О. В. А л и ф а н о в (Москва, МГГУ). **К расчету температурной зависимости оптических спектров в диэлектрических кристаллах.**

В теории оптических спектров, возникающих при электронно-колебательных переходах в локальных центрах (ЛЦ) диэлектрических кристаллов, важные результаты получены с использованием адиабатического приближения для определения состояний примесного центра. При этом наблюдаемые полосы поглощения и люминесценции интерпретируются как переходы между поверхностями адиабатических потенциалов, у которых равновесные значения нормальных координат смещены друг относительно друга. Максимумы указанных полос соответствуют франк–кондоновским переходам для фиксированных положений ионов кристаллического окружения ЛЦ. Хорошо известно [1], что значения частот максимумов Ωm зависят от температуры, однако причина этого эффекта не вполне очевидна. Например, в обзоре [2] в качестве таковой рассматривается так называемый *частотный эффект* — изменение частот нормальных колебаний фононной подсистемы при оптическом переходе. Это изменение частот, наряду со смещением равновесных нормальных координат кристаллической решетки, обусловливает генерацию фононов, сопутствующую электронному переходу. Другой возможной причиной, указанной в [2], является отклонение от кондоновского приближения, т. е. зависимость электронных матричных элементов дипольного перехода от колебательных координат $q\kappa$ (индекс κ обозначает волновой вектор фонона и ветвь кристаллических колебаний). Оба фактора приводят в выражении для максимума полосы к одинаковой температурной зависимости и имеют одинаковый порядок величины. Оказывается, что зависимость максимумов оптических полос от температуры T может быть интерпретирована как проявление закона смещения Вина в процессе генерации фононов при электронном переходе, т. е. в виде соотношения

$$\Omega m = \mathrm{const}\, T. \tag{1}$$

Цель данного сообщения состоит в том, чтобы показать, что выражение (1) действительно имеет место для полос примесного поглощения и люминесценции ЛЦ в широком интервале изменения температуры. При этом мы ограничимся простейшим случаем переходов между невырожденными электронными состояниями двухуровневого ЛЦ кристалла, который допускает ясное сопоставление с экспериментом.

При исследовании оптических спектров исходим из выражения для форм-функции $F(\Omega)$ спектральной полосы [2], [3]:

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

которая определяет вероятность оптического перехода между состояниями $|u\rangle$ и $|g\rangle$.

Производящая функция перехода $I_{gu}(t)$ представляет собой Фурье-образ спектрального распределения:

$$I_{gu}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\Omega) e^{-i\Omega t}\, d\Omega. \tag{3}$$

Вычисляя производные по времени от $I_{gu}(t)$, с помощью (3) находим

$$\int \Omega^n F(\Omega) e^{-i\Omega t}\, d\Omega = (i)^n \frac{d^{(n)} I_{gu}(t)}{dt^{(n)}}. \tag{4}$$

Выражение в левой части (4) совпадает (при $t = 0$) с определением нецентрированных моментов спектральной полосы:

$$\overline{\Omega}^n = \int_{-\infty}^{\infty} \Omega^n F(\Omega)\, d\Omega. \tag{5}$$

Поэтому из (4) и (5) следует взаимосвязь моментов спектра $\overline{\Omega}^n$ с производными от функции $I_{gu}(t)$:

$$\overline{\Omega}^n = i^n \frac{d^n I_{gu}(t)}{dt^n}\bigg|_{t=0}. \tag{6}$$

В частности, отсюда можно получить выражение для 1-го момента (максимума полосы) [2]:

$$\overline{\Omega}^1 \cong \widetilde{\Omega}_{ug} + \sum A\kappa_{ug} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega\kappa}{2kT}, \tag{7}$$

где $\widetilde{\Omega}_{ug}$ — частота электронного перехода без участия фононов, $A\kappa_{ug}$ — величина, не зависящая от температуры. К температурной зависимости, определяемой множителем $\operatorname{cth}(\hbar\omega\kappa/(2kT))$, приводят также расчеты более общего характера. Так, например, в рамках метода функций Грина при учете нелинейного (квадратичного по координатам атомов решетки) электронно-колебательного взаимодействия, выражение для первого момента полосы в виде (7) получено в работе [4].

Таким образом, в разных вариантах теории получается одинаковая зависимость максимума спектральной полосы от температуры в виде множителя $\operatorname{cth}(h\Omega\kappa/(2kT))$ под знаком суммы по колебательным модам кристалла κ. Теоретический расчет указанной суммы требует знания закона дисперсии кристаллических колебаний, который, как правило, точно не известен. Однако, в тех случаях, когда оптическую полосу можно рассматривать как непрерывную кривую (т. е. при высоких температурах), аргумент гиперболического котангенса мал и (в первом приближении) можно положить:

$$\operatorname{cth} \frac{\hbar\omega\kappa}{2kT} \cong \frac{2kT}{\hbar\omega\kappa}. \tag{8}$$

Подставляя (8) в (7), находим, что зависимость максимума оптической полосы от температуры имеет линейный вид:

$$\overline{\Omega}^1 = \widetilde{\Omega}_{ug} + CkT/\hbar, \tag{9}$$

где величины $\widetilde{\Omega}_{ug}$ и C не зависят от температуры. Очевидно, что выражение (9) аналогично закону смещения Вина (1), если отсчитывать частоту максимума полосы от частоты бесфононной линии. Безразмерная константа C положительна для полосы люминесценции, и отрицательна для полосы поглощения.

В результате мы приходим к выводу, что и частотный эффект и поправки, обусловленные отклонением от кондоновского приближения, можно рассматривать как проявление закона смещения Вина при генерации квантов колебаний решетки в процессе оптического перехода примесного ЛЦ. Экспериментальные данные, приведенные в [1], подтверждают этот вывод, в частности, для F-полос поглощения и люминесценции в щелочно-галоидных кристаллах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пекар С. М.* Успехи физ. наук, т. 50, в. 6, с. 197.
2. *Перлин Ю. Е.* Успехи физ. наук, 1963, т. 80, в. 8, с. 553.
3. *Перлин Ю.Е., Цукерблат Б.С.* Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. Кишинев: Штиинца, 1974.
4. *Тябликов С. В., Москаленко В. А.* Труды Математического института им. В. А. Стеклова, 1961, т. 64, с. 267.