

О. СИЛЬД

ДВОЙНОЕ АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ В ТЕОРИИ ПРИМЕСНЫХ КРИСТАЛЛОВ.

1. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА

В работе применяется приближенный теоретический подход — двойное адиабатическое приближение — к рассмотрению колебательной структуры электронно-колебательного спектра примесного центра в кристалле, в котором имеется одно локальное колебание с частотой, намного превышающей кристаллические частоты. Исследуется влияние двух факторов на спектр — смешивания локального и кристаллического колебаний в электронном переходе и ангармонической связи между локальным и кристаллическими колебаниями.

Введение в кристалл примеси сильно искажает динамику колебания вокруг примесного центра; в частности, могут возникать локальные колебания. В некоторых случаях их частоты намного превышают частоты кристаллических колебаний (U -центры, легкие молекулы в качестве примесных центров и др.). В теории таких примесных кристаллов целесообразно применить двойное адиабатическое приближение — приближенный, но очень наглядный и удобный подход к задаче колебания кристалла, позволяющий использовать при истолковании спектров примесных центров привычное нам представление об адиабатических потенциалах центра. Цель работы — дать объяснение некоторым особенностям электронно-колебательного спектра примесного центра с локальным колебанием большой частоты, в частности эффекту сужения колебательных полосок центра O_2^- в КВг, и тем самым показать эффективность применения двойного адиабатического приближения.

Если в обычном адиабатическом приближении кристалл разделяется на две подсистемы — на «быструю» подсистему электронов и на «медленную» подсистему колеблющихся ядер [¹⁻³], то в двойном адиабатическом приближении вдобавок к этому колебательное движение ядер рассматривается также в двух подсистемах, причем локальные осцилляторы составляют быструю подсистему, а кристаллические осцилляторы — медленную. Относительно электронов локальные осцилляторы выступают, конечно, как медленная подсистема.

Волновую функцию стационарного состояния системы следует записать в адиабатическом приближении в виде произведения волновых функций подсистем [¹⁻³]. При этом волновая функция быстрой подсистемы зависит параметрически от координат медленной подсистемы, а волновая функция медленной подсистемы — от номера состояния быстрой подсистемы. Волновая функция примесного кристалла с локальными колебаниями равна в двойном адиабатическом приближении про-

изведению трех волновых функций — функций электронов, локальных колебаний и кристаллических колебаний:

$$\Psi(r, X, \xi) = \psi_n(r, X, \xi) \varphi_{ni}(X, \xi) \varphi_{ni\alpha}(\xi). \quad (1)$$

Здесь r, X, ξ — совокупности координат электронов, локальных осцилляторов и кристаллических осцилляторов, а n, i, α — номера состояний электронов, локальных осцилляторов и кристаллических осцилляторов соответственно. Волновая функция электронов зависит параметрически от координат как локальных, так и кристаллических осцилляторов. Волновая функция локальных осцилляторов зависит от номера состояний электронов и параметрически от координат кристаллических осцилляторов. Волновая функция кристаллических осцилляторов зависит от номеров состояний электронов и локальных осцилляторов. Эти три волновых функции являются собственными функциями трех уравнений Шредингера

$$[\hat{H} - \hat{T}_{\text{лок}} - \hat{T}_{\text{кр}}] \psi_n(r, X, \xi) = W_n(X, \xi) \psi_n(r, X, \xi), \quad (2a)$$

$$[\hat{T}_{\text{лок}} + U_n(X, \xi)] \varphi_{ni}(X, \xi) = W_{ni}(\xi) \varphi_{ni}(X, \xi), \quad (2b)$$

$$[\hat{T}_{\text{кр}} + U_{ni}(\xi)] \varphi_{ni\alpha}(\xi) = E_{ni\alpha} \varphi_{ni\alpha}(\xi), \quad (2b)$$

где

$$U_n(X, \xi) = \int dr \psi_n^*(r, X, \xi) \hat{H} \psi_n(r, X, \xi), \quad (3a)$$

$$U_{ni}(\xi) = \int dX \varphi_{ni}^*(X, \xi) [\hat{T}_{\text{лок}} + \hat{T}_{\text{кр}} + U_n(X, \xi)] \varphi_{ni}(X, \xi). \quad (3b)$$

Через \hat{H} , $\hat{T}_{\text{лок}}$ и $\hat{T}_{\text{кр}}$ здесь обозначены полный гамильтониан кристалла и операторы кинетической энергии локальных и кристаллических осцилляторов, а $E_{ni\alpha}$ — энергия состояния $ni\alpha$. Среднее значение (3a) является адиабатическим потенциалом для всех колебаний, а (3b) представляет собой адиабатический потенциал кристаллических осцилляторов.

Борн показал, что адиабатическое приближение можно считать хорошим для стационарного состояния, разделенного от других достаточно большой энергетической щелью [2]. По этому критерию применимость двойного адиабатического приближения тем лучше, чем больше кванты локальных колебаний.

Ниже рассмотрим применение двойного адиабатического приближения в теории колебательной структуры электронно-колебательного спектра примесного центра в кристалле, около которого имеется одно локальное колебание с частотой, намного превышающей кристаллические частоты (примесная молекула O_2^- в щелочногалогенидном кристалле). Отметим, что таким же образом двойное адиабатическое приближение может быть применено в теории колебательного (инфракрасного) спектра.

Форма электронно-колебательной спектральной полосы определяется функцией распределения квадратов матричных элементов оператора перехода \hat{P} :

$$I(\Delta E) = \sum_{\beta} \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} |P_{\beta\alpha}|^2 \delta(E_{\beta} - E_{\alpha} - \Delta E), \quad (4)$$

где α и β — номера исходного и конечного состояний, ω_α — вероятность нахождения системы в исходном состоянии α , ΔE — энергия перехода.

(1) В двойном адиабатическом приближении

$$P_{\beta\alpha} \rightarrow \int dX d\xi \varphi_{mj}^*(X, \xi) \varphi_{m\beta}^*(\xi) M_{mn}(X, \xi) \varphi_{ni}(X, \xi) \varphi_{ni\alpha}(\xi), \quad (5)$$

где

$$M_{mn}(X, \xi) = \int dr \psi_m^*(r, X, \xi) \hat{P} \psi_n(r, X, \xi) \quad (6)$$

называется матричным элементом электронного перехода $n \rightarrow m$.

В приближении Кондона $M_{mn}(X, \xi) = \text{const}$ и

$$P_{f\beta, i\alpha} = M_{mn} \int d\xi \varphi_{m\beta}^*(\xi) L_{fi}(\xi) \varphi_{ni\alpha}(\xi), \quad (7)$$

где

$$L_{fi}(\xi) = \int dX \varphi_{mj}^*(X, \xi) \varphi_{ni}(X, \xi) \quad (8)$$

является матричным элементом перехода $i \rightarrow j$ локального осциллятора.

Примем на минуту гармоническое приближение. Тогда все нормальные колебания независимы, т. е. адиабатическая волновая функция локального колебания не зависит от координат кристаллических колебаний, так же как адиабатическая волновая функция кристаллических колебаний не зависит от состояния локального колебания. Предположим также, что нормальные колебания одни и те же в обоих электронных состояниях (нет «поворота осей» системы нормальных координат в электронном переходе). Если стоксовы потери на кристаллические колебания меньше кванта локального колебания, то (см. матричные элементы (7) и (8)) получится следующая простая картина колебательной структуры спектра: серия полосок с повторяющейся тонкой колебательной структурой, соответствующих разным квантовым переходам локального колебания. При этом интегральные интенсивности полосок определены вероятностями переходов локального колебания. Тонкая структура полосок определена параметрами адиабатических потенциалов кристаллических колебаний исходного и конечного состояний, а эти потенциалы от номеров состояний i и j локального осциллятора не зависят.

Отклонения от этой «идеальной» картины спектра обусловлены, во-первых, смешиванием локального и кристаллических колебаний в электронном переходе и, во-вторых, ангармонической связью между локальным и кристаллическими колебаниями. С помощью двойного адиабатического приближения легко выяснить влияние этих двух факторов на вид спектра, применяя формулы (4) — (8). Теперь в этих формулах адиабатические волновые функции локального колебания зависят параметрически от координат кристаллических колебаний, а адиабатические волновые функции кристаллических колебаний — от состояния локального колебания. В результате интегральные интенсивности полосок уже не определяются просто вероятностями переходов локального колебания, а тонкая колебательная структура полоски будет зависеть от номера полоски. Другими словами, детали колебательной структуры определены параметрами адиабатических потенциалов кристаллических колебаний и зависимостью матричного элемента (8) от кристаллических координат, а эти величины уже разные для разных номеров состояний i и j .

В гармоническом приближении адиабатические потенциалы в исходном и конечном электронных состояниях n и m следующие:

$$U_n = a_l X^2 + \sum_j a_j \xi_j^2, \quad (9)$$

$$U_m = A_l (X - X_0)^2 + \sum_{j,k} A_{jk} (\xi_j - \xi_{j0}) (\xi_k - \xi_{k0}) + \mathcal{E}_0, \quad (10)$$

где \mathcal{E}_0 — энергия электронного перехода.

Смешивание локального и кристаллических колебаний в электронном переходе можно учесть, прибавляя к потенциалу (10) член $\sum_j A_{lj} (X - X_0) (\xi_j - \xi_{j0})$. В таком случае адиабатические потенциалы кристаллических колебаний в электронных состояниях n и m и в состояниях локального колебания i и f равны

$$U_{ni}(\xi) = \hbar\omega (i + \frac{1}{2}) + \sum_j a_j \xi_j^2, \quad (11)$$

$$U_{mf}(\xi) = \left[1 + \sum_j \frac{1}{2} \left(\frac{A_{lj}}{2A_l}\right)^2\right] \hbar\Omega (f + \frac{1}{2}) + \sum_{j,k} \left(A_{jk} - \frac{A_{lj} A_{lk}}{4A_l}\right) (\xi_j - \xi_{j0}) (\xi_k - \xi_{k0}) + \mathcal{E}_0, \quad (12)$$

а матричный элемент перехода $ni \rightarrow mf$ в виде разложения по координатам ξ равен

$$L_{fi}(\xi) = J_{fi} + \sum_j \frac{A_{lj}}{2A_l} (\xi_j - \xi_{j0}) \left[-\sqrt{\frac{f+1}{2}} J_{f+1,i} + \sqrt{\frac{f}{2}} J_{f-1,i}\right] + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \frac{A_{lj}^2}{4A_l^2} (\xi_j - \xi_{j0}) (\xi_k - \xi_{k0}) \left[\sqrt{\frac{(f+1)(f+2)}{2 \cdot 2}} J_{f+2,i} - (f + \frac{1}{2}) J_{fi} + \sqrt{\frac{f(f-1)}{2 \cdot 2}} J_{f-2,i}\right] + \dots, \quad (13)$$

где J_{fi} означает интеграл перекрытия (8) при $\xi = 0$, а ω и Ω — частоты локального колебания в исходном и конечном состояниях.

Отметим, что вид потенциалов (11) и (12) не зависит от номера состояния локального колебания, они лишь сдвинуты по энергетической шкале.

Ангармоническую связь между локальным и кристаллическими колебаниями рассмотрим, прибавляя к потенциалам (9) и (10) ангармонические члены

$$\sum_j d_j X^2 \xi_j \text{ и } \sum_j D_j (X - X_0)^2 (\xi_j - \xi_{j0}).$$

Тогда

$$U_{ni}(\xi) = \hbar\sqrt{2(a_l + \sum_j d_j \xi_j)} (i + \frac{1}{2}) + \frac{\sum_j d_j^2 \hbar \omega_j}{64(a_l + \sum_j d_j \xi_j)^2} (i^2 + i + 1) + \sum_j a_j \xi_j^2; \quad (14)$$

$$U_{mf}(\xi) = \hbar\sqrt{2[A_l + \sum_j D_j (\xi_j - \xi_{j0})]} (f + \frac{1}{2}) + \frac{\sum_j D_j^2 \hbar \Omega_j}{64[A_l + \sum_j D_j (\xi_j - \xi_{j0})]^2} (f^2 + f + 1) + \sum_{j,k} A_{jk} (\xi_j - \xi_{j0}) (\xi_k - \xi_{k0}) + \mathcal{E}_0; \quad (15)$$

$$L_{ji}(\xi) = J_{ji} + \frac{\sum_j d_j \xi_j}{8a_i} [-\sqrt{(i+1)(i+2)}J_{j,i+2} + \sqrt{i(i-1)}J_{j,i-2}] +$$

$$+ \frac{\sum_j D_j(\xi_j - \xi_{j0})}{8A_i} [-\sqrt{(f+1)(f+2)}J_{j+2,i} + \sqrt{f(f-1)}J_{j-2,i}] + \dots, \quad (16)$$

где ω_j и Ω_j — частоты кристаллического колебания номера j в исходном и конечном состояниях.

Приступим к выяснению влияния на вид спектра этих двух факторов — смешивания локального и кристаллических колебаний в электронном переходе и ангармонической связи между локальным и кристаллическими колебаниями. Мы имеем в виду электронно-колебательную спектральную полосу, состоящую из серии колебательных полосок, соответствующих разным квантовым переходам локального осциллятора. Таковы спектры примесных молекул O_2^- в щелочногалоидных кристаллах [7]. Если структура всех полосок в серии одинакова, то это свидетельствует об отсутствии влияния названных выше факторов. Нас интересует, к каким отклонениям от такой «идеальной» картины приводят эти два фактора. Тогда можно дать объяснение некоторым особенностям тонкой колебательной структуры полосок спектра примесной молекулы O_2^- в щелочногалоидных кристаллах. Рассмотрим следующие характеризующие спектр величины:

1. Интегральные интенсивности полосок. Они равны нулевым моментам распределения (4) для всех переходов $ni \rightarrow mf$.

Начнем с фактора смешивания. Ограничимся линейными членами разложения (13). Используя результаты работы [4], получим нулевые моменты в виде

$$S_0 = |M_{mn}|^2 |J_{ji}|^2 [(1 - \sum_j H_j \xi_{j0})^2 + \sum_j \frac{k\tau_j}{2a_j} H_j^2], \quad (17)$$

где

$$H_j = \frac{A_{ij}}{2A_i} \left[-\sqrt{\frac{j+1}{2}} \frac{J_{j+1,i}}{J_{ji}} + \sqrt{\frac{j}{2}} \frac{J_{j-1,i}}{J_{ji}} \right],$$

$$k\tau_j = \hbar \omega_j (\bar{n}_j + \frac{1}{2}),$$

а \bar{n}_j — среднее квантовое число кристаллического колебания номера j .

Таким образом, для учета фактора смешивания следует вероятности переходов локального колебания умножить на поправочный множитель (в формуле (17) в квадратных скобках). Оценим этот множитель.

Рассмотрим во всех оценках следующую модель. Переходы начинаются с уровня $i = 0$. Стоксовы потери на локальное колебание составляют 10 квантов, а частота локального колебания превышает предельные частоты кристаллических колебаний в пять раз (такова примерно ситуация в примесном центре O_2^- в кристалле KBr). В пунктах 1, 2, 3 температура принята равной температуре жидкого азота. Так как коэффициент смешивания A_{ij} не может превышать коэффициента $2a_j$, то в серии полосок с номером $j = 5 \div 15$ поправочный множитель монотонно изменяется в пределах $0,95 \div 1,05$ (или $1,05 \div 0,95$).

Учет ангармонической связи между локальным и кристаллическими колебаниями приводит к формуле ($i=0$)

$$S_0 = |M_{mn}|^2 |J_{f,0}|^2 \left\{ \left(1 - \sum_j V_j \xi_{j0} \right)^2 + \sum_j \frac{k \tau_j}{2a_j} \left[\frac{d_j}{8a_l} \left(-\sqrt{2} \frac{J_{f,2}}{J_{f,0}} + V_j \right)^2 \right] \right\}, \quad (18)$$

где $V_j = \frac{D_j}{8A_l} \left[-\sqrt{(f+1)(f+2)} \frac{J_{f+2,0}}{J_{f,0}} + \sqrt{f(f-1)} \frac{J_{f-2,0}}{J_{f,0}} \right]$.

Если выбрать ангармоническую постоянную равной $D_j = -0,02 A_l$ (см. пункт 3), то в серии полосок $f = 5 \div 15$ поправочный множитель (в формуле (18) в фигурных скобках) имеет величину $(1 \pm 0,1) \div (1 \mp 0,1)$.

2. Положения «центров тяжести» полосок. При повышении температуры тонкая колебательная структура полоски начинает размываться и полоска переходит в сплошную спектральную полосу с колоколообразным контуром. Расположение целой полоски характеризуется центром тяжести полоски, т. е. величиной нормированного первого момента S_1/S_0 . Представляет интерес, насколько влияют два названных выше фактора на относительное расположение полосок. Легко найти обусловленные этими факторами поправки к первому нормированному моменту, если использовать результаты работы [4]. Оценим величину этих поправок.

Фактор смешивания вносит в S_1/S_0 поправку первого порядка величины в виде

$$-2 \sum_j \frac{k \tau_j}{a_j} H_j \sum_k \left(A_{jk} - \frac{A_{lj} A_{lk}}{4A_l} \right) \xi_{k0}. \quad (19)$$

Эта поправка составляет в серии полосок $f = 5 \div 15$ монотонно изменяющуюся величину до $(\pm 4) \div (\mp 4) \text{ см}^{-1}$.

Учет ангармонической связи между локальными и кристаллическими колебаниями вносит в S_1/S_0 поправку первого и второго порядка величины в виде

$$-\hbar \Omega \left(f + \frac{1}{2} \right) \sum_j \frac{D_j}{2A_l} \xi_{j0} + \frac{f^2 + f + 1}{64} \sum_j \frac{D_j^2 \hbar \Omega_j}{A_l^2} - \frac{1}{64} \sum_j \frac{d_j^2 \hbar \omega_j}{a_l^2} - \quad (20)$$

$$-\hbar \Omega \left(f + \frac{1}{2} \right) \sum_{i,k} \frac{D_j D_k}{8A_l^2} \xi_{i0} \xi_{k0} + \sum_j \frac{k \tau_j}{a_j} \left[\frac{d_j}{8a_l} \left(-\sqrt{2} \frac{J_{f,2}}{J_{f,0}} + V_j \right) \right] B_j,$$

где $B_j = \hbar \Omega \left(f + \frac{1}{2} \right) \frac{D_j}{2A_l} - \hbar \omega \frac{d_j}{4a_l} - 2 \sum_k A_{jk} \xi_{k0}$.

Так как сумма $\sum_j \xi_{j0} D_j / 2A_l$ может составлять величину до 0,025 (см. пункт 3), то в случае принятой выше модели первый член дает поправку порядка $\pm 25 \left(f + \frac{1}{2} \right) \text{ см}^{-1}$. Остальные члены составляют для серии полосок $f = 5 \div 15$ монотонно изменяющуюся величину $6 \div (-6) \text{ см}^{-1}$.

Если будем по расположениям полосок определять ангармонизм локального колебания в конечном состоянии, то этот ангармонизм, как показывают эти оценки, следует приписать почти целиком внутреннему ангармонизму.

3. Полуширины полосок. Рассмотрим опять полоски при температурах, при которых они имеют вид сплошных спектральных полос с колоколообразным контуром. В приближении гауссовой кривой полуширина полоски определяется формулой

$$\delta = 2,354 \sqrt{\frac{\bar{S}_2}{S_0}}.$$

Ограничиваясь поправками первого порядка, получим для случая смешивания локального и кристаллических колебаний

$$\begin{aligned} \frac{\bar{S}_2}{S_0} = & \sum_j 2 \frac{k \tau_j}{a_j} \sum_{k, m} \left(A_{jk} - \frac{A_{lj} A_{lk}}{4A_l} \right) \left(A_{jm} - \frac{A_{lj} A_{lm}}{4A_l} \right) \xi_{k0} \xi_{m0} - \\ & - \sum_j (\hbar \omega_j)^2 \frac{H_j}{a_j} \sum_k \left(A_{jk} - \frac{A_{lj} A_{lk}}{4A_l} \right) \xi_{k0}, \end{aligned} \quad (21)$$

а для случая ангармонической связи между локальным и кристаллическими колебаниями

$$\frac{\bar{S}_2}{S_0} = \sum_j \frac{k \tau_j}{2a_j} B_j^2 + \sum_j (\hbar \omega_j)^2 \frac{B_j}{2a_j} \left[\frac{d_j}{8a_l} \left(-\sqrt{2} \frac{J_{j,2}}{J_{j,0}} \right) + V_j \right]. \quad (22)$$

От номера полоски в формуле (21) зависит только H_j . В случае принятой выше модели полуширина δ изменяется в пределах серии полосок $f = 5 \div 15$ до 1%.

Возможное изменение полуширины полосок в случае ангармонической связи зависит от величины коэффициентов D_j . Если объяснить обнаруженный в работе [5] эффект сужения полосок спектра люминесценции KBr-O_2^- ангармонической связью локального колебания с одним эффективным кристаллическим колебанием (частоты 100 см^{-1}) [6], то величина коэффициента D_j должна быть порядка $D_j = -0,02A_l$, а смещение положения равновесия кристаллического колебания $\xi_0 = -2,5$ (единицей координаты является амплитуда нулевого колебания).

В спектре люминесценции KBr-O_2^- изменение полуширины полоски составляет уже при переходе к соседней полоске в среднем 15% [5]. Следовательно, для объяснения эффекта сужения полосок с возрастанием их номера недостаточно фактора смешивания локального и кристаллических колебаний в электронном переходе. Он удовлетворительно объясняется ангармонической связью между локальным и кристаллическими колебаниями.

Дальше перейдем в область температур, где наблюдается тонкая колебательная структура полоски, и сделаем некоторые выводы о ее деталях.

4. Положение бесфононных квазилиний. Оно определяется как сумма трех величин — энергии электронного перехода \mathcal{E}_0 , энергии перехода локального колебания и разности нулевых энергий кристаллических колебаний конечного и исходного состояний.

Вид потенциалов (11) и (12) показывает, что фактор смешивания изменяет разность нулевых энергий одинаково для всех полосок, а энер-

гия перехода локального колебания умножается на множитель (в выражении (12) в квадратных скобках), равный примерно 1,0001. Следовательно, фактор смешивания практически не меняет картину относительных положений бесфононных квазилиний.

В случае ангармонической связи следует ввести в энергию перехода локального колебания поправку, равную двум первым членам выражения (20), причем первый член порядка величины $\pm 25(f + \frac{1}{2}) \text{ см}^{-1}$, а второй несколько десятых см^{-1} . Разность нулевых энергий изменяется в серии $f = 5 \div 15$ до 1 см^{-1} . Следовательно, положениям бесфононных квазилиний соответствует здесь лишь измененная частота локального колебания.

5. Положение квазилиний в тонкой структуре полосок. По положению квазилиний в тонкой структуре полосок просто определить частоты псевдолокальных или локальных колебаний в медленной колебательной подсистеме (частоты эффективных кристаллических осцилляторов), с которыми центр люминесценции взаимодействует.

Вид потенциала (12) показывает, что частоты кристаллических колебаний не зависят от номера f . Сам фактор смешивания изменяет частоту эффективного кристаллического осциллятора до 0,5%.

Ангармоническая связь между локальным и кристаллическими колебаниями уменьшает частоты эффективных осцилляторов в среднем также до 0,5%. Кроме того, она обуславливает слабую зависимость этих частот от номера состояния локального осциллятора f . В пределах серии $f = 5 \div 15$ частота может уменьшаться до 0,5%.

Следовательно, более сильная зависимость положений квазилиний в тонкой структуре полосок от номера f означает, что центр взаимодействует в разных полосках f уже с разными кристаллическими колебаниями или ангармоническую связь следует выбрать в другом виде.

Отметим, что у центра O_2^- в KVg положения квазилиний в тонкой структуре полосок не зависят в пределах ошибок измерений от номера f [7]. Это свидетельствует о том, что центр взаимодействует во всех полосках с одними и теми же кристаллическими колебаниями.

6. Стоксовы потери на кристаллические колебания. Они определены в основном смещением положения равновесия координат кристаллических колебаний в электронном переходе. Это смещение не зависит от смешивания локального и кристаллических колебаний. Зато в случае ангармонической связи оно сильно зависит от конечного состояния локального колебания (см. потенциалы (14) и (15)). Смещение положения равновесия одного эффективного кристаллического колебания равно приближенно

$$\xi_{j0} \approx \frac{\hbar \Omega}{2A_{jj}} \frac{D_j}{2A_l} f.$$

В принятой нами модели это смещение изменяется для состояний $f = 5 \div 15$ от -2 до -1 . Этому соответствует уменьшение стоксовых потерь примерно от 200 см^{-1} до 50 см^{-1} .

Таким образом, влияние на спектр ангармонической связи между локальным и кристаллическими колебаниями в виде $\sum_l d_l X^2 \xi$ проявляется в первую очередь в сужении полосок с ростом их номера и в перераспределении интегральных интенсивностей полосок. Частоты кристаллических колебаний, с которыми взаимодействует центр, от номера полоски практически не зависят.

Легко провести анализ влияния ангармонической связи между ло-

кальным и кристаллическими колебаниями на спектр и другим образом, выбирая ангармонический член третьего порядка в виде $\sum_i g_i X \xi_i^2$. Так же просто рассматривается влияние ангармонического члена четвертого порядка $\sum_i h_i X^2 \xi_i^2$. Анализ показал, что эти два вида ангармонической связи не могут дать сужения полосок с ростом их номера, зато может иметь место заметная зависимость частот кристаллических колебаний, с которыми взаимодействует центр, от номера полоски.

В заключение выражаю искреннюю благодарность К. К. Ребане за обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зейц Ф., Современная теория твердого тела, М.—Л., ГИТТЛ, 1949.
2. Борн М., Кунь Хуан, Динамическая теория кристаллических решеток. Приложение 8, М., ИЛ, 1958.
3. Ребане К. К., Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров в кристаллах, М., «Наука», 1968.
4. Ребане К. К., Сильд О. И., Техвер И. Ю., Тр. ИФА АН ЭССР, № 27, 23 (1964).
5. Ребане Л., Саар Т., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 15, № 2, 297 (1966).
6. Ребане К., Сильд О., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 15, № 2, 299 (1966).
7. Ребане К., Ребане Л., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 14, № 2, 309 (1965).

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
8/1 1968

O. SILD

TOPELTADIABAATILINE LAHENDUS LISANDITEGA KRISTALLIDE TEOORIAS

1. Elektronvõnkespektri võnkestruktuur

Töös on rakendatud ligikaudset teoreetilist lähenemisviisi — topeltadiabaatilist lähendust — kristalli lisanditsentrite elektronvõnkespektri võnkestruktuuri uurimiseks sellisel juhul, kui tsentril on üks lokaalne võnkumine, mille sagedus on tunduvalt suurem kristalliliste võnkumiste sagedustest. Uuritakse, kuidas kaks faktorit — lokaalse ja kristalliliste võnkumiste segunemine elektronüleminekus ning anharmooniline seos lokaalse ja kristalliliste võnkumiste vahel — määravad spektri kuju. Näidatakse, et lokaalse ja kristalliliste võnkumiste anharmooniline seos seletab eksperimentaalselt kindlakstehtud KBr kristalli lisanditsentri O_2^- võnkeribakeste ahenemise ribakese numbr suurenedes.

O. SILD

DOUBLE ADIABATIC APPROXIMATION IN THE THEORY OF IMPURITY CRYSTALS

1. Vibrational structure of vibronic spectrum

In the paper an approximate theoretical approach — the double adiabatic approximation — has been used for the study of the vibrational structure of the vibronic spectrum of the impurity center in the crystal with only one local vibration whose frequency considerably exceeds crystal frequencies. The influence of two factors upon the spectrum has been studied: the mixing of local and crystal vibrations in the electronic transition and the anharmonic interaction between the local vibration and crystal vibrations. It has been shown, in particular, that the experimental fact of the decrease in the widths of the vibrational sub-bands of the O_2^- center in the KBr crystal at the increase of the number of sub-bands is due to the existence of the anharmonic interaction between the local vibration and crystal vibrations.