Теперь исследуем возбужденное состояние дефекта. Пусть энергия электрона будет $\bar{E}(R)$. Она отличается от $E(R)$ — энергии основного состояния при конфигурации R — на величину $\Delta E(R)$. Полагаем тогда

$$\bar{E}(R) = E(R) + \Delta E(R) =$$

$$= E(R_0) + \frac{1}{2}\sum_k \omega_k^2 Q_k^2 + \Delta E(R_0) + \sum_k e_k Q_k + \sum_{kk'} e_{kk'} Q_k Q_{k'} + \ldots, \quad (2.92)$$

где e_k, $e_{kk'}$ — производные ΔE по Q_k. С помощью преобразования

$$Q_k = Q_k' + \sum_{k'(\neq k)} \frac{e_{kk'}}{\omega_{k'}^2 - \omega_k^2} Q_{k'} \quad (2.93)$$

получаем, что

$$\bar{E}(R) = E(R_0) + \Delta E(R_0) + \frac{1}{2}\sum_k \bar{\omega}_k^2 Q_k'^2 + \sum_k e_k Q_k' \quad (2.94)$$

с $\bar{\omega}_k^2 = \omega_k^2 + e_{kk}$. $\bar{E}(R)$ имеет минимум, когда $\partial\bar{E}/\partial Q_k' = \bar{\omega}_k^2 Q_k' + e_k = 0$. Это определяет новое равновесное значение $Q_{k0}' = -e_k/\bar{\omega}_k^2$. Если сместить Q_k' на это значение $\bar{Q}_k = Q_k' - Q_{k0}'$, то отсюда следует, что

$$\bar{E}(R) = \bar{E}(R_0) - \frac{1}{2}\sum_k \bar{\omega}_k^2 Q_{k0}'^2 + \frac{1}{2}\sum_k \bar{\omega}_k^2 \bar{Q}_k^2 = \bar{E}(\bar{R}) + \frac{1}{2}\sum_k \bar{\omega}_k^2 \bar{Q}_k^2. \quad (2.95)$$

Здесь $\bar{R}$ — равновесная конфигурация в возбужденном состоянии. Это уравнение описывает (как функция $\bar{Q}_k$) верхнюю кривую на рис. 30. Величины e_k дают смещения обеих парабол, e_{kk} — их различную кривизну.

Чтобы иметь возможность применять эту концепцию разумным образом, надо, чтобы при электронном переходе могло возбуждаться только одно колебание (описываемое одной парой нормальных координат Q_k, P_k).

В данном качественном выводе сделан ряд приближений, которые в действительности нуждаются в подтверждении. Среди прочего мы пренебрегли возможностью возбуждения локализованных колебаний. С целью использования этих положений в следующем параграфе полагаем: в основном и в возбужденном электронных состояниях колебания решетки описываются *различными* нормальными координатами. Решеточная составляющая φ представленной в виде произведения волновой функции может быть записана в виде произведения собственных функций осциллятора. В основном состоянии они являются функциями Q_k, в возбужденном — $\bar{Q}_k$.

В следующем параграфе мы вернемся к модели конфигурационной координаты. Относительно дальнейших деталей применения