.

при электронных переходах 0—1 и 0—2 соответственно, E_1 и E_2 — энергии бесфононных переходов, так что адиабатические потенциалы в электронных состояниях $|0\rangle$, $|1\rangle$, $|2\rangle$ соответственно равны (рис. 2).

$$W_0(Q) = \frac{1}{2} \Omega Q^2, \quad W_j(Q) = E_j + \frac{1}{2} \Omega (Q - s_j)^2, \quad j=1, 2. \quad (10)$$

Нормированный на единицу спектр поглощения в отсутствие внешнего поля ($\mathcal{L}=0$) в полуклассическом приближении равен [11]

$$I_1(\omega) = \frac{1}{z} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(Q) \delta[\omega + W_0(Q) - W_1(Q)] dQ = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_1} e^{-\frac{(\omega - \varepsilon_1)^2}{2\sigma_1^2}}, \quad (11)$$

где δ — дельта-функция, $\rho(Q) = \exp[-Q^2 \text{th}(\beta\Omega/2)]$ — квантовомеханическое тепловое распределение гармонического осциллятора, $\beta = 1/kT$, $z = \int \rho(Q) dQ = \sqrt{\pi(2\bar{n} + 1)}$, ε_1 — энергия перехода в максимуме полосы: $\varepsilon_1 = E_1 + (\Omega/2)s_1^2$, $\sigma_1^2 = (\Omega^2/2)s_1^2(2\bar{n} + 1)$ — второй момент полосы, $\bar{n} = (e^{\beta\Omega} - 1)^{-1}$.

Форму полосы поглощения запрещенного перехода 0—2 также будем считать гауссовской (см. (8)), причем $\varepsilon_2 = E_2 + (\Omega/2)s_2^2$, $\sigma_2^2 = (\Omega^2/2)s_2^2(2\bar{n} + 1)$.

Нетрудно видеть, что ДСЭ можно представить как

$$\Delta(\omega) = \frac{1}{z} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(Q) \Delta(\omega, Q) dQ, \quad (12)$$

где $\Delta(\omega, Q)$ имеет смысл дифференциального спектра при фиксированном значении Q . Вычисление величины $\Delta(\omega, Q)$ адекватно решению двухуровневой задачи, рассмотренной в предыдущем разделе, при следующих значениях параметров $\varepsilon_1 = W_1(Q) - W_0(Q) = W_{10}(Q)$, $\varepsilon_2 = W_{20}(Q)$. При этом, поскольку величина $|W_{21}(Q)|^2$ значительно больше матричного элемента $|\mathcal{L}_{12}|^2$,⁵ то для $\Delta(\omega, Q)$ можно воспользоваться формулой «жесткого» сдвига и перераспределения интенсивности (7а), которую, таким образом, мы принимаем для элементарных электронно-колебательных полосок

$$\Delta(\omega, Q) = \frac{|\mathcal{L}_{12}|^2}{W_{21}^2(Q)} \{ \delta[\omega - W_{20}(Q)] - \delta[\omega - W_{10}(Q)] \} + \frac{|\mathcal{L}_{12}|^2}{W_{21}(Q)} \frac{d}{d\omega} \delta[\omega - W_{10}(Q)]. \quad (13)$$

Подставляя формулу (13) в выражение (12) и выполняя интегрирование, получаем следующее выражение для ДСЭ всей полосы:

$$\Delta(\omega) = -a_1(\omega) I_1(\omega) + a_2(\omega) I_2(\omega) + \frac{d}{d\omega} [b(\omega) I_1(\omega)] = a_2(\omega) \left[-\frac{\sigma_1}{\sigma_2} I_1(\omega) + I_2(\omega) \right] + b(\omega) \frac{dI_1(\omega)}{d\omega}, \quad (14)$$

где

$$a_1(\omega) = \frac{|\mathcal{L}_{12}|^2}{\left[\varepsilon_{21} \pm (\omega - \varepsilon_1) \frac{\sigma_2 \mp \sigma_1}{\sigma_1} \right]^2}, \quad a_2(\omega) = \frac{\sigma_2^2}{\sigma_1^2} a_1(\omega), \quad b(\omega) = \frac{|\mathcal{L}_{12}|^2}{\varepsilon_{21} \pm (\omega - \varepsilon_1) \frac{\sigma_2 \mp \sigma_1}{\sigma_1}}. \quad (15)$$

⁵ Исключение представляет сравнительно узкая спектральная область (а именно $|\omega - \varepsilon^*| \leq \mathcal{L}_{12}$) пересечения адиабатических потенциалов, где $W_{10}(Q) = W_{20}(Q) = \varepsilon^*$ и, следовательно дифференциальный спектр нелинейно зависит от $|\mathcal{L}_{12}|^2$. Мы не учитываем это квазипересечение потенциалов W_1 и W_2 в поле \mathcal{E} , так как оно несущественно для широкополосных спектров, когда $\sigma_1, \sigma_2 \gg |\mathcal{L}_{12}|$.

В формулах (15) верхний знак соответствует случаю, когда смещения s_1 и s_2 имеют одинаковый знак $\text{sign}(s_1 s_2) > 0$ (рис. 2, а), нижний, когда они разного знака $\text{sign}(s_1 s_2) < 0$ (рис. 2, б). Первое слагаемое в выражении (14) отвечает уменьшению интенсивности разрешенной полосы, второе — возгоранию запрещенной полосы, и третье — сдвигу разрешенной полосы. Характерным является в отличие от формулы (7) «нежесткость» сдвига и перераспределения интенсивности, т. е. зависимость коэффициентов a_1, a_2, b от частоты падающего света ω . Если же ширины полос одинаковы $\sigma_1 = \sigma_2$, и, кроме того, $\text{sign}(s_1 s_2) > 0$, то имеет место формула (7), при этом в качестве параметра ε_{21} в этой формуле появляется разность первых моментов полос. Формула (7) справедлива также, если спектры $I_1(\omega)$ и $I_2(\omega)$ достаточно разнесены по частоте, т. е. не перекрываются: $\sigma_1 \ll |\varepsilon_{21}|, \sigma_2 \ll |\varepsilon_{21}|$. Действительно, в этом случае функции $a_1(\omega), a_2(\omega), b(\omega)$ медленно изменяются на фоне спектров $I_1(\omega), I_2(\omega)$, так что можно приближенно положить $a_1 \approx a_1(\varepsilon_1) = |\mathcal{L}_{12}|^2 / \varepsilon_{21}^2, a_2 \approx a_2(\varepsilon_2) = |\mathcal{L}_{12}|^2 / \varepsilon_{21}^2, b \approx b(\varepsilon_1) = |\mathcal{L}_{12}|^2 / \varepsilon_{21}$.

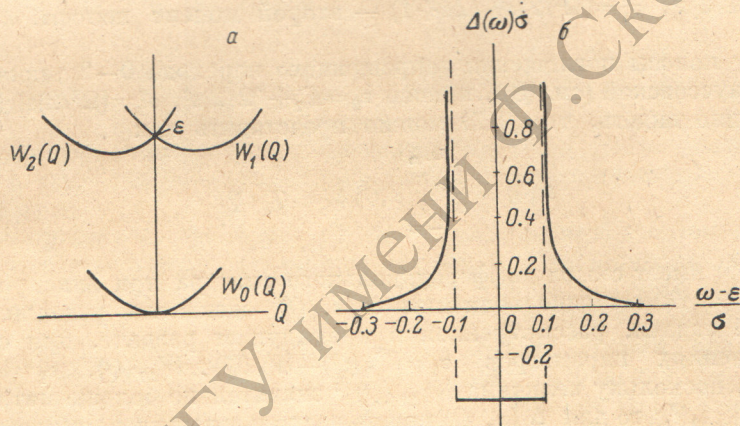


Рис. 3. Адиабатические потенциалы (а) и дифференциальный спектр в области максимума полосы (б) при значении параметров $s_1 = -s_2, \varepsilon_{21} = 0, |\mathcal{L}_{21}| = \sigma_1/10$.

Таким образом, приближение «жесткого» сдвига и перераспределения интенсивности справедливо либо, если величина $|\varepsilon_{21}|$ достаточно велика, либо при $\sigma_1 = \sigma_2, \text{sign}(s_1 s_2) > 0$. В последнем случае при дополнительном условии $\varepsilon_{21} = 0$ эффект сводится, как это следует из (7), к уширению разрешенной полосы⁶

$$\Delta(\omega) = \frac{1}{2} |\mathcal{L}_{12}|^2 \frac{d^2 I_1(\omega)}{d\omega^2} = \frac{|\mathcal{L}_{12}|^2}{2\sigma_1} \frac{\partial I_1(\omega)}{\partial \sigma_1} \quad (16)$$

Рассмотрим случай, когда $\varepsilon_2 = \varepsilon_1 = \varepsilon, \sigma_2 = \sigma_1 = \sigma$ и $\text{sign}(s_1 s_2) < 0$. Тогда из (14), (15) следует выражение

$$\Delta(\omega) = \frac{|\mathcal{L}_{12}|^2}{2\sigma^2} I_1(\omega) \frac{(\omega - \varepsilon)^2 + \sigma^2}{(\omega - \varepsilon)^2}, \quad (17)$$

которое, однако, не корректно в центре полосы. Это объясняется тем, что формулы (13)—(15) не справедливы в области пересечения адиабатических потенциалов (см. сноску 5), где ДСЭ нельзя считать пропорциональным квадрату взаимодействия $|\mathcal{L}_{12}|^2$. В данном случае точное по возмущению \mathcal{L} и полуклассическое по электронно-колебательному взаимо-

⁶ Как следует из более точной теории (см. следующее сообщение), условие $\sigma_1 = \sigma_2, \text{sign}(s_1 s_2) > 0$ оказывается достаточным для справедливости формулы (7), и, следовательно, (16) лишь в случае взаимодействия только с локальным колебанием

действую выражение для спектра поглощения в поле имеет вид (см. Приложение)

$$I(\omega) = I_1(\omega) e^{\frac{|\mathcal{L}_{12}|^2}{2\sigma^2}} \frac{|\omega - \varepsilon|}{\sqrt{(\omega - \varepsilon)^2 - |\mathcal{L}_{12}|^2}} \Theta(|\omega - \varepsilon| - |\mathcal{L}_{12}|), \quad (18)$$

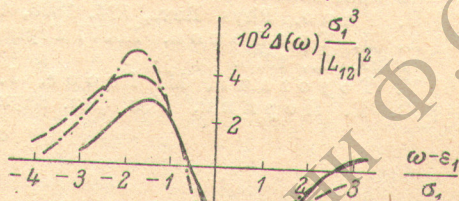
где $\Theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0; \\ 0, & x < 0. \end{cases}$ Интересно, что в области центра полосы, где $|\omega - \varepsilon| < |\mathcal{L}_{12}|$, поглощение отсутствует, причем ширина этого провала в спектре пропорциональна напряженности внешнего поля. Дифференциальный спектр, соответствующий (18), равен (рис. 3)

$$\Delta(\omega) = I_1(\omega) \left\{ \left[e^{\frac{|\mathcal{L}_{12}|^2}{2\sigma^2}} \frac{|\omega - \varepsilon|}{\sqrt{(\omega - \varepsilon)^2 - |\mathcal{L}_{12}|^2}} - 1 \right] \times \right. \\ \left. \times \Theta(|\omega - \varepsilon| - |\mathcal{L}_{12}|) - \Theta(|\mathcal{L}_{12}| - |\omega - \varepsilon|) \right\}. \quad (19)$$

В области $|\omega - \varepsilon| > |\mathcal{L}_{12}|$ при $|\mathcal{L}_{12}|^2 \ll \sigma^2$ отсюда следует (17).

Рис. 4.

Сплошная линия — ДСЭ, соответствующий выражению (14) при значениях параметров $\sigma_2 = 3\sigma_1$, $\varepsilon_{21} = 6\sigma_1$, $\text{sign}(s_1 s_2) > 0$; штриховая линия — экспериментальный ДСЭ М-центров в LiF по [4]; штрих-пунктирная линия — то же в NaF [4].



На рис. 4 изображен дифференциальный спектр, вычисленный по формуле (14) при $\sigma_2 = 3\sigma_1$, $\varepsilon_{21} = 6\sigma_1$, $\text{sign}(s_1 s_2) > 0$. При этих значениях параметров формула (14) приближенно описывает сдвинутую по частоте на $\sigma_1/2$ первую производную разрешенной полосы $I_1(\omega)$ и качественно правильно отражает ДСЭ М-центров окраски, что оказывается невозможным в приближении (7). Детальное сравнение теории с экспериментом для М-центров рассматривается.

Моменты дифференциального спектра будут вычислены в третьей части работы. Там, в частности, показано, что в согласии с [5] выражение (14) соответствует изменению второго момента в поле на величину $|\mathcal{L}_{12}|^2$, а нулевой и первый моменты не изменяются.

Автор благодарен А. А. Каплянскому, В. Н. Медведеву, К. Пойкеру, В. А. Крылову за полезные обсуждения и замечания.

Приложение

Из (11), (2) следует, что спектр поглощения во внешнем поле равен

$$I(\omega) = \frac{1}{z} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(Q) \delta \left\{ \frac{[\omega - W'_{10}(Q)][\omega - W'_{20}(Q)]}{\omega - W_{10}(Q)} \right\} dQ = \\ = \frac{1}{z} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(Q) \left[\frac{W'_{10} - W_{10}}{W'_{10} - W'_{20}} \delta(\omega - W'_{10}) + \frac{W'_{20} - W_{10}}{W'_{20} - W'_{10}} \delta(\omega - W'_{20}) \right] dQ, \quad (\text{П. 1})$$

где $W'_{10} = W'_1 - W_0$, $W'_{20} = W'_2 - W_0$; $W'_1(Q)$ и $W'_2(Q)$ — адиабатические потенциалы состояний $|1\rangle$ и $|2\rangle$ в поле \mathcal{E} , так что

$$W'_{10} = \frac{1}{2} (W_{10} + W_{20} + \sqrt{W_{21}^2 + 4|\mathcal{L}_{12}|^2}) \quad (\text{П. 2a})$$

$$W'_{20} = \frac{1}{2} (W_{10} + W_{20} - \sqrt{W_{21}^2 + 4|\mathcal{L}_{12}|^2}). \quad (\text{П. 2б})$$

При $s_1 = -s_2 \equiv s$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_1 \equiv \varepsilon$ получаем

$$W'_{10} = \varepsilon + \sqrt{s^2 Q^2 + |\mathcal{L}_{12}|^2}, \quad (\text{П. 3а})$$

$$W'_{20} = \varepsilon - \sqrt{s^2 Q^2 + |\mathcal{L}_{12}|^2}. \quad (\text{П. 3б})$$

Подставляя (П. 3) в (П. 1) и выполняя интегрирование, получаем формулу (18).

Литература

- [1] F. Lüty. Surface Science, *37*, 420, 1973.
- [2] G. Chiarotti, U. M. Grassano, G. Margaritondo, R. Rosei. Nuovo Cimento, *64B*, 159, 1969.
- [3] U. M. Grassano, G. Margaritondo, R. Rosei. Phys. Rev., *B2*, 3319, 1970.
- [4] L. A. De Werd. Phys. St. Sol., *52*, 207, 1972.
- [5] C. H. Henry, S. E. Shnatterly, C. P. Slichter. Phys. Rev., *137*, A583, 1965.
- [6] Ю. Е. Перлин, Е. Ю. Перлин. ФТТ, *10*, 3423, 1968.
- [7] Е. Д. Трифонов, В. Л. Шехтман. Физика примесных центров в кристаллах. 585, Таллин, 1972; ФТТ, *11*, 2985, 1969.
- [8] U. Fano. Phys. Rev., *124*, 1866, 1961.
- [9] Е. Д. Трифонов. XXVI Герценовские чтения, *38*, ЛГПИ им. А. И. Герцена, Л., 1973.
- [10] Y. Toyozawa, M. Inoue. J. Phys. Japan, *21*, 1663, 1966.
- [11] Ю. Е. Перлин. Усп. физ. наук, *80*, 553, 1963.

Поступило в Редакцию 19 мая 1975 г.