

К. РЕБАНЕ, О. СИЛЬД

### К ТЕОРИИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРА ЛЕГКОЙ ПРИМЕСНОЙ МОЛЕКУЛЫ

Цель настоящей заметки — показать, что установленный в [1] любопытный факт — убывание полуширины колебательной полосы с номером  $n$  в спектре люминесценции  $\text{KBr-O}_2^-$  — может быть объяснен как эффект взаимодействия локального колебания с кристаллическими, если исходить из «двойного адиабатического приближения» и сделать некоторое вполне естественное допущение относительно знака ангармонического взаимодействия между локальным и кристаллическими колебаниями.

В системе  $\text{KBr-O}_2^-$  атомы кислорода в несколько раз легче атомов основного вещества и частота локального («внутримолекулярного») колебания в 4—5 раз превышает наивысшую частоту колебания кристалла-основания. Поэтому для описания взаимодействия локального колебания с кристаллическими разумно еще раз применить адиабатическое приближение: считать молекулу  $\text{O}_2^-$  (или связанное с ней локальное колебание) быстрой подсистемой, а совокупность кристаллических колебаний — медленной подсистемой. В результате применения обычной процедуры адиабатического приближения Борна-Оппенгеймера [2] и метода моментов [3] мы приходим тогда к нижеследующей формуле, описывающей в приближении Кондона полуширину полосы  $\Delta(n)$ :

$$\Delta(n) = 2,354 \sqrt{\bar{S}_2^n}; \quad \bar{S}_2^n = S_2^n - (S_1^n)^2, \quad (1)$$

где  $\bar{S}_2^n$  — второй центральный момент распределения интенсивностей в  $n$ -й полоске;  $S_1^n = \overline{\Delta U_n(X)}$  — усредненная по кристаллическим координатам  $X$  разность между адиабатическими потенциалами кристаллических колебаний в основном электронном состоянии при локальном колебании в состоянии  $n$   $U_n^{\text{II}}(X)$  и в возбужденном электронном состоянии  $U^{\text{I}}(X)$ ;  $S_2^n = \overline{\Delta U_n^2(X)}$  — усредненный квадрат этой разности.

Для исследования величины  $\Delta U_n(X) = U_n^{\text{II}}(X) - U^{\text{I}}(X)$  представим ее в виде

$$\Delta U_n(X) = U_0^{\text{II}}(X) - U^{\text{I}}(X) + U_n^{\text{II}}(X) - U_p^{\text{II}}(X) = \Delta U(X) + W_n(X)$$

и применим теорему Гельмана-Фейнмана (см. [4]). Мы имеем:

$$\frac{\partial W_n(X)}{\partial X_k} = \int dx \frac{\partial V}{\partial X_k} \left[ |\Phi_n(x, X)|^2 - |\Phi_0(x, X)|^2 \right], \quad (2)$$

где  $V \equiv V(x, X)$  — оператор потенциальной энергии колебаний всей системы (кристалл + примесь) в обычном адиабатическом приближении;  $x$  — координаты быстрой подсистемы;  $\Phi_n(x, X)$  — колебательная волновая функция быстрой подсистемы в  $n$ -м состоянии. После разложения  $V(x, X)$  в степенной ряд интеграл (2) превратится в сумму средних значений различных степеней координат. Нетрудно усмотреть, что в случае данной задачи использованный нами подход сводится к весьма удобному учету различных эффектов ангармонического взаимодействия между локальным и кристаллическими колебаниями. Если в разложении  $V(x, X)$  ограничиться членами третьего порядка и считать  $\Phi_n(x, X) = \Phi_n(x)$  волновыми функциями гармонического осциллятора, а кристаллические колебания описывать при помощи одной эффективной координаты, получим приближенное выражение для  $\Delta(n)$ :

$$\Delta(n) = 2,354 \sqrt{k\tau \hbar \omega_k \left[ -X_0 + \frac{D}{\hbar \omega_k} \frac{E_n}{\hbar \omega_l} \right]^2}, \quad (3)$$

где  $k\tau = \frac{\hbar \omega_k}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega_k}{2kT}$ ;  $\omega_k$  — частота эффективного кристаллического колебания, которую мы считаем не изменяющейся в электронном переходе;  $\omega_l$  — частота локального нормального колебания;  $X_0$  — сдвиг положения равновесия эффективной координаты в электронном переходе;  $D$  — коэффициент разложения  $V(x, X)$  при члене  $Dx^2X$ , характеризующего ангармоническое взаимодействие между локальным и кристаллическими колебаниями;  $E_n$  — энергия локального колебания. Характер зависимости  $\Delta(n)$  определяется величиной  $D$ , причем величина эффекта пропорциональна  $\sqrt{\tau}$ . Так как сдвиг положения равновесия  $X_0$  в рассматриваемом случае отрицателен, то в предположении  $D < 0$  мы получаем в согласии с экспериментом [1] для  $\Delta(n)$  монотонное линейное убывание с ростом  $n$  (согласие с экспериментом получится при  $D \sim -0,1 \hbar \omega_k$ ). Если связывать ширину  $n$ -й полоски с временем жизни локального осциллятора в  $n$ -м колебательном состоянии, то получился бы парадоксальный результат: время жизни в высоких возбужденных колебательных состояниях было бы больше, чем в низких.

Заметим, что в спектре поглощения ( $X_0$  положителен), связанном с тем же электронным переходом, в  $\text{KBr-O}_2^-$  должно наблюдаться возрастание полуширины  $\Delta(n)$  с ростом  $n$ .

Использованное нами «двойное адиабатическое приближение» является общим подходом к задаче сравнительно легкой примесной молекулы в тяжелом основании. Оно эффективно, по-видимому, и в случае любых примесных центров, если имеется локальное колебание с частотой, существенно превышающей частоту остальных колебаний. Развитый выше подход удобен в связи с возможностью применения общих соотношений, установленных для адиабатического приближения. Дополнительное большое преимущество его заключается в том, что потенциал  $V(x, X)$  прост и известен.

Мы надеемся обратиться к подробному рассмотрению «двойного адиабатического приближения» в следующих публикациях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ребане Л., Саар Т., См. наст. номер журнала, стр. 297.
2. Макс Борн и Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, М., 1958.
3. Ребане К. К., Опт. и спектр., 9, 557 (1960); Ребане К. К., Сильд О. И., Опт. и спектр., 13, 465 (1962); Ребане К., Сильд О., Изв. АН ЭССР. Серия физ.-матем. и техн. наук, 9, 313 (1960); Степанов Б. И., Грибковский В. П., Введение в теорию люминесценции, Минск, 1963.
4. Слэтер Дж., Электронная структура молекул, М., 1965, стр. 314; Feynman R. P., Phys. Rev., 56, 340 (1939).

Институт физики и астрономии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
3/III 1966

К. REBANE, O. SILD

## KERGE LISANDIMOLEKULI SPEKTRI VÕNKESTRUKTUURI TEORIAS

К. REBANE, O. SILD

ON THE THEORY OF THE VIBRONIC SPECTRA OF LIGHT  
IMPURITY MOLECULES

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XV KÕIDE  
FÜSIKA-MATEMAATIKA- JA TEHNIKATEADUSTE SEERIA. 1966, NR. 2

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XV  
СЕРИЯ ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ И ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК. 1966, № 2

Л. РЕБАНЕ

К ИЗОТОПИЧЕСКОМУ СДВИГУ  
В СПЕКТРЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛА  $KBr-O_2^-$ 

В предыдущей работе [1] при рассмотрении низкотемпературных ( $4,2^\circ K$ ) спектров люминесценции молекулярной примеси  $O_2^-$  в кристалле  $KBr$  были обнаружены слабые линии, положение которых относительно главных максимумов в колебательной серии сдвигалось от группы к группе приблизительно по линейному закону. Было высказано предположение, что эти линии вызваны наличием в кристалле молекул  $O_2^-$ , в которых один из атомов  $O^{16}$  заменен изотопом  $O^{18}$ . С целью проверки этого предположения были проведены дальнейшие эксперименты.

1. С помощью фотоэлектрической методики регистрации спектра было получено отношение интенсивностей изотопических линий к интенсивностям соответствующих главных максимумов, равное  $1 : 250$  (с погрешностью опыта  $\sim 15\%$ ). Это отношение хорошо согласуется с ожидаемым, так как природный кислород состоит из смеси  $O^{16}$  (99,8%) и  $O^{18}$  (0,2%) и изотоп  $O^{18}$  может заменить в молекуле любой из двух атомов.

2. Было уточнено положение четырех изотопических линий (фотографическая методика описана в работе [1]). Частоты  $\omega_n$  этих линий и расстояния  $\Delta\omega_n$  от главных максимумов приведены в таблице. Вторые разности  $\Delta_2$  неплохо согласуются с теоретическими оценками работы [2] для  $O_2^-$  в  $KBr$  с учетом ангармонизма колебаний.

Таким образом, изотопическое происхождение обсуждаемых линий в спектре  $\text{KBr-O}_2^-$  можно, на наш взгляд, считать доказанным.

| $n$ | $\omega_{n'}$<br>$\text{см}^{-1}$ | $\Delta \omega_{n'}$ , $\text{см}^{-1}$ | $\Delta_2$ ,<br>$\text{см}^{-1}$ |
|-----|-----------------------------------|---|----------------------------------|
| 7   | 19646                             | 210                                     | 21                               |
| 8   | 18657                             | 231                                     | 25                               |
| 9   | 17690                             | 256                                     | 25                               |
| 10  | 16745                             | 281                                     |                                  |

Зная зависимость изотопического сдвига  $\Delta \omega_n$  от номера колебательной группы  $n$ , можно определить такую важную характеристику спектра, как  $n$ , точнее, чем это было сделано Рольфом [3] по длинноволновому краю спектра возбуждения. Принимая для описания колебательного спектра простейшую модель с учетом ангармонизма колебаний, имеем для величины изотопического сдвига  $\Delta \omega_n$  в зависимости от номера  $n$  следующую формулу:

$$\Delta \omega_n = \omega_e - \omega_e' + n \omega_0 \{1 - x(n+1)\} \left\{ \sqrt{\frac{\mu}{\mu'}} - 1 \right\},$$

где  $\omega_e$ ,  $\omega_e'$  и  $\mu$ ,  $\mu'$  — частоты чистоэлектронных линий и приведенные массы нормальной и изотопической молекулы соответственно;  $x$  — коэффициент ангармоничности. Анализ данных таблицы привел нас к заключению, что более правильной следует считать нумерацию, приведенную в первом ее столбце. Она отличается от номеров колебательных уровней  $n'$ , данных Рольфом (и принятой также нами в работе [1]), на два, т. е.  $n = n' - 2$ .

В недавней работе [4] обнаружен изотопический сдвиг в спектрах  $S_2^-$  в  $\text{KBr}$ , обусловленный заменой основного изотопа  $S^{32}$  изотопом  $S^{34}$ , содержание которого в естественной смеси составляет 4%.

В заключение отметим, что изотопические линии в электронно-колебательных спектрах могут служить хорошим внутренним стандартом интенсивностей.

Автор благодарен Е. Ф. Гроссу за предоставленную возможность работать в его лаборатории и С. А. Пермогорову, на установке которого выполнена часть измерений. Автор признателен также Т. Саар за помощь в проведении эксперимента.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ребана К., Ребана Л., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **14**, № 2, 309 (1965).
2. Ребана К. К., Сильд О. И., Опт. и спектр. (В печати).
3. Rolfe J., J. Chem. Phys., **40**, 1664 (1964).
4. Kirk R. D., Schulman J. H. and Rosenstock H. B., Solid State Comm. **3**, No. 9, 235 (1965).

Институт физики и астрономии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
21/II 1966

L. REBANE

#### ISOOTOOPSEST NIHKEST KRISTALLI $\text{KBr-O}_2^-$ LUMINESTSENTSI SPEKTRIS

L. REBANE

#### ON THE ISOTOPIC SHIFT IN THE LUMINESCENCE SPECTRUM OF CRYSTALS $\text{KBr-O}_2^-$