

АКАДЕМИЯ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ И АСТРОНОМИИ

СЕМИНАР  
ИЗБРАННЫЕ ПРОБЛЕМЫ  
ТЕОРИИ ПРИМЕСНОГО  
ЦЕНТРА КРИСТАЛЛА,  
ТАЛЛИН-1970

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ



СЕНТЯБРЬ-1970

831

ARH  
1 X  
A-41102

Академия наук Эстонской ССР  
Институт физики и астрономии

Estonian S.S.R. Academy of Sciences  
Institute of Physics and Astronomy

Се м и н а р

ИЗБРАННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ ПРИМЕСНОГО  
ЦЕНТРА КРИСТАЛЛА

Таллин, 21 - 26 сентября 1970 г.

Т Е З И С Ы   Д О К Л А Д О В

S e m i n a r

SELECTED PROBLEMS IN THE THEORY  
OF IMPURITY CENTRES IN CRYSTALS

Tallinn, September 21 - 26, 1970

A B S T R A C T S

Таллин - 1970

U.S. National Academy of Sciences  
Institute of Physics and Chemistry

THE NEW YORK ACADEMY OF SCIENCES  
Lecture Notes  
Volume 11, Part 1, 1970

THE NEW YORK ACADEMY OF SCIENCES  
Lecture Notes  
Volume 11, Part 1, 1970

ARHIIVKOGU

Tartu Riikliku Ülikooli  
Raamatukogu

499453

## С о д е р ж а н и е

А. ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ КРИСТАЛЛОВ С ДЕФЕКТАМИ . . . . .	5
Заседание I	A1 - A3
Заседание 2	A4 - A12
Коллоквиум I. Мелкие примесные уровни	A16 - A19
Коллоквиум 2. Некоторые вопросы эксперимента	A20 - A23
В. ДИНАМИКА НЕИДЕАЛЬНЫХ РЕШЕТОК . . . . .	39
Заседание 3. Динамика кристаллических решеток с дефектами I	B1 - B8
Заседание 4. Динамика кристаллических решеток с дефектами 2	B9 - B17
Заседание 5. Фононные процессы в неидеальных решетках и взаимодействие дефектов	B18 - B24
С. ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ . . . . .	81
Заседание 6. Динамика решетки и вибронные спектры	C1 - C6
Заседание 7. Эффект Яна-Теллера и связанные проблемы	C7 - C13
Заседание 9. Вторичное свечение кристаллов	C14 - C19
Заседание 10. Безызлучательные переходы	C20 - C23
D. КООПЕРАТИВНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДРУГИЕ ВОПРОСЫ . . . . .	123
Заседание II. Кооперативные явления	D1 - D4
Заседание 8. Электронные, фононные и магнитные эффекты	D5 - D12
Авторский указатель . . . . .	140

C o n t e n t s

A. ELECTRON STATES OF CRYSTALS WITH DEFECTS . . . .	5
Session 1	A1 - A3
Session 2	A4 - A12
Colloquium 1. Shallow Impurity States	A16 - A19
Colloquium 2. Some Problems of Experiment	A20 - A23
B. DYNAMICS OF IMPERFECT CRYSTAL LATTICES . . . .	39
Session 3. Dynamics of Imperfect Crystal Lattices 1	B1 - B8
Session 4. Dynamics of Imperfect Crystal Lattices 2	B9 - B17
Session 5. Defect-Induced Phonon Processes and Interaction between Defects	B18 - B24
C. VIBRONIC TRANSITIONS . . . . .	81
Session 6. Lattice Dynamics and Vibronic Spectra	C1 - C6
Session 7. Jahn-Teller Effect and Problems Connected	C7 - C13
Session 9. Secondary Emission by Crystals	C14 - C19
Session 10. Radiationless Transitions	C20 - C23
D. COOPERATIVE PHENOMENA AND OTHER PROBLEMS .. . .	123
Session 11. Cooperative Phenomena	D1 - D4
Session 8. Electron, Phonon and Magnetic Phenomena	D5 - D12
Author Index . . . . .	142

# А-1. МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ

К.Б. Толпыго

Донецкий Физико-технический институт,  
Донецк

## MICROSCOPIC THEORY OF IMPURITY CENTERS

K.B. Tolpygo

Donetsk Physico-Technical Institute,  
Donetsk

1. Развивается многоэлектронная теория примесных центров для атомов замещения, внешние электроны которых могут частично переходить на атомы основного вещества, учитывающая специфику зонной структуры кристалла, взаимодействие оптических электронов с фононами любых длин волн и искажение электронных оболочек атомов кристалла при движении оптических электронов.

2. Для ионных кристаллов состояние электронов ищется в виде суперпозиции вспомогательных функций  $\Phi_s^{\ell}$ :  
$$\Psi = \sum \beta_s^{\ell} \Phi_s^{\ell}$$
, каждая из которых изображает состояние всех ионов, когда оптический электрон примеси движется возле узла  $s$ -ого сорта  $\ell$ -ой ячейки. Каждая  $\Phi_s^{\ell}$  изображается антисимметризованным произведением функций  $\psi_{s', \ell'}$  слегка деформированных ионов ( $s', \ell' \neq s^{\ell}$ ) на функцию  $\chi_s^{\ell}(\vec{r})$  лишнего электрона. Для примесного атома (расположенного в начале координат) вводится аналогично ионное состояние  $\tilde{\psi}_{\bar{s}}^0$  ( $\bar{s}$  - сорт замещенного атома) и состояние с избыточным электроном  $\tilde{\psi}_{\bar{s}}^0 \chi_{\bar{s}}^{(0)}(\vec{r})$ . В свою очередь функции  $\psi_{s', \ell'}$  ищутся в виде суперпозиции функций невозбужденного  $\psi_{s', 0}$  и возбужденного  $\psi_{s', i}$  ионов:  $\psi_{s', \ell'} = \sum_{i=1}^{\infty} C_{s', i}^{\ell'} \psi_{s', i}$ , причем  $|C_{s', i}^{\ell'}| \ll 1$  для  $i \geq 1$ .

3. Коэффициенты  $C_{s^l i}^{e'}$  описывают поляризацию ионов полем избыточного электрона, атома примеси, и смещением ядер и определяются из условия  $\min \int \phi_s^{e'} \hat{H} \phi_s^{e'} dx$  для произвольной конфигурации ядер и номера  $s^l$ . Коэффициенты  $b_s^{e'}$  находятся из вариационного принципа, а равновесные смещения ядер определяются методами динамики решетки.

4. Применение описанной теории к  $F$ -центру в  $\text{NaCl}$  позволило получить достаточно близкие к опытным значениям энергии основного и возбужденного состояний, полуширины  $F$ -полосы поглощения и значения  $|\psi|^2$  на ядрах трех ближайших конфигурационных сфер.

## A-2. LOCALIZED PERTURBATION THEORY

Per-Olov Löwdin

Department of Quantum Chemistry Uppsala  
University, Uppsala, Sweden  
Quantum Theory Project  
University of Florida, Gainesville, Florida

### ТЕОРИЯ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ

In the quantum-mechanical treatment of an impurity in a solid, the impurity may often be considered as a "localized perturbation". The corresponding Schrödinger equation can be transformed to a form which focuses the interest on those energy values as are changed by this perturbation /1/. The associated secular equation contains the energy as a non-linear parameter, and it may be solved by partitioning technique and iteration methods /2/. Some numerical applications are studied.

1. G.F.Koster and J.C.Slater, Phys. Rev., 94, 1392, 1954; 95, 1167, 1954; M.Lax, Phys. Rev., 94, 1954.
2. P.O.Löwdin, J.Mol, Spec., 14, 119, 1964.

### A-3. WAVE AND REACTION OPERATORS

Per-Olov Löwdin

Department of Quantum Chemistry

Uppsala University, Uppsala, Sweden

Quantum Theory Project

University of Florida, Gainesville, Florida

### ВОЛНОВЫЕ ОПЕРАТОРЫ И ОПЕРАТОРЫ РЕАКЦИИ

The partitioning technique for solving the Schrödinger equation is based on the introduction of a normalized reference function  $\varphi$  and a complex variable  $\epsilon$ . One introduces a trial wave function which satisfies an inhomogeneous equation, and the transition value of the Hamiltonian  $H$  renders then a bracketing function giving upper and lower bounds for the true Energy  $E$ . It is shown that the partitioning technique leads to closed forms of the wave and reaction operator occurring in infinite-order perturbation theory. Operator inequalities and inner projections are used to obtain accurate estimates of the various terms in the perturbation expansions as well as the remainder terms /1/.

1. P.O.Löwdin, *Phys.*, 139, A357, 1965; *J. Chem. Phys.*, 43, S175, 1965; *Int. J. Quantum Chem.*, 2, 867, 1968.

А-4. МЕТОД МОДЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА В ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОННОЙ  
СТРУКТУРЫ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ  
КРИСТАЛЛАХ

И.В.Абаренков

Ленинградский Государственный Университет

THE MODEL POTENTIAL IN THE THEORY OF THE ELECTRONIC  
STRUCTURE OF IMPURITY CENTRES IN ALKALI-HALIDES

I.V.Abarenkov

Leningrad State University

Настоящая работа является обзорной. В ней сначала вводится модельный потенциал как приближенный псевдопотенциал, обсуждаются свойства модельного потенциала кристалла и дается обзор различных видов модельного потенциала. Затем показывается, что все использовавшиеся до настоящего времени модели, начиная с модели жесткой точечной решетки, получаются в результате того или иного упрощения модельного потенциала кристалла. Далее, обсуждаются результаты расчета ряда конкретных примесных центров в щелочно-галогидных кристаллах.

А-5. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ИЗОТРОПНОЕ СВЕРХ-  
ТОНКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  $F_A$  -ЦЕНТРА В СМЕШАННЫХ  
ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Р.А.Эварестов

Государственный университет, Ленинград

ELECTRONIC STRUCTURE AND ISOTROPIC HYPERFINE  
INTERACTION OF  $F_A$ -CENTRE IN MIXED ALKALI  
HALIDES

R.A.Evarestov

Leningrad State University

В работе излагаются результаты расчета электронной структуры и постоянной сверхтонкого взаимодействия  $F_A$  - центров окраски в смешанных щелочногалогидных кристаллах  $KCl(Na)$ ,  $KCl(Rb)$ . Взаимодействие неспаренного электрона с ионами кристалла описывается в приближении модельного потенциала. Использование плавающей пробной функции дает возможность рассчитать смещение центра электронной плотности из вакансии, вызванное примесным катионом. Выясняется влияние неточности ионов окружения  $F_A$  -центра и искажения их одноэлектронных волновых функций кристаллом на постоянную сверхтонкого взаимодействия.

А-6. К ТЕОРИИ СДВИГА F-ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ  
В СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛАХ KCl(Na)

Ю.А.Логачев

Институт полупроводников АН СССР, Ленинград

Р.А.Эварестов

Ленинградский Государственный университет

ON THE THEORY OF THE SHIFT OF F-ABSORPTION  
BAND IN MIXED CRYSTALS KCl(Na)

Yu.A.Logatchov

Institute of Semiconductors, Academy of Sciences,  
Leningrad

R.A.Evarestov

Department of Quantum Chemistry, Leningrad  
State University

Экспериментальные наблюдения [1-3] поглощения в смешанных кристаллах приводят к нелинейной зависимости  $\nu_m$  (положение максимума F полосы) от концентрации компонент; независимо от того, является ли примесь более легкой (Na в KCl [3]) или более тяжелой (Rb в KCl [2]), кривая  $\nu_m(k_r)$  имеет характерный провал. В настоящей работе вычисляется положение максимума F полосы поглощения в KCl(Na) при  $k_r = 0,5$ . Равновесная "локальная" концентрация примеси около F подобных центров определяется из условия минимальности свободной энергии системы. Показано, что при данной концентрации  $k_r$  каждый F подобный центр, который был бы окружен  $i$  примесными катионами в случае хаотического распределения примеси, в действительности имеет  $i - \Delta$  соседей  $Na^+$ . Вероятность

$$p(i) = \frac{6!}{i!(6-i)!} k_r^i (1-k_r)^{6-i}$$

полученная в приближении хаотического распределения, относится, таким образом, не к  $F_i$  центру, а к  $F_{i-\Delta}$  центру; вели-

чина  $\Delta$  равна 0,15 при  $K_v = 0,5$ . Максимальная вероятность относится к центрам с большим числом ионов  $K^+$ , чем этого следовало бы ожидать при хаотическом распределении примеси.

В приближении модельного потенциала [4-7] вычислены энергии возбуждения всех  $F_i$  центров ( $i = 0, \dots, 6$ ). В табл. I приведены значения  $h\nu_m$ , вероятности образования центров с учетом "обогащения" тяжелыми катионами и степень вырождения возбужденного состояния.

Табл. I	$i$	$h\nu_m^I$ а.е.	$h\nu_m^{II}$	$h\nu_m^{III}$	$\rho'(i)$
	0	0,084			0,09
	1	0,077	0,083(2)		0,23
	2	0,071	0,088(2)		0,31
	3	0,075	0,093	0,087	0,24
	4	0,064(2)	0,092		0,10
	5	0,083(2)	0,098		0,02
	6	0,091			0

Было проведено сравнение возможных моделей  $F_2$ ,  $F_3$  и  $F_4$  центров и установлены энергетически выгодные модели; так, для  $F_2$  центра более выгодным является расположение ионов примеси на расстоянии  $2a$ .

Поскольку для получения суммарной полосы поглощения необходимы полуширины всех  $F_i$  полос, которыми мы не располагаем, была вычислена средневзвешенная величина  $h\nu_m^{mix}$ , которая оказалась равной 0,082 а.е. Линейная зависимость  $\nu_m(K_v)$  дает  $1/2 [h\nu_m(NaCl) + h\nu_m(KCl)] = 0,088$  а.е., т.е. провал  $\Delta h\nu_m^{mix} = 0,006$  а.е.  $\sim 0,16$  eV, в то время как эксперимент дает 0,35 eV. Однако, величина  $h\nu_m(NaCl) - h\nu_m(KCl)$ , равная 0,007 а.е., также меньше экспериментальной ( $\sim 0,013$  а.е.), что может быть объяснено различным качеством использованных приближений для  $KCl$  и  $NaCl$ . Мы считаем более показательным сравнение "относительного сдвига"

$$\gamma = \Delta \nu_m^{mix} / [\nu_m(NaCl) - \nu_m(KCl)]$$

Расчет дает  $\gamma = 0,86$  при экспериментальном значении 0,95. Результаты работы показывают, что, помимо обогащения  $F_i$  центров ионами  $K^+$ , существенным является и то, что сдвиг  $F_{At}$ ,

$F_{B1}$  и т.д. полос по отношению к  $F$  полосе заметно больше, чем сдвиг коротковолновых полос  $F_{A2}$ ,  $F_{B2}$  и т.д. Основные результаты работы изложены в [8].

1. R. Gnaedinger, J. Chem. Phys., 21, 323 (1953)
2. J. Arends, A. Dekker, Phys. Status Solidi, 5, 265 (1964)
3. A. Smakula et al, Phys. Rev., 130, 113 (1963)
4. I. V. Abarenkov, I. M. Antonova, Phys. Status Solidi, 20, 643 (1967)
5. I. M. Antonova, Phys. Status Solidi, 34, K185 (1969)
6. Yu. A. Logatchov, Phys. Status Solidi, 19, K35 (1967)
7. R. A. Evarestov, Phys. Status Solidi, 35, K157 (1969)
8. Yu. A. Logatchov, R. A. Evarestov, Solid State Commun., 8, 275 (1970)

А-7. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА  $F$  - ЦЕНТРОВ В ЩЕЛОЧНО-  
-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

И.М.Антонова и И.В.Абаренков

Ленинградский Государственный Университет

THE ELECTRONIC STRUCTURE OF  $F$ -CENTRES IN ALKALI-  
-HALIDES

I.M.Antonova and I.V.Abarenkov

Leningrad State University

Расчет  $F$  -центра в щелочно-галогидных кристаллах производится в два этапа. Сначала, предполагая ядра ионов фиксированными в узлах решетки идеального кристалла, вычисляются волновые функции оптического электрона. При этом используется вариационный принцип с пробными функциями широкого класса, причем поле кристалла описывается в приближении модельного потенциала. Затем по теории возмущений определяются адиабатические потенциалы системы. При построении адиабатических потенциалов учитываются парные и тройные силы взаимодействия между ближайшими и следующими за ближайшими соседними ионами и учитывается поляризуемость ионов кристалла. С помощью адиабатических потенциалов определяются основные характеристики  $F$  -центра.

A-8. ELECTRON STATE OF  $Pb^-$ ,  $Sn^-$ ,  $Ge^-$  CENTRES  
IN ALKALI HALIDE CRYSTALS

V.Тора

Institute of Physics, Bucharest, Rumania

ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ  $Pb^-$ ,  $Sn^-$ ,  $Ge^-$  - ЦЕНТРОВ  
В ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Abstract not received

A-9. МЕЖЗОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В СИЛЬНО  
ЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Б.И.Шкловский, А.Л.Эфрос

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе  
Ленинград

INTERBAND LIGHT ABSORPTION IN HEAVILY  
DOPED SEMICONDUCTORS

B.I.Shklovski, A.L.Efros

A.F.Ioffe Physico-Technical Institute  
Leningrad

Тезисы не представлены

А-10. РАСЧЕТ ЗОНЫ ПРОВОДИМОСТИ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ  
КРИСТАЛЛАХ МЕТОДОМ МОДЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА

И.В.Абаренков

Ленинградский Государственный Университет

THE CONDUCTION BAND IN ALKALI-HALIDES IN THE  
MODEL POTENTIAL APPROXIMATION

I.V.Abarenkov

Leningrad State University

Используя модельные потенциалы свободных ионов, производится расчет энергий и волновых функций электрона в зоне проводимости в щелочно-галогидных кристаллах. Расчет производится в большом числе точек зоны Бриллюэна. Путем интегрирования по зоне определяются функции Ванье, а также вычисляются коэффициенты интерполяционной формулы Слейтера-Костера.

A-11. РАСЧЕТ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ  
В KCl МЕТОДОМ ФУНКЦИЙ ГРИНА

Н.Н.Кристофель, Г.С.Завт, Б.В.Шуличенко

Институт физики и астрономии АН ЭССР, Тарту  
Тартуский государственный университет

CALCULATION OF THE IMPURITY ELECTRONIC  
STATES IN KCl BY GREEN'S FUNCTIONS METHOD

N.Kristoffel, G.Zavt, B.Shulichenko

Institute of Physics and Astronomy, Tartu  
Tartu State University

Развита общая методика расчета примесных состояний в щелочногалогидных кристаллах, позволяющая определить расположение примесных уровней относительно зон кристалла и степень локализации волновой функции локального уровня на примеси и на ионах кристалла - матрицы. Используется метод функций Грина в схеме ЛКАО. Для расчета функций Грина вычислены с помощью интерполяционной схемы энергии и волновые функции  $KCl$  для нижней части зоны проводимости ( $4s$  зона  $K^+$ ) и  $Cl^-$  Зр валентной зоны в большом числе точек обратной решетки; при этом использованы экспериментальные данные и результаты расчетов Де Сикко в точках X и L. Функции Грина вычислены в области между валентной зоной и зоной проводимости и ниже валентной зоны.

Рассмотрены условия возникновения уровней различной симметрии. Сообщаются результаты предварительного расчета расположения уровней в системе KCl-Tl.

A-12. РОЛЬ КОВАЛЕНТНОСТИ И НЕОРТОГОНАЛЬНОСТИ В  $Tm^{2+}:MeF_2$

Ф.Г. Анисимов и Р.С. Дагис

Институт физики полупроводников АН Лит.ССР,  
Вильнюс

OVERLAP AND COVALENCY EFFECTS IN  $Tm^{2+}:MeF_2$

F. Anisimov and R. Dagys

Institute of Semiconductor Physics of the  
Academy of Sciences of the Lithuanian SSR,  
Vilnius

Проведен *ab initio* расчет параметров кристаллического поля, постоянной спин-орбитального взаимодействия,  $g$ -фактора и переносной сверхтонкой структуры для  $Tm^{2+}:MeF_2$  ( $Me = Ca, Sr$ ). В качестве исходного приближения использовалась ионная структура  $Tm^{2+}F_8^-$ . В этом приближении учитывалось распределение электронной плотности лигандов, неортогональность  $5s$ -,  $5p$ -,  $4f$ -электронов  $Tm^{2+}$  и  $2s$ - $2p$ -электронов  $F^-$ , а также неортогональность функций соседних ионов  $F^-$ . Ковалентность учитывалась путем наложения ионных структур. Потенциал остатка кристалла вычислялся в приближении точечной решетки. Расчеты проводились при помощи одноэлектронных функций Хартри-Фока для свободных  $Tm^{2+}$  и  $F^-$ .

Показано, что такое приближение приводит в весьма удовлетворительному согласию между вычисленными значениями рассмотренных параметров и экспериментальными.

A-13. ОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ  
КРИСТАЛЛАХ

Ю.П. Нарушис, И.В. Батарунас

Институт физики и математики, Вильнюс

EXCHANGE INTERACTION IN RARE EARTH CRYSTALS

J.P. Narušis, J.V. Batarūnas

Institute of Physics and Mathematics,  
Vilnius

При построении гамильтониана обменного взаимодействия в кристаллах, содержащих редкие земли, возникает необходимость учета орбитального вклада в полный момент количества движения редкоземельного иона. С другой стороны, параметр обмена пары атомов сильно зависит от присутствия других атомов вследствие антисимметризации волновой функции кристалла. Под действием соседних ионов изменяются также и сами волновые функции примесных ионов. В этой связи обменное взаимодействие в редкоземельных кристаллах следует рассматривать в схеме Гайтлера-Лондона с учетом локальной симметрии для каждого узла решетки.

Для группы состояний иона, принадлежащей определенному терму  $SLJ\Gamma$ , удобно ввести неприводимые тензорные операторы

$$T_{\psi}^R = \sum_{\Gamma\Gamma'} \langle \Gamma\Gamma' | T_{\psi}^R | \Gamma\Gamma' \rangle A_{\Gamma\Gamma}^+ A_{\Gamma\Gamma'},$$

удовлетворяющие уравнению

$$(\Gamma \parallel T^R \parallel \Gamma) = [R]^{1/2}$$

Теорема Вигнера-Экарта и ортогональность коэффициентов Клебша-Гордана приводят к выражению операторов вторичного квантования

$$A_{\Gamma R}^+ A_{\Gamma R'} = \sum_{R\psi} (-1)^{\Gamma-\Gamma'} \langle \Gamma R \Gamma - R' | R \psi \rangle T_{\psi}^R.$$

Следовательно, обменный гамильтониан кристалла, учитывающий только парные перестановки электронов между атомами, имеет вид

$$H_{ex} = -\frac{1}{4} \sum'_{ab} \sum'_{cd} \sum_{R\psi} K_R^{\psi} T_{\psi_a}^{R_a} T_{\psi_b}^{R_b} T_{\psi_c}^{R_c} T_{\psi_d}^{R_d}.$$

Параметры обмена

$$K_R^{\psi} \sim \langle \Pi \psi | H_{ab} \hat{P}_{cd} | \Pi \psi \rangle,$$

где  $\psi$  - многоэлектронные атомные функции,  $\hat{P}_{cd} = N_c N_d \hat{P}_{ij}$  - оператор перестановок  $N_c$  и  $N_d$  электронов между атомами  $c$  и  $d$ , выражаются через одноэлектронные интегралы. Их множители содержат субматричные элементы Ракаха и  $3j$ -коэффициенты, зависящие от многоэлектронных квантовых чисел.

А-14. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ДВУХЗАРЯДНЫХ ПРИМЕСНЫХ  
ЦЕНТРОВ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Ш.Н.Гифейсман

Кишиневский государственный университет им.В.И.Ленина

ENERGY SPECTRUM OF DOUBLY-CHARGED IMPURITY  
CENTRES IN IONIC CRYSTALS

Sh.N.Gifeisman

Kishinev State University

Развита теория двухзарядных примесных центров в ионных кристаллах при произвольных значениях константы поляронной связи. Используется фейнмановский метод расчета поляронных задач, основанный на лагранжевом формализме нерелятивистской квантовой механики и позволяющий в рамках континуальной модели представить статистическую сумму примесного полупроводника в виде функционального интеграла по траекториям одних лишь примесных электронов. В нулевом приближении система описывается пробным лагранжианом, в котором кулоновское взаимодействие электронов с примесью и друг с другом описывается параболическими потенциалами. Для учета поляронного эффекта каждому электрону придается собственная фиктивная частица, связанная с ним упругой силой. Учитывается взаимодействие каждого электрона как с собственной ямой, так и с ямой, создаваемой другим электроном.

В первом порядке теории возмущений по разности между истинным и пробным лагранжианами расчет статистической суммы сводится к экстремизации функции пяти вариационных параметров. Аналитическое решение задачи удается получить в предельном случае сильной локальной связи, когда примесно-фононная система описывается в хорошем приближении одним вариационным

параметром. Полученное выражение для энергии основного состояния системы сопоставляется с результатами адиабатической теории  $F'$ -центров. Вычисленные значения энергии ионизации мелких двухзарядных примесных центров в  $SrTiO_3$  согласуются с экспериментом.

А-15. К ВОПРОСУ О ХЕМАДСОРБЦИИ ПРИ НАЛИЧИИ  
ТОПОХИМИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

В.К.Федянин

Физико-химический институт им.Л.Я.Карпова  
Москва

ON CHEMISORPTION WITH TOPOCHEMICAL  
IMPURITIES

V.K.Fedjanin

The Karpov Institute of Physical Chemistry  
Moscow

В работе изучается влияние неравновесных примесей на равновесную адсорбцию взаимодействующих молекул. Взаимодействие учитывается в приближении модели Изинга /1,2/. Гамильтониан такой системы запишется в виде

$$\hat{H} = \hat{h}_k \sum_k \hat{n}_k - \frac{\epsilon}{2} \sum_k \hat{n}_k \hat{n}_{k_2} + \hat{h}_f \sum_f \hat{n}_f - \epsilon_f \sum_f \hat{n}_f \sum_{g_i \in f} \hat{n}_{g_i}, \quad (I)$$

$$n_f = 0, 1,$$

в первых двух членах суммирование по  $N-N_f$  узлу регулярной структуры, в последних по  $N_f$  примесному узлу ( $N_f \ll N$ ),  $\epsilon, \epsilon_f$  - параметры взаимодействия молекулы с другой молекулой и с примесью, соответственно,  $\hat{h}_k, \hat{h}_f$  - гамильтонианы внутренних степеней свободы. Для простоты мы рассматриваем примесь замещения (общий случай смотри в /2/). Гамильтониан (I) приводит к статистическому оператору:

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_0 \hat{U}(f_1, \dots, f_{N_f}) =$$

$$= \exp \beta [F + \mu \sum_f \hat{n}_f - \hat{h}_k \sum_f \hat{n}_f + \frac{\epsilon}{2} \sum_f \hat{n}_f \hat{n}_{f_2}] \prod_{k=1}^{N_f} \hat{U}(f_k),$$

$$\hat{U}(f) = \exp \beta [-a \hat{n}_f - (\epsilon - \epsilon_1) \hat{n}_f \sum_{g_i \in f} \hat{n}_{g_i}] \equiv 1 - \hat{n}_f + e^{-\beta a} \sum_0^{\infty} \frac{x^k}{k!} \hat{\Phi}_k,$$

$$\hat{\Phi}_k = \hat{n}_f \sum_{\langle g_1 \dots g_k \rangle} \hat{n}_{g_1} \hat{n}_{g_2} \dots \hat{n}_{g_k},$$

$$x = \exp \beta (\epsilon_1 - \epsilon) - 1, \quad a = \mu + \frac{1}{\beta} \ln j / j_1,$$

$\mu$  - химический потенциал газа, находящегося в равновесии с адсорбированными молекулами,  $F$  - термодинамический потенциал Гиббса,  $j = Sp \exp(-\beta \hat{H})$ ,  $j_1 = Sp \exp(-\beta \hat{H}_1)$ ,  $\beta = (\kappa T)^{-1}$ . С учетом (2) имеем для среднего от любого оператора  $\hat{A}$ , построенного из операторов чисел заполнения  $\hat{n}_k$ :

$$Sp(\hat{A} \hat{\rho}) = Sp(\hat{A} \hat{U}(f_1 \dots f_{N_1}) \hat{\rho}_0) : \langle \hat{A} \rangle = \langle \hat{A} \hat{U} \rangle_0 / \langle \hat{U} \rangle_0. \quad (3)$$

С помощью (2) и (3) вычисляются все термодинамические величины. В частности, для среднего числа адсорбированных частиц имеем:

$$N_a = [N - (Z+1)N_1] f_1 + Z N_1 \frac{f_1 - f_2 + \frac{\beta}{Z} \sum_0^{\infty} \frac{x^k}{k!} (\kappa \Phi_k + \Phi_{k+1})}{1 - f_1 + \beta \sum_0^{\infty} \frac{x^k}{k!} \Phi_k},$$

$$\beta = j_1 \left[ \frac{\beta j_1^n \exp \beta \epsilon_0}{j_0} p \right]^{-1/n}, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (4)$$

$$f_1 = \langle \hat{n}_f \rangle_0, \quad f_2 = \langle \hat{n}_f \hat{n}_g \rangle_0,$$

$p$  - внешнее давление,  $Z$  - число ближайших соседей. Таким образом, вклад примеси просто выделяется и может быть проанализирован. Используя различные приближения для  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $\Phi_k$  /3/, можно проанализировать гипотезу о химической неоднородности поверхности /4/, определить параметры  $\epsilon, \epsilon_1$  из экспериментальных данных и т.п.

1. С.В.Тябликов, В.К.Федянин, ФММ, 23, 2, 1967.
2. С.В.Тябликов, В.К.Федянин, ФММ, 23, 6, 1967.
3. В.К.Федянин, ФММ, 26, 6, 1968; В.К.Федянин, Кинетика и Катализ, 10, 6, 1969; В.К.Федянин, ВЖХ, 44,2,1970.
4. С.З.Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, 1948.

A-16. EXCITONS BOUND TO IONIZED DONORS

M. Suffczynski, W. Gorzkowski

Institute of Physics, Polish Academy of Sciences

Warsaw, Poland

and T. Skettrup

Physics Laboratory III, Technical University of Denmark

Lyngby, Denmark

ЭКСИТОНЫ, СВЯЗАННЫЕ НА ИОНИЗОВАННЫХ ДОНОРАХ

Excitons bound by Coulomb forces to ionized donor have ground state energy whose ratio to hydrogenlike donor binding energy is a monotonic function of the electron-to-hole mass ratio. The ratio of the oscillator strength of the bound exciton to that of the free exciton, as well as the ratios between the interparticle distances of the exciton-donor complex are also monotonic functions of the electron-to-hole mass ratio. The ground state energies, the oscillator strengths and the interparticle distances of the complex have been computed with variational wave function describing correctly large distance of hole from the donor center. The binding has been obtained up to electron-to-hole mass ratio of 0.4356. At the mass ratios typical for semiconductors in which bound excitons are observed, the oscillator strengths are about 4 orders of magnitude greater than those of free excitons.

A-17. К ТЕОРИИ ДОНОРНЫХ И РЕЗОНАНСНЫХ ПРИМЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

А.Г. Чебан, П.К. Катана, Б.В. Препелица  
И.А. Карп, Ш.Д. Тирон, Н.В. Дернович

Молдавская базовая лаборатория ВНИИТ"а  
Кишинев

ON THE THEORY OF DONOR AND RESONANCE IMPURITY STATES IN SEMICONDUCTORS

Cheban A.G., Katana P.K., Prepelitza B.V.,  
Karp I.A., Tiron Sh.D., Dernovich N.V.

Moldavian Base Laboratory of VNIIT, Kishinev

I. Как известно, теория эффективной массы (ТЭМ) /1/ дает довольно хорошее согласие с экспериментом для возбужденных состояний мелких донорных примесей в *Si* и *Ge* тогда как для основного состояния приводит к серьезным ошибкам.

Причина этого расхождения обусловлена /1,2/, главным образом тем, что обычно используемое в качестве потенциала примеси  $V(r)$  кулоновское выражение  $\frac{e}{\epsilon_0 r}$  перестает быть справедливым в непосредственной окрестности донорного атома.

Поэтому был проведен расчет энергии и волновой функции основного состояния мелких доноров в *Si* и *Ge*, используя в уравнении эффективной массы модифицированный потенциал примеси  $\frac{e}{\epsilon(r)r}$ , который учитывает отклонение от закона Кулона на малых расстояниях через диэлектрическую функцию  $\epsilon(r)$ . Расчет показывает, что при соответствующем выборе  $\epsilon(r)$  значение энергии основного состояния

по ТЭМ ( $-29$  мэв /I/) для доноров, в *Si* например, можно понизить на  $\sim 35\%$ .

Однако рассмотренная поправка не зависит от вида примеси и поэтому также были рассчитаны в первом порядке теории возмущений поправки к энергии основного состояния доноров *P*, *As*, *Sb* в *Si* и *Ge*, когда возмущением гамильтониана ТЭМ является разность между потенциалом донора и потенциалом атома основного кристалла. При этом принимались во внимание действительная структура зоны проводимости *Si* и *Ge*. Область действия этого "разностного" потенциала, конструированного с помощью теории Томаса-Ферми, ограничивалась сферой с радиусом равным половине расстояния между ближайшими соседями в кристалле. Полученные поправки для *P*, *As*, *Sb*, в *Si* например, составляют соответственно  $-1.7$ ,  $-8.5$ ,  $-13.1$  мэв.

Таким образом, учет рассмотренных нами поправок к ТЭМ приводит к улучшению согласия теории с экспериментом.

2. Методом *S*-матрицы /3/ показано, что в поле (типа Дебая) изотропного примесного центра возможно в принципе орбитирование и образование резонансных состояний. Полупроводник предполагается гомеополярным, слабо легированным. Экранирование примесного центра осуществляется инжектированными электронами. В этих условиях орбитирование имеет место, если радиус экранирования  $r_0$  и орбитальное квантовое число  $\ell$  (в безразмерных единицах) удовлетворяют неравенству

$$\ell(\ell+1) < (2+\sqrt{5})r_0 \exp\left[-\frac{1+\sqrt{5}}{2r_0}\right].$$

Рассматривая орбитирование как еще один механизм рассеяния, оценивается (при  $\ell = 1$ ) порядок некоторых кинетических коэффициентов для соединений типа  $A^{III}B^V$ .

1. W. Kohn, Solid State Phys., 5, 257, 1957.
2. K. Weiser, Bull. Am. Phys. Soc., 6, 156, 1961;  
J. Appl. Phys. Rev., 133, A280, 1964.  
H. Nara, J. Phys. Soc. Japan, 20, 778, 1965.
3. И. Лукач, Я.А. Смородинский, Препринт ОИЯИ Р2-3692, 1968.

A-18. ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ СЛАБО СВЯЗАННОГО ЭЛЕКТРОНА  
ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ

А.А.Березин

Ленинградский государственный университет

WAVE FUNCTIONS OF A LOOSELY BOUND ELECTRON  
OF THE NEGATIVELY CHARGED COLOUR CENTERS

A.A.Berezin

Leningrad State University

В ряде задач теории локальных центров в кристаллах нужны электронные волновые функции с хорошими асимптотиками. Вариационные методы дают хорошее поведение волновой функции в области распределения основной электронной плотности, а полуэмпирические - в асимптотической области. Сшивая вариационную функцию с полуэмпирической, можно получить волновую функцию с хорошим поведением при всех значениях  $r$ .

В качестве примера обсуждается применение к описанию внешнего слабо связанного электрона  $F'$ -центра функции

$$\psi(r) = \begin{cases} A(1+\alpha r) \exp(-\alpha r) & , r \ll R \\ Br^{-1} \exp(-\gamma r) & , r \gg R, \end{cases}$$

где  $\alpha$  определяется вариационным расчетом (А.А.Березин, ФТТ, 9, 2756, 1967), а  $\gamma$  - полуэмпирически. Для кристалла *KCl* (в ат. ед.):  $\alpha = 0.44$ ,  $\gamma = 0.26$ ,  $R = 10.1$ ,  $A = 0.062$ ,  $B = 0.558$ . Обсуждается также применение потенциала Хюльтена для получения асимптотически удовлетворительной волновой функции внешнего электрона отрицательно заряженного центра, причем при полуэмпирическом определении параметров используются как первый, так и второй потенциалы ионизации системы.

Найденные волновые функции могут быть использованы, например, в расчетах ЭПР-факторов и сечения фотораспада центров, а также в задачах с взаимодействии центров окраски.

A-19. GROUND STATE ENERGIES OF Sb AND Bi SHALLOW DONOR IMPURITY LEVELS IN Si

L.V. Kotova, E.V. Galaktionov, T. Vörös

A.F. Ioffe Physical Technical Institute,  
Leningrad K-21, USSR, Research Institute  
for Technical Physics of the Hungarian  
Academy of Sciences, Budapest, Hungary

ЭНЕРГИИ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ МЕЛКИХ ПРИМЕСНЫХ  
ДОНОРНЫХ УРОВНЕЙ Sb и Si в КРЕМНИИ

The energies of the ground states  $1s(A_1)$ ,  $1s(E)$  and  $1s(T_1)$  of P, As, Sb and Bi ( $1s(A_1)$ ) donors in Si have been determined experimentally /1,2/. For these  $-0,029$  eV is given by the effective mass theory /2/. Many scientists attempted to explain the difference between experiment and theory; a success has been achieved for P, As and Sb /3/, the method of which is applied for Sb and Bi in the present paper.

When one atom of a perfect Si crystal is replaced by a donor ion of Group V, the Schrödinger equation of the donor state wave function is

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) + U_d(\vec{r}) \right] \psi = E \psi \quad (1)$$

where  $U(\vec{r})$  is the periodic potential of a perfect Si lattice,  $U_d(\vec{r})$  is an effective impurity potential. For  $r \rightarrow 0$   $U_d(r) \rightarrow -e^2(Z_d - Z_{Si})/r$  and for  $r \rightarrow \infty$   $U_d(r) \rightarrow -e^2/\epsilon^{(0)}r$ , where  $Z_d$  and  $Z_{Si}$  are the atomic numbers of the donor and Si atoms, respectively, and  $\epsilon^{(0)}$  is the macroscopic dielectric constant. Since the potential  $U_d(r)$  can be

replaced by the asymptotic form for  $r > r_0$ , so the whole space can be divided into two regions: into the exterior region of  $r \geq r_0$  and the interior region of radius  $r_0$  surrounding the donor atom. The Schrödinger equation (1) is reduced to two equations according to these regions. The procedure is that at first the Schrödinger equation of the exterior region, then that of the interior one is solved. These solutions are joined smoothly at  $r = r_0$ , which determines the energy according to the following equation

$$\left[ \frac{d \ln F(r)}{dr} \right]_{r=r_0} = \frac{\frac{2m}{\hbar^2} \int_0^{r_0} [U_d - \mathcal{E}] \sum_{\ell} R_{\ell}^{\alpha} R_{\ell}^{\alpha'} dr}{\left[ \sum_{\ell} R_{\ell}^{\alpha} R_{\ell}^{\alpha'} \right]_{r=r_0}} \quad (2)$$

where  $F(r)$  is the solution of a hydrogenic equation of an appropriate average mass  $m^*$ , whose energy parameter  $\mathcal{E} = E - E_0$  is measured from the bottom of the conduction band  $E_0$ .  $\alpha = A_1, E$  or  $T_1$ .  $R_{\ell}^{\alpha}$  and  $R_{\ell}^{\alpha'}$  are defined by the expansion of the correct linear combinations of Bloch functions belonging to the solutions of the exterior and interior regions in terms of the products of the radial functions  $R_{\ell}^{\alpha}$  and  $R_{\ell}^{\alpha'}$  and cubic harmonics.

The Hartree-Fock functions and the screening constants are taken from /4/ for the application to Sb and Bi. Fitting the Hartree-Fock potentials of Si, Sb and Bi the unscreened potentials of the donor atoms are calculated and so  $U_d(r)$  is given. The effect of the strain field produced by the donor is taken into account by  $\Delta U = 3E_1 \frac{4}{3} \frac{C_{44}}{C_{11}} \frac{\Delta r_{\text{cov}}}{2r_{\text{cov}}(\text{Si})}$ , where  $E_1$  is the band-edge shift per unit change of volume /5/,  $C_{11}$  and  $C_{44}$  are the elastic constants of Si /6/,  $\Delta r_{\text{cov}} = r_{\text{cov}}(\text{donor}) - r_{\text{cov}}(\text{Si})$ ;  $r_{\text{cov}}(\text{Si})$  and  $r_{\text{cov}}(\text{donor})$  are the tetrahedral covalent radii of the Si and donor atoms /7/, respectively. The pseudo-Bloch functions have been taken from /8/. So the true Bloch functions and the orthogonality

coefficients /9/ are computed. Based upon these findings calculations are being made concerning Sb and Bi for the determination of their ground state energy.

1. R.L. Aggarwal, A.K. Ramdas, Phys. Rev., 140, A1246, (1965).
2. W. Kohn, Solid State Physics, vol. 5, Acad. Press, New York, p. 257 (1957).
3. A. Morita, H. Nara, J. Phys. Soc. Japan, 21 Supplement, 234 (1966).
4. C.F. Fischer, Can. J. Phys., 46, 2336 (1968).
5. R. Ito, H. Kawamura, M. Fukai, Phys. Letters, 13, 26 (1964).
6. Landolt-Börnstein, New Series, Group III, vol. 1, Springer-Verlag, Berlin, p. 6 (1966).
7. L. Pauling, M.L. Huggins, Z. Krist., 87, 205 (1934).
8. T. Vörös, E.V. Galaktionov, L.V. Kotova, V.E. Khar-tsieva, II konf. po teorii tverdogo tela, Moscow, p.48, (1969).
9. T.O. Woodruff, Phys. Rev., 103, 1159 (1956).

A-20. HIGH RESOLUTION ELECTRON SPECTROGRAPHS  
FOR SOLID STATE RESEARCH

E.J.Suoninen

Wihuri Physical Laboratory, University of Turku  
Turku, Finland

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРОГРАФЫ С ВЫСОКИМ  
РАЗРЕШЕНИЕМ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ФИЗИКЕ  
ТВЕРДОГО ТЕЛА

The region of electron spectroscopy has recently been extended downwards from the energy region of beta rays to the soft x-ray energies. This development has resulted in a new tool for solid state research. Both photoelectrons and Auger electrons created by either primary x-rays or electrons can be studied. The requirement of the resolution of the method is 1 eV or better regardless of the energy of the electrons. This can be acquired by either electromagnetic or electrostatic focussing. The latter method is discussed in more detail.

The electron optical properties of an electrostatic spectrograph with cylindrical symmetry are discussed comparing various focussing arrangements using the theory developed by Zashkhvara et al. The relative advantages of the first and the second order focussing are compared. It is seen that if the optical quality of the instrument is judged on the basis of the ratio of the transmission and the resolution, the second order focussing appears superior. This treatment is suitable in cases in which the source is small, whereas the luminosity which also takes into account the target size is a more suitable criterion of the optical quality in cases of relatively large sources. The first order focus-

ing is then proved to be more favorable under certain circumstances.

A few examples are given of existing instruments. Results of some experiments on soft electron spectra obtained with the spectrograph of the Institute of Technical Physics of the University of Oulu are also reported.

A-21. PROBLEMS CONNECTED WITH IMPURITY CENTRE  
MODELS IN IONIC CRYSTALS

A. Bohun and cow.

Institute of Solid State Physics  
Czechoslovakian Academy of Sciences  
Praha, ČSSR

ПРОБЛЕМЫ, СВЯЗАННЫЕ С МОДЕЛЯМИ ПРИМЕСНЫХ  
ЦЕНТРОВ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

The alkali halide crystals doped with various cationic impurities (e.g. Cu, Ag, Zn, Cd, etc.) were prepared from the melt by Kyropoulos or Stockbarger method. In some cases both electrodes of the respective metal were placed in the melt. The applied voltage was low (of about 6V). Some of the specimens cleft from the non-luminescing crystals were put in the mentioned electric field at temperatures near the melting point. Both optical (absorption and luminescence) and some electrical (exoelectron emission, conductivity, dielectric losses) and ESR measurements were performed. Besides thin films of cupric and other halides were prepared and their absorption was measured in UV up to IR region. From the obtained results it can be, for instance, seen that the built in copper and gold ions are of various valencies. Each form shows its own physical behaviour the reasons of which are discussed on the quasimolecular basis and compared with the physical behaviour of other heavy metal ions including the role of anionic impurities such as oxygen, OH, etc.

A-22. ON THE ELECTRON-EXCESS CENTRES IN ADDITIVELY  
COLOURED KI-RbI MIXED AND Na-DOPED RbI  
CRYSTALS

V.Hovi

Wihuri Physical Laboratory, University  
of Turku, Turku, Finland

О ЦЕНТРАХ С ИЗБЫТОЧНЫМ ЗАРЯДОМ В АДДИТИВНО  
ОКРАШЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ KI-RbI И RbI  
С ПРИМЕСЬЮ Na

The absorption spectra of single KI-RbI mixed crystals, grown by the Kyropoulos method and coloured additively with potassium, were studied /1/. F-, R<sub>1</sub>-, M-, R<sub>2</sub>- and N<sub>1</sub>-bands were observed and their peak positions and half widths were studied between 87°K and 300°K. The Mollwo-Ivey relation was not valid in this system. The spectral positions of the bands did not depend linearly on composition but they deviated towards lower energy, except R<sub>2</sub>-band which had a deviation towards higher energy.

The half width of the F-band was always larger than a linear dependence on composition would imply. This deviation seemed to increase with decreasing temperature. According to the F-band half width data, the vacancy concentration of KI-RbI had a maximum corresponding to the composition of 55 mole % KI. Using the model of Gnaedinger, the F-band position and half width were calculated and compared with the obtained results. The existences of O-bands and colloidal bands were also discovered.

Optical and reaction-kinetic properties of colour centres were investigated in undoped and Na-doped RbI crystals /2/.

In undoped crystals the reaction-kinetic behaviour of F-aggregate centres was followed between  $-40^{\circ}$  and  $+40^{\circ}\text{C}$ . Then, thermal dissociation of R centres was observed to be significant already above  $+10^{\circ}\text{C}$ . For the optical formation of M centres the centres were measured for Na-doped RbI. Based on the emission measurements, these  $F_A$  centres were observed to belong to the type I (Lüty's classification). From the decay of dichroic absorption the activation energy of 0.97 eV for thermal reorientation of oriented  $F_A$  centres was obtained. By following the  $F \rightarrow F_A$  conversion and the low-temperature optical bleaching of  $F_A$  centres, definite shifts were established in the energies of the  $\beta$  and  $\alpha$  bands, respectively, because of the foreign cation.

For  $F_B$  centres in Na-doped RbI an additional growth of absorption induced by a slight light treatment below  $0^{\circ}\text{C}$  was observed. This additional absorption decayed thermally to its initial value. By accepting the  $F_B$ -centre model of Schneider, the growth and decay were explained to be due to F-centre jumps into a position between two  $\text{Na}^+$  ions and away from this position, respectively. By following the thermal decay the activation energy of 0.63 eV was obtained for F-centre jumps away from the intermediate position. Changes due to these jumps were also detected in the region of localized exciton absorption.

1. M.Hovi, to be published in Cryst. Lattice Defects (1970).
2. P.Ketolainen, Ann. Acad. Sci. Fenn. A VI, No. 327 (1969).

A-23. PHONON STRUCTURE OF Mn ACTIVATOR CENTERS  
IN AlN

F.Karel

Institute of Physics Czechoslovak Academy  
of Sciences, Praha 8, Na Slovance 2,  
Czechoslovakia

ФОНОННАЯ СТРУКТУРА АКТИВАТОРНЫХ ЦЕНТРОВ  
Mn В AlN

The phonon structure of AlN:Mn emission spectra was investigated. The zero-phonon transition peak was identified (at  $16\,930\text{ cm}^{-1}$ ) at liquid nitrogen temperature and as well as a number of another peaks, relative integral intensity of which obeys the Poisson's distribution. The positions of the neighbouring peaks are approximately equidistant with distance cca  $160\text{ cm}^{-1}$ , and they don't change with temperature. The decay constant is the same for all individual peaks and equal to 1.4 ns. The Stokes constant amounts about 1-2 which characterises a relatively weak coupling optical electrons with lattice vibrations.

The wave number of phonon corresponding to the spacing between peaks was not found in the infrared spectra of AlN. We suppose, therefore, that the mode with wave number  $\nu = 160\text{ cm}^{-1}$  appears only after incorporation of Mn into the AlN lattice and its energy is lower than that of the acoustical phonon branch. It may be considered as a pseudolocal mode. The obtained results are discussed from the point of view of Rebane theory.

B - 1. THE IONIC RAMAN EFFECT

I. SCATTERING BY LOCALIZED VIBRATION MODES

A. A. Maradudin and R. F. Wallis

Department of Physics, University of California

Irvine, California 92664, U.S.A.

ИОННОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ

I. РАССЕЯНИЕ ЛОКАЛЬНЫМИ КОЛЕБАНИЯМИ

A theory is presented of the Raman scattering of infrared light by the modulation of the ionic contribution to the polarizability of a crystal by the displacements of the atoms from their equilibrium positions. It is applied to the calculation of the scattering efficiency for the scattering of light by the localized vibration modes due to  $H^-U$ -centers in  $CaF_2$ . The results of these calculations indicate that such scattering should be readily observable when a CO or He-Ne laser is used as the source of incident light.

В-2. О СТРУКТУРЕ БЛИЖАЙШЕГО ОКРУЖЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ  
ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА

Л.К.Аминов и Б.З.Малкин

Казанский государственный университет

ON THE LOCAL LATTICE STRUCTURE OF ACTIVATED  
FLUORITE TYPE CRYSTALS

L.K.Aminov and B.Z.Malkin

Kazan State University

Различие электронной структуры примесных ионов и замещаемых ими ионов решётки приводит к изменению сил, связывающих атомы в месте нахождения примеси, и, следовательно, к локальному изменению структуры и характера реакции активированного кристалла на внешние возмущения. В принципе структура примесной решётки определяется из условия минимума энергии связи кристалла. В такой общей постановке задача является слишком сложной, и решающим шагом в её упрощении является предположение о том, что искажение существенно затрагивает лишь ближайшее окружение примесного иона. Мы использовали это приближение для исследования статических и динамических характеристик решёток кристаллов со структурой флюорита, активированных двух- и трёхвалентными редкоземельными ионами и ионами элементов группы железа.

Для изолированных центров кубической симметрии из условий минимума энергии связи кристалла и методом решётчатых функций Грина вычислены локальные упругие постоянные, параметры локальной деформации и поляризации решётки.

Результаты расчёта использованы для интерпретации экспериментальных данных пьезоспектроскопического исследования кристаллов  $\text{MeF}_2 : \text{Sm}^{2+}$  и времён спин-решёточной релаксации ионов  $\text{Tm}^{2+}$  в кристаллах  $\text{MeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Учёт смещений и поляризации фторовых подрешёток, индуцированных одноосным сжатием и длинноволновыми акустическими колебаниями, позволили объяснить некоторые качественные особенности результатов экспериментальных измерений — изменение знака пьезоспектроскопических расщеплений и аномальное поведение параметров спин-фононного взаимодействия в кристаллах гомологического ряда флюорита.

Рассмотренные рядом авторов модели комплексов из примесных ионов элементов группы железа и их ближайшего окружения в кристаллах  $\text{MeF}_2$  противоречат друг другу. В частности, снятие вырождения основного орбитального состояния примесного иона может быть достигнуто не только путём небольшого искажения исходного кубического комплекса /эффект Яна-Теллера/, но и в результате существенной перестройки ближайшего окружения, приводящей вместо кубической к октаэдрической координации. Важную роль в выборе моделей комплекса и связей внутри него играют данные ЭПР. Мы выполнили теоретическое исследование суперсверхтонкой структуры резонансных линий с помощью эффективного гамилтониана, полученного усреднением взаимодействия  $3d$ -электронов с ядрами лигандов на молекулярных  $\sigma$ -орбитах, построенных из  $d$ -орбиталей примесного иона и  $sp^3$ -гибридизованных атомных орбиталей ионов фтора. Сопоставление вычисленной и наблюдаемой экспериментально суперсверхтонкой структуры в кристаллах  $\text{CaF}_2 : \text{V}^{2+}$  позволяет указать наиболее приемлемую модель комплекса.

B-3. DYNAMICAL PROPERTIES OF INTERSTITIALS

Giorgio Benedek

Istituto di Fisica dell'Università and Gruppo Nazionale  
di Struttura della Materia del C.N.R., Milan, Italy.

ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЖДУУЗЕЛЬНЫХ ДЕФЕКТОВ

Recently, attention was given to the dynamical properties of interstitial impurities in ionic crystals. Two aspects are of particular interest: i) the interstitial impurity as a color center, like the interstitial hydride or deuteride ions in alkali halides ( $U_1$ -center); and ii) the interstitial impurity as a particle which takes part to diffusion processes in crystals, e.g. the interstitialcy diffusion of cations in silver halides. The study of both aspects moves from a good knowledge of the vibrations associated to the interstitial impurity.

In this work a simple approach to the study and calculation of the dynamical properties of interstitials is presented. The method consists in replacing the host-lattice with an augmented lattice, which is obtained by adding to the host-lattice a fictitious sublattice produced by a periodical repetition of the interstitial site, and constituted by an array of free like masses. In the augmented lattice the interstitial works like a substitutional defect, whose force constants are changed from zero to finite values.

This method is applied to the  $U_1$  center in KI. The  $U_1$  center is assumed to occupy the tetrahedral interstitial site and to interact only with its eight nearest ions through repulsive

and Coulomb forces. Only phonons with radial displacements, i.e. of symmetries  $A_1$  and  $T_2$ , are strongly influenced by the perturbation and here considered.

The projected Green functions for  $A_1$  and  $T_2$  phonons were calculated using the fitted-gap deformation dipole model for host lattice dynamics of KI. The repulsive force constant of the  $U_1$ -center was fitted on the experimental local mode frequency: slightly different values were found for  $H^-$  and  $D^-$  ions. Such a difference, which is however much smaller than that previously found by a simple Einstein oscillator model, informs us on the local anharmonicity.

The calculated local mode side-bands, involving both  $A_1$  and  $T_2$  phonons were found in good agreement with the available experimental spectra. Then, the theory of the one-phonon i.r. absorption was developed by means of the T-matrix formalism, finally the low-frequency i.r. absorption was calculated and discussed.

An extension of the present work to the interstitials in silver halides, with application to the diffusion problem is also outlined.

В-4. О НАХОЖДЕНИИ ЛОКАЛЬНЫХ ЧАСТОТ

В.И.Пересада, В.Н.Афанасьев

ФТИНТ АН УССР, Харьков

ON THE CALCULATION OF LOCALIZED MODE  
FREQUENCIES

V.I.Peresada, V.N.Afanasiév

Physico-Technical Institute of Low Temperatures

В исследовании свойств кристаллов с дефектами важной задачей является нахождение локальных частот. Этому вопросу и посвящена настоящая работа.

Знание динамической матрицы идеальной решетки, а также матрицы возмущения, описывающей изменение масс и силовых постоянных, вызванное данным точечным дефектом, позволяет построить якобиевы матрицы, к исследованию которых сводится изучение свойств кристалла с таким дефектом. По каждой такой матрице, используя рекуррентное соотношение

$$L_{n+1n} P_{n+1} = (\lambda - L_{nn}) P_n - L_{nn-1} P_{n-1}$$

с начальными условиями

$$P_0 = 1, \quad P_1 = (\lambda - L_{00}) / L_{01}$$

строим полиномы  $P_n(\lambda)$ . Эти полиномы обладают следующим свойством: если имеется локальная частота, то максимальные корни этих полиномов образуют последовательность, которая быстро сходится к квадрату локальной частоты.

Для простой решетки метод может быть улучшен, т.к. известно, к каким пределам стремится матричные элементы якобиевой матрицы. Если заменить неизвестные матричные элементы их предельными значениями, то локальные частоты

ты, соответствующие этой якобиевой матрице, находятся точно, как корни некоторого полинома, просто связанного с вышеупомянутыми. Найденные таким образом локальные частоты близки к искомым, т.к. матричные элементы быстро сходятся к своим предельным значениям.

В-5. О ВЫЧИСЛЕНИИ ФУНКЦИЙ СДВИГА

В.И.Пересада, В.Н.Афанасьев

ФТИНТ АН УССР, Харьков

ON THE SHIFT FUNCTION CALCULATIONS

V.I.Peresada, V.N.Afanasiev

Physico-Technical Institute of Low Temperatures  
Kharkov

Как известно, изменение термодинамических характеристик кристаллической решетки, вызванное локальными дефектами, сводится к отысканию функций сдвига, введенных И.М.Лифшицем.

Вычисление функции сдвига может быть сведено к нахождению спектральных плотностей нескольких якобиевых матриц. В работе предложен метод построения аналитической аппроксимации спектральных плоскостей, основанный на асимптотических свойствах якобиевых матриц. Обычно известно несколько первых матричных элементов якобиевых матриц. Если известно также, что спектральная плотность отлична от нуля в интервале  $[0, \lambda_m]$ , то для элементов этой якобиевой матрицы выполняются следующие предельные соотношения:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} L_{nn} = 1/2 \lambda_m, \quad \lim_{n \rightarrow \infty} L_{n, n-1} = 1/4 \lambda_m.$$

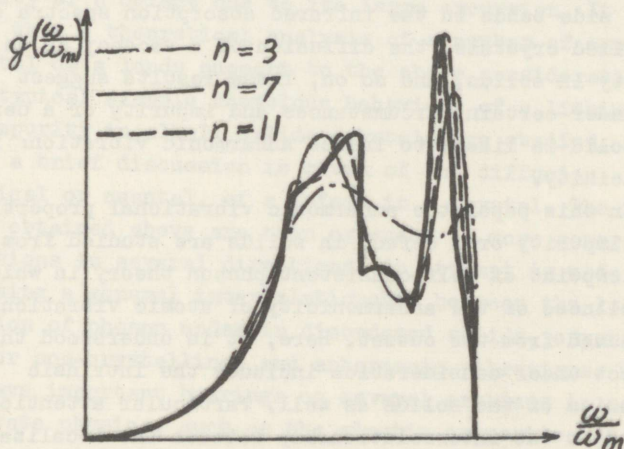
Как показывает наш опыт, матричные элементы быстро сходятся к своим предельным значениям. Если заменить неизвестные матричные элементы их предельными значениями, то в этом случае для спектральной плотности получается формула

$$\rho_n = \frac{\sqrt{\lambda(\lambda_m - \lambda)}}{R_n(\lambda)},$$

где  $R_n(\lambda)$  - полином  $n$ -й степени,  $n$  - число точно известных первых матричных элементов.

Результат обобщается на случай, когда в элементарной ячейке кристалла имеется несколько атомов и спектральная плотность отлична от нуля на нескольких непрерывающихся интервалах.

Для простой решетки, обладающей кубической симметрией, легко указать якобиеву матрицу, спектральная плотность которой совпадает с функцией распределения частот колебаний этой решетки. Для иллюстрации быстроты сходимости аппроксимации на рисунке представлены результаты расчетов функции распределения частот колебаний границирированной кубической решетки с взаимодействием ближайших соседей. Жирной линией показаны результаты, полученные численным методом.



Через эту функцию распределения частот выражается функция сдвига для случая изотопической примеси в вышеупомянутой решетке.

B-6. PHONON IMPURITY MODES AND ANHARMONIC  
VIBRATIONS IN SOLIDS

S. Takeno

Research Institute for Fundamental Physics  
Kyoto University, Kyoto, Japan

ФОНОННЫЕ ПРИМЕСНЫЕ МОДЫ И АНГАРМОНИЧЕСКИЕ  
КОЛЕБАНИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

A number of experiments have revealed remarkable anharmonic effects which are associated with the vibration of an impurity or a defect in solids. Their manifestation is a rapid temperature dependence of the integrated absorption coefficients and the appearance of phonon side bands in the infrared absorption spectra of some mixed crystals, the diffusion of a vacancy or an impurity in solids, and so on. These results suggest that under certain circumstances an impurity or a defect in a solid is likely to induce anharmonic vibrations in its vicinity.

In this paper the anharmonic vibrational properties of an impurity or a defect in solids are studied from the viewpoint of self-consistent phonon theory in which no smallness of the anharmonicity of atomic vibrations is assumed from the outset. Here, it is understood that a defect under consideration includes the intrinsic boundaries of the solids as well. Particular attention is paid to the interrelationship between the localization of impurity or defect modes and the anharmonic vibration. Recent work on self-consistent treatments of the vibration of solids has shown that the eigenfrequencies of

the vibration of a "real" or anharmonic solid are determined by an "effective interatomic or intermolecular potential" (or its derivatives, "effective force constants"), which is an average value of a "bare potential" over the thermal motion of atoms in the solid. An effective potential seen by a given atom in a solid therefore depends on how the other atoms are moving. Namely it is a function of correlation functions of the displacement of the atoms in the solid which in turn depend on the eigenfrequencies of phonons in question. The non-linearity of the problem leads to the result that the effect of anharmonic vibrations on the effective potential is to give rise to a decrease in its minimum value and an increase in its minimum position as the anharmonicity increases. An implication of this on phonon impurity problems in crystals is that a dynamical softening of force constants may occur in the vicinity of an impurity or a defect due to its large excursion. It is shown that a theoretical analysis of a number of experimental data lends support to the above consideration. As a typical example anomalous behaviors of a lithium ion impurity in alkali halide crystals are studied. Also, a brief discussion is given of the diffusion, classical or quantal, of a defect in a crystal. The results obtained above are then extended to more general situations in several directions. An attempt is made to obtaining a general interrelationship between the localization of phonon modes in disordered solids, crystalline or non-crystalline, and anharmonic vibrations. This may have important bearings on several problems in solid state physics, such as the elastic properties of impure crystals, the low temperature thermal conductivity of glassy or amorphous solids, the role of the anharmonicity of atomic vibrations in establishing the thermal equilibrium in phonon system in low temperature thermal conductivity measurements of insulating crystals, etc.

B-7. LATTICE DYNAMICS OF DEFECTS IN WURTZITE  
TYPE STRUCTURES

W.Ludwig, R.Zimmermann

Techn. Hochschule Darmstadt, Theoretische  
Physik II, Germany

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ С ДЕФЕКТАМИ В СТРУКТУРАХ  
ТИПА ВУРЦИТА

Wurtzite-lattices belong to space group  $C_{6v}^4$ ; the sitesymmetry of a single defect (impurity) is only  $C_{3v}$ , a double defect has even lower symmetry. The dynamics of lattices with wurtzite-structure with single and double defects have been investigated. For double defects there are two non-equivalent possibilities of arrangement. Different models for the force constants have been assumed, central-forces and non-central forces in the form of bending forces similar to the models used by Nusimovici and Birman for ideal wurtzite-structures. The investigation concerns localized and resonance states. In order to avoid too much numerical work in calculating Green functions, approximation methods have been used. The frequencies of the localized state connected with a mass defect are split according to the low symmetry (in a onefold and a twofold degenerated state). The splitting turns out to be relatively small, because it is determined by the motion of the second neighbors. The resonance states are discussed mainly for the low frequency range, because the approximation methods are good only in this limit. The eigenstates are determined group-theoretically. Numerical values are obtained by fitting the force-constants to ideal lattices, e.g. to those of ZnO.

В-8. К ТЕОРИИ ДВУХАТОМНЫХ КРИСТАЛЛОВ С ПРИМЕСЯМИ

Г.Р.Аугст

Институт физики АН ГССР, Тбилиси

ON THE THEORY OF DIATOMIC CRYSTALS WITH  
IMPURITIES

G.R.Augst

Institute of Physics, Academy of Sciences  
of the Georgian SSR, Tbilissi

Решено уравнение Дайсона для двухатомных кристаллов кубической симметрии содержащих изолированные примесные атомы замещения. Задача без учета изменения силовых постоянных решена в общем виде. Изменение силовых постоянных учитывается для кристалла со структурой типа  $\text{NaCl}$  в рамках модели с взаимодействием ближайших соседей.

Получены выражения для поправки к спектру колебаний и теплоемкости кристалла обусловленные введением примесей.

Рассмотрены когерентное и некогерентное дифференциальные сечения неупругого рассеяния нейтронов на таких кристаллах. Получено, что за счет введения примесей для несимметричного направления волнового вектора возможно снятие вырождения при пересечении фононных ветвей.

B-9. FORCE CONSTANTS AT IMPURITIES IN THE  
ALKALI HALIDES: SOME EXPERIMENTAL RESULTS

T. Timusk

Department of Physics, McMaster University  
Hamilton, Ontario, Canada

СИЛОВЫЕ ПОСТОЯННЫЕ ПРИМЕСЕЙ В ЩЕЛОЧНО-  
ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ: НЕКОТОРЫЕ ЭКСПЕРИ-  
МЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

The understanding of vibrational spectra associated with localized impurities requires the knowledge of the dynamics of the pure lattice and the changes by the impurity. Neutron scattering results have helped to solve the pure crystal problem for an increasing number of materials, but it is still necessary to treat the force constant changes at the impurity as unknown parameters.

In this work use is made of the same set of fitted force constants to describe the results of several experiments. The first experiment is the sideband of the electronic fluorescence of  $\text{Sm}^{++}$  in KBr and KCl and the anharmonic sideband of  $\text{H}^-$  in KCl, KBr, KI, NaCl, NaBr and NaF. Two force constant changes are used to explain the  $\text{Sm}^{++}$  experiments /1/. The  $\text{H}^-$  anharmonic sidebands are explained very accurately for a wide range of alkali halides with three force constant changes /2/. In addition to the usual nearest neighbour change  $\Delta f$  and a change  $\Delta g$  between nearest neighbour and the fourth neighbour we have also changed the shell-core force constant  $\Delta k$  of the defect and have treated the defect in the shell model approximation.

The second experiment is the far-infrared impurity induced absorption. This spectrum depends in some cases quite sensitively on the defect force constants and therefore provides a sensitive test for the parameters chosen in the sideband experiment. It is found that good agreement is obtained for the  $\Delta f$  and  $\Delta g$  while the value of  $\Delta k$  is somewhat uncertain mostly since the sidebands depend rather weakly on  $\Delta k$ .

Finally we attempt to explain the frequency shift of phonons in the perturbed crystal using the  $\Delta f$  and  $\Delta g$  values obtained from the sideband experiments. Making use of the low concentration theory of Elliott and Taylor the observed shifts are found to be not inconsistent with the force constants determined from other experiments.

1. M.A.Buchanan and E.J.Woll, Jr., Can. J. Physics, 47, 1757, 1969.
2. R.W.MacPherson and T.Timusk, Can. J. Physics (to be published).

В-10. К ТЕОРИИ ФОНОННОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПРИ  
НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ: АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ  
УПРУГОГО РАССЕЯНИЯ НА ДЕФЕКТАХ

Г.С.Завт, В.И.Алтухов

Институт физики и астрономии АН ЭССР, Тарту

ON THE THEORY OF PHONON THERMAL CONDUCTIVITY  
AT LOW TEMPERATURES: ANALYSIS OF ELASTIC  
SCATTERING PROCESSES CAUSED BY DEFECTS

G.Zavt, V.Altuhhov

Institute of Physics and Astronomy, Tartu

Характерной особенностью теплопроводности ионных кристаллов с примесями во многих случаях является резкий прогиб кривой зависимости коэффициента теплопроводности от температуры  $K(T)$  в области  $20 - 50^\circ\text{K}$  [1,2]. До сих пор не ясно, объясняется ли этот эффект полностью процессами резонансного упругого рассеяния фононов на примесях.

В данной работе, исходя из формулы Кубо и выражения теплового потока, найденного Марадудиным [3], учитывая только процессы упругого рассеяния, мы получили общее выражение, связывающее  $K(T)$  с функцией Грина неидеальной решетки. Функция Грина найдена для малых концентраций хаотически распределенных примесей с учетом изменения массы и силовых постоянных. После этого выражение для  $K(T)$  можно представить в стандартной форме через времена релаксации. Обратное время релаксации для упругих процессов выражается как сумма вкладов, соответствующих рассеянию на колебаниях различных типов симметрии дефектной области только одной примеси (аналог парциаль-

ных волн).

Проведены расчеты  $K(T)$  для  $KCl$  с примесями  $Te^{+}$ ,  $Ag^{+}$ ,  $Y^{-}$ , а также с  $F$ -центрами. Величины силовых констант определены на основании данных о спектрах инфракрасного поглощения или комбинационного рассеяния. Показано, что процессы рассеяния, обусловленные изменением масс и силовых постоянных, могут взаимно компенсироваться, так что совместное действие обоих процессов может дать более высокое значение теплопроводности, чем один механизм рассеяния.

Сравнение теоретических кривых с экспериментом /4/ показывает, что в большинстве случаев зависимость  $K(T)$  не может быть полностью объяснена за счет одних процессов упругого рассеяния, особенно в области непосредственно за прогибом. Качественно результаты эксперимента в этой области могут быть объяснены, если учесть обусловленное ангармонизмом уменьшение вероятности рассеяния с помощью выражений типа фактора Дебая-Валлера.

1. R.O.Pohl, in Localized Excitations in Solids, ed. by R.F.Wallis, Plenum Press, N.-Y., 1968, p. 434.
2. M.V.Klein, in Physics of Color Centers, ed. by B.Fowler, Academic Press, 1968, p. 329.
3. A.A.Maradudin, J. Am. Chem. Soc., 86, 3405, 1964.
4. F.C.Baumann, R.O.Pohl, Phys. Rev., 163, 243, 1967.

B-11. DYNAMICS OF CRYSTAL LATTICES WITH  
DEFECTS IN THE LONG WAVE LIMIT

W.Ludwig, M.Pistorius

Technische Hochschule Darmstadt,  
Theoretische Physik II, Germany

ДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК С  
ДЕФЕКТАМИ В ПРЕДЕЛЕ ДЛИННЫХ ВОЛН

In the long wave limit, the dynamics of lattices are essentially determined by the elastic constants. This has been shown already in a former paper (Skyland Conference, Mai 1966). Using this procedure, the phonons in the elastic limit of fcc- and bcc-lattices with defects are investigated. The defects considered are vacancies, impurities and interstitials. Different force-constants models have been used. The first step is the determination of the equilibrium positions of atoms after applying external stresses, especially of those atoms in the neighborhood of the defects. The atoms suffer a homogeneous displacement and individual displacements, which drop out at distances which correspond to the range of interatomic forces. The latter depend very sensitively on the assumptions about the interatomic forces. Using these equilibrium positions with external stresses present, the elastic constants and the change of the force dipole moments of defects under influence of external stress can be calculated. The force dipole moments change in magnitude and symmetry, depending on the symmetry of the external stress (pressure, uniaxial stress or shear stress). The effect turns out

to be rather large, the magnitude of the dipole moments changes by a factor two with external pressure of about 500 to 1000 atm. Low angle scattering should be able to measure this effect. The elastic constants depend on nature and orientation of defects. If with dumbbell-interstitials, all the dumbbells are orientated in the same way, we find the six elastic constants of tetragonal symmetry. Averaging over the orientations, we obtain three cubic constants. The elastic constants due to vacancies become smaller, due to interstitials larger or smaller, depending sensitively on the nature of the applied stress. The magnitude of the relative change is up to 20 times concentration of defects, which seems to be in agreement with measurements of Koehler and Granato, whereas German measurements (Völkl, et al) give a relative change of 120 times concentration for the elastic constants due to defects.

**В-12. ВЛИЯНИЕ АНГАРМОНИЗМА НА СПЕКТРАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ  
ЛОКАЛЬНЫХ ИЛ И КВАЗИЛОКАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ**

**М.А.Кривоглаз и И.П.Пинкевич**

**Институт металлофизики АН УССР, Киевский госунивер-  
ситет, Киев**

**THE EFFECT OF THE ANHARMONICITY ON THE SPECTRAL  
DISTRIBUTION OF LOCAL OR QUASI-LOCAL VIBRATIONS**

**M.A.Krivoglaz and I.P.Pinkevich**

**Institute of Metal Physics of Academy of Sciences  
of the Ukrainian SSR, Kiev University, Kiev**

На примере колебаний слабо связанного примесного атома исследовано влияние ангармонизма на спектральное распределение квазилокальных колебаний. Рассмотрены примесные центры с кубической и с низкой симметрией. Показано, что ангармонизм может приводить к существенному уширению спектрального распределения и к расщеплению его уровней. В зависимости от величины расщепления в спектре должна проявляться тонкая структура, либо должно возникать единое распределение, ширина которого при не очень низких температурах может давать основной вклад в уширение. Исследованы форма этого распределения и его температурная зависимость в различных случаях.

Рассмотрено спектральное распределение локальных и квазилокальных колебаний на кратных и комбинированных частотах. Исследована зависимость ширины этого распределения от номера обертона. Показано, что в случае высокочастотных локальных колебаний основную роль играет модуляционное ушире-

ние. Проведено сопоставление теории с опытами Эллиота, Хэйеса и др. Рассмотрен механизм поглощения низкочастотных электромагнитных волн ( в микроволновом диапазоне ) локальными или квазилокальными колебаниями.

В-13. НОВЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ЛОКАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ  
В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ ПРИ НАЛИЧИИ ДАЛЬНО-  
ДЕЙСТВУЮЩЕГО ДЕФЕКТА

В.В.Брыксин, Ю.А.Фирсов

Институт полупроводников, Ленинград

NEW METHOD OF LOCALIZED MODES CALCULATION  
IN IONIC CRYSTALS WITH LONG-RANGE DEFECT

V.V.Bryksin, Yu.A.Firsov

Institute of Semiconductors, Leningrad

Рассмотрена задача о возникновении локальных колебаний (ЛК) в фононном спектре ионных кристаллов при наличии электрически заряженных точечных дефектов (например, ион  $Sm^{++}$ , замещающий ион  $K^+$  в  $KCe$ , или полярон малого радиуса). Этот случай характеризуется тем, что возникают локализованные состояния, радиус которых  $R$  много больше постоянной решетки  $a$ . Это означает, что не только примесный ион, но и большое число основных ионов, удаленных от него на расстояния  $r \leq R$ , колеблются иначе, чем ионы в идеальном кристалле. Имеются два механизма возникновения таких локализованных состояний. Первый механизм (прямой) заключается в том, что ионы решетки колеблются в неоднородном электрическом поле дефекта, так что потенциальная энергия за счет этого механизма пропорциональна производной от электрического поля дефекта, т.е.  $\sim 1/r^3$ . Второй механизм заключается в том, что в присутствии дефекта равновесные меж-ионные расстояния изменяются и становятся неоднородными. За счет сил ангармонизма в меж-ионном взаимодействии это также приводит к изменению закона колебаний большого

числа окружающих дефект ионов. Потенциальная энергия, соответствующая этому механизму тоже пропорциональна  $1/r^3$ , в силу чего необходимо учитывать оба механизма. С принципиальной точки зрения, метод Лифшица для расчета ЛК пригоден и в этом случае, однако приводит к слишком большим вычислительным трудностям (детерминант, из которого определяются собственные частоты ЛК, слишком высокого ранга). Поэтому предлагается новый метод для расчета таких ЛК, возникающих при наличии заряженного дальнедействующего дефекта, внешне напоминающий метод эффективной массы (МЭМ) для расчета мелких примесных уровней в электронном спектре. Однако простое копирование МЭМ приводит к неправильным результатам, поэтому задача ставится заново. В результате получены дифференциальные уравнения (более высокого порядка, чем в МЭМ), собственные значения которых определяют спектр ЛК. Эти уравнения получены как с помощью феноменологического подхода (в континуальном приближении), так и при микроскопическом рассмотрении (уравнений движения решетки). В отсутствие дефекта собственные функции этих дифференциальных уравнений имеют вид плоских волн (фононы), а получающийся спектр совпадает с результатами микроскопического расчета  $\omega(\vec{q})$  при  $qa \ll 1/|l|$ . В целях иллюстрации эти уравнения решены для случая изотропного пространства. Показано, что число уровней ЛК, выпавших из непрерывного спектра, действительно может оказаться большим, а радиус состояния  $R \gg a$ . Предложенная теория применима в случае достаточно узкой ширины дисперсии "затравочной" фононной зоны.

И. В.В.Брыксин, Ю.А.Фирсов, ЖЭФ, 56, 84I, 1969.

В-14. О РОЛИ АНГАРМОНИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
В КРИСТАЛЛЕ С СИЛОВЫМИ ДЕФЕКТАМИ

А.А.Клочихин, А.В.Субашиев

ФТИ им. А.Ф.Иоффе АН СССР, Ленинград

ON THE ROLE OF THE ANHARMONIC INTERACTION  
IN CRYSTALS WITH FORCE DEFECTS

A.A.Klochikchin, A.V.Subashiev

A.F.Ioffe Physico-Technical Institute  
Leningrad

В настоящее время широко исследуются спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния кристаллов, содержащих различного рода микроскопические дефекты. В связи с этим приобретает значение и анализ ангармонического взаимодействия, которое приводит к температурной зависимости этих спектров.

Микроскопические дефекты можно разделить на две категории. К первой можно отнести такие, при внедрении которых изменяются силовые постоянные и массы небольшой группы атомов, но эти атомы занимают узлы решетки идеального кристалла. Частным случаем такого сорта дефектов является изотопический дефект. Для другой категории дефектов нельзя пренебречь смещением примесной группы атомов из положений, соответствующих узлам идеального кристалла. Такая ситуация возникает в случае дефектов замещения при большой разнице в радиусах замещающего и замещенного атомов, а также в случае дефектов внедрения, комплексов и радиационных дефектов. Для этой категории дефектов часто характерно изменение числа степеней свободы в дефектной области по сравнению с идеальной решеткой. В работе производится анализ роли ангармонизма для обеих категорий дефектов.

В-15. ЭФФЕКТЫ АНГАРМОНИЗМА В ТЕОРИИ ЛОКАЛЬНЫХ  
И ПОВЕРХНОСТНЫХ КОЛЕБАНИЙ

В.М.Агранович, Ю.Е.Лозовик, М.А.Мехтиев

Институт спектроскопии АН СССР  
Москва

EFFECTS OF ANHARMONICITY IN THE THEORY OF  
LOCAL AND SURFACE VIBRATIONS

V.M.Agranovich, U.E.Losovik, M.A.Mektiev

Institute of Spectroscopy, USSR Academy  
of Sciences, Moscow

В работе показано, что наличие ангармонизма колебаний может приводить к появлению в области частот обертонов к локальным и поверхностным колебаниям (т.е. к "локальным" и "поверхностным обертонам") даже в том случае, когда в области основного тона локальные или поверхностные колебания отсутствуют. Рассмотрение "локальных обертонов" выполнено для модели молекулярного кристалла, содержащего изотопическую примесь. Состояния "поверхностных обертонов" найдены для модели одномерного кристалла.

В-16. К ТЕОРИИ АНГАРМОНИЧЕСКОГО РАСПАДА ВЫСОКО-  
ЧАСТОТНОГО ЛОКАЛЬНОГО КОЛЕБАНИЯ

О.И.Сильд, В.В.Хижняков

Институт физики и астрономии АН ЭССР, Тарту

ON THE THEORY OF THE ANHARMONIC DECAY  
OF THE HIGH-FREQUENCY LOCAL MODE

O.Sild, V.Hizhnyakov

Institute of Physics and Astronomy, Tartu

В двойном адиабатическом приближении /I/ рассматривается вероятность распада возбужденных уровней высокочастотных локальных колебаний. Показано, что механизм распада таких колебаний аналогичен механизму безызлучательных переходов между электронными состояниями примесных центров: туннелирование между адиабатическими поверхностями кристаллических колебаний, относящимися к разным состояниям локального колебания, и последующая изоэнергетическая релаксация (расплывание пакета) кристаллических колебаний.

В пределе высоких температур вероятность обусловленного кубическим ангармонизмом распада первого возбужденного уровня определяется формулой

$$\tau^{-1} = C \exp(-\Delta E/kT).$$

Здесь частотный фактор  $C \sim T^{3/2}$ , а  $\Delta E$  - расстояние от дна верхнего адиабатического потенциала до точки пересечения его с нижним на однокоординатной картине адиабатических потенциалов.

Обусловленное распадом уширение линии высокочас-

точного колебания в спектре инфракрасного поглощения может превышать модуляционное уширение /2/, т.е. уширение  $\Gamma \approx \tau^{-1}$ . График зависимости  $\ln \Gamma$  от  $\ln T$  в рассмотренном механизме уширения имеет точку перегиба, причем тангенс угла наклона меньше двух не только в низкотемпературной, но и в высокотемпературной области. Подобное отклонение от зависимости  $\ln \Gamma = 2 \ln T + \text{const}$  наблюдается для  $U$ -центров в  $\text{NaCl}$  /3/. Это указывает на то, что в данном случае распадный механизм вносит существенный вклад в  $\Gamma$ .

1. К.Ребане, О.Сильд, Изв. АН ЭССР, сер. физ.-мат. и техн. наук, 15, 299, 1966; О.Сильд, Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 17, 203, 1968; С.И.Дудкин, Укр. физ. ж., 10, 329, 1965; И.П.Ипатова, А.А.Марадудин, А.В.Субашиев, ФТТ, 11, 2271, 1969.
2. R.J.Elliott, W.Hayes, E.D.Jones, H.F.Macdonald, C.T.Sennett, Proc. Roy. Soc., A289, 1, 1965; М.А.Иванов, Л.Б.Квашнина, М.А.Кривоглаз, ФТТ, 7, 2047, 1965; И.П.Ипатова, А.А.Клочихин, ЖЭТФ, 50, 1603, 1966.
3. В.Fritz, Lattice Dynamics, Ed. by R.F.Wallis, Pergamon Press, 1965, p. 485.

B - 17 . EXCITATIONS IN RANDOM ALLOYS

R.J.Elliott

Department of Theoretical Physics

12 Parks Road, Oxford, England

ВОЗБУЖДЕНИЯ В РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ СПЛАВАХ

Several attempts have been made to study the excitations in a crystal containing a random array of defect centres using Green's function methods. These methods are equally useful for all types of excitation, electrons, phonons, magnons, excitons which are commonly studied. At low concentrations the properties of the crystal can be simply related to those of isolated defects but at high concentrations the situation is more complex. The best analytic methods so far employed have been self-consistent ones which treat as correctly as possible the scattering from single sites but which neglect to some extent the interference between scattering off several sites. These theories are least satisfactory in the region of the impurity band and in concentrations similar to the critical concentration in the percolation problem.

The present state of the theory will be reviewed and particular attention paid to a recent attempt to include pair effects in the theory.

B-18 RAMAN SCATTERING BY LOCALIZED PHONON EXCITATIONS\*

Miles V. Klein

University of Illinois, Urbana, Illinois 61801, U.S.A.

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА ЛОКАЛИЗОВАННЫМИ  
ФОНОННЫМИ ВОЗБУЖДЕНИЯМИ

This paper discusses recent laser Raman measurements that involve localized phonon modes or resonance states.

Nitrogen-Doped Silicon Carbide.<sup>1</sup> Conductance measurements on metal-insulator-semiconductor tunnel junctions formed on nitrogen doped 6H SiC have revealed a peak at  $642 \text{ cm}^{-1}$ . This is also found by Raman studies on the same material. Polarization studies have assigned  $E_2$  symmetry to the mode; there are no infrared-active  $E_1$  or  $A_1$  components. According to information on phonon frequencies from Raman and luminescence studies,<sup>2</sup> this impurity mode appears to lie in the gap between optical and acoustical phonon branches.

U-Centers in Alkali Halides.<sup>3</sup> We have observed Raman scattering from the second harmonic of the high frequency localized phonon in KBr and KI doped with  $H^-$  and  $D^-$ . Three lines have been identified by polarization studies as having  $A_{1g}$ ,  $E_g$ , and  $T_{2g}$  symmetry, in agreement with theory.<sup>4</sup> The splittings give values for the two independent fourth order anharmonic coupling coefficients that are consistent with the separation of the center of gravity of the second harmonic lines from twice the fundamental frequency. In addition, the  $H^-$  line splittings are four times those for the  $D^-$  lines, in agreement with theory. The depolarized or  $T_{2g}$  Raman intensity is three to four times greater than the total polarized ( $A_{1g}$  plus  $E_g$ ) intensity. This has important consequences for the model assumed to describe the coupling between the U-center's electronic system and the local mode phonon.

Raman-Active Resonance Modes in Doped NaCl.<sup>5</sup> In  $\text{NaCl:Ag}^+$  a previously observed<sup>6</sup> Raman-active resonance mode at  $88 \text{ cm}^{-1}$  has now been identified as having  $E_g$  symmetry. In  $\text{NaCl:Cu}^+$  and  $A_{1g}$  or  $E_g$

resonance mode has been found by us at  $40 \text{ cm}^{-1}$ . Previous workers have found infrared active  $T_{1u}$  modes at  $52$  and  $23 \text{ cm}^{-1}$  for the two respective impurities. The implications of the simultaneous presence of  $T_{1u}$  and  $E_g$  resonances for lattice dynamical models of these impurity centers will be discussed.

---

\* Work supported in part by the Advanced Research Projects Agency under Contract SD-131 and by the United States National Science Foundation.

<sup>1</sup> Research performed jointly with P. J. Colwell and L. Schein.

<sup>2</sup> W. J. Choyke and L. Patrick, Phys. Rev. 127, 1868 (1962); Feldman, Parker, Choyke, and Patrick, Phys. Rev. 173, 787 (1968).

<sup>3</sup> Research performed jointly with G. P. Montgomery, W. R. Fenner, and T. Timusk.

<sup>4</sup> Elliott, Hayes, Jones, Macdonald, and Sennett, Proc. Roy. Soc. A 289, 1 (1965).

<sup>5</sup> Research performed jointly with G. P. Montgomery.

<sup>6</sup> R. Kaiser and W. Müller, Physics Letters, 28A, 619 (1970).

B-19. AN EVALUATION OF RAMAN SPECTRA, PHONON-RELAXATION TIME, INFRARED AND ULTRAVIOLET ABSORPTIONS INDUCED BY  $Tl^+$  IN K HALIDES

Giorgio Benedek, E. Mulazzi, N. Terzi

Istituto di Fisica dell'Universita and Gruppo Nazionale di Struttura della Materia del C.N.R., Milan, Italy

РАСЧЕТ СПЕКТРА КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ, ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ ФОНОНОВ, ИНФРАКРАСНОГО И УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ, ИНДУЦИРОВАННЫХ  $Tl^+$  В ГАЛОИДАХ КАЛИЯ

In this work we determine some dynamical parameters of  $Tl^+$ -ion substitutional in KI, KBr and KCl. We are interested in evaluating the dynamics of the imperfect lattice, containing low concentration of  $Tl^+$ -ions in their electronic ground state, and in determining the electron-phonon interaction coefficients induced by electronic transitions (both real and virtual) of  $Tl^+$ -ion optic electron.

The method and defect model, here used, were already applied successfully to study the F-center in alkali halides<sup>1/</sup>, but it applies, in principle, also to defects with a more complicated electronic structure, as the  $Tl^+$ -ion. Moreover, with respect to the local lattice dynamics, the  $Tl^+$ -ion is a more simpler center than the F-center. The method consists in a selfconsistent analysis of the theoretical calculations and experimental data on response functions (as infrared and Raman spectra, and u.v. electronic absorption in free and in constrained crystals), allowing for a best fit determination of the dynamical parameters of the defect in the framework of the model we adopted: change in central ( $\lambda$ ) and non-central ( $\lambda'$ ) force constants between the defect and nn's, and a change in central force ( $\gamma$ ) constant between nn ions and fourth neighbors; linear electron-phonon interaction approximation.

Indeed, the impurity induced infrared absorption and the Raman spectra are directly connected with the odd and even vibrational projected densities of states of the perturbed lattice. On the other hand the stress coefficients of the u.v. absorption bands (the A-band, for instance) and the intensity of the Raman spectra of different symmetries, are proportional to the electron-phonon interaction coefficients. Moreover, ground state dynamics and electron-phonon interaction coefficients appear in the expression of the halfwidth, as well as of the other moments of the u.v. absorption bands. The set of input data, which gives calculated response functions in very good agreement with the experimental data, enables us to the following conclusions.

- 1)  $Tl^+$ -ion induces a considerable (20%) weakening in the force constant between defect and nn. Therefore it cannot be considered as an isotopic defect. The fact that previous authors considered  $Tl^+$  ion as an isotopic<sup>2/</sup>, or nearly isotopic<sup>3/</sup>, impurity can be explained with the small sensitivity of the Raman spectra with respect to the defect-induced force constant change.
- 2) The electron-phonon interaction coefficients deduced from the experimental stress coefficients of the A-band<sup>4/</sup> are, within the experimental accuracy, the same as those giving the experimental halfwidth of the A-band, provided the crystal dynamics around the defect is described rigorously rather than by the simple configurational coordinate model.

#### References

1. Giorgio Benedek and E. Mulazzi, Phys.Rev.179, 906 (1969).
2. R.T. Harley, J.B. Page and C.T. Walker, Phys. Rev. Lett. 23, 922 (1969).
3. L.C. Kravitz, Phys. Rev. Letters 29, 884 (1970).
4. D. Bimberg, W. Dultz and W. Gebhardt, Phys.Stat. Sol. 31, 661 (1969);  
D. Bimberg, W.Dultz, K. Fussgänger and W. Gebhardt, Z. Physik 224, 364 (1969).

B-20. THE FAR INFRARED PROPERTIES OF LATTICE  
RESONANT MODES

A.J.Sievers

Cornell University, Laboratory of Atomic  
and Solid State Physics, Ithaca, New York  
14850, U.S.A.

СВОЙСТВА РЕЗОНАНСНЫХ РЕШЕТОЧНЫХ КОЛЕБАНИЙ  
В ДАЛЕКОЙ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ

By means of low temperature and Fourier transform spectroscopic techniques, the impurity-activated lattice absorption spectrum has been measured. Particularly interesting are the sharp absorption lines observed at millimeter wavelengths for impurity ions which although stable at a normal lattice site are weakly coupled in various host lattices. For a few lattice-defect combinations the equilibrium position of the impurity ion is no longer at a normal lattice site and sharp tunneling transitions are observed in the far infrared. Measurements on crystals under a variety of experimental conditions such as isotopic mass change, temperature change, applied stress and applied electric field have led to detailed models which illustrate the static and dynamic properties of low lying resonant states. A complex spectrum which has been observed for a molecular impurity substituted into an alkali halide can now be understood in terms of the characteristic features observed for monatomic defects in either the "on center" or "off center" configuration described above.

В-21. О КОНЦЕНТРАЦИОННОМ УШИРЕНИИ БЕСФОНОННЫХ  
ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРИМЕСНЫМИ ЦЕНТРАМИ В  
КРИСТАЛЛАХ

И.П.Ипатова, А.А.Клочихин, А.В.Субашиев

ФТИ им. А.Ф.Иоффе АН СССР, Ленинград

А.А. Марадудин

Калифорнийский Университет, Ирвайн, США

ON THE CONCENTRATION BROADENING OF ZERO-  
PHONON IMPURITY ABSORPTION LINE IN CRYSTALS

I.P.Ipatova, A.A.Klochikchin, A.V.Subashiev

A.F.Ioffe Physico-Technical Institute

Leningrad

A.A.Maradudin

University of California, Irvine,

California, USA

В целом ряде кристаллов наблюдаются узкие бесфоновые линии поглощения и люминесценции, обусловленные электронными переходами в примесных центрах (см., например, /1/). При достаточно низких температурах имеется концентрационное уширение таких линий при концентрациях центров порядка  $1\% /2-4/$ .

Теория статистического концентрационного уширения спектральных линий хорошо разработана для газов (см., например, /5,6/) и, как показано в /7,8/, может быть в принципе применена к примесным центрам в кристаллах при малых концентрациях последних. Сравнение имеющихся в настоящее время экспериментальных данных в этой теории

приводит к выводу о несогласии теории и эксперимента. Оказывается, что сдвиг и уширение линий в кристаллах являются величинами одного порядка, в то время как из теории /7,8/ следует, что ширина линий существенно превышает сдвиг. Далее, контур линии, наблюдаемой в кристаллах, близок к гауссовскому, в то время как теория дает степенное убывание интенсивности на крыльях. Причину такого несоответствия можно искать в тех особых условиях, которые отличают примесные центры в кристаллах от атомов в газах и которые не учитывались в /7,8/.

В настоящей работе исследуется роль упругого взаимодействия между примесными центрами, которое всегда возникает в кристалле. На важную роль этого взаимодействия указывают результаты работы /9/, в которой показано, что концентрационное смещение линий  $Cr$  в рубине количественно хорошо согласуется со значениями, вычисленными с помощью пьезоспектроскопических констант и данных о концентрационном изменении постоянной решетки. В рамках теории /7,8/ статистическое уширение линий, обусловленное упругим взаимодействием между центрами, не может объяснить наблюдаемой гауссовской формы линии. Повидимому, поэтому важно учесть то, что упругое взаимодействие между одинаковыми центрами является отталкивающим и медленно убывает с расстоянием (как  $1/r^3$ ). Это может привести к корреляции в расположении примесных центров даже при малых концентрациях. Учет такой корреляции может быть выполнен корректно лишь в случае, когда радиус корреляции меньше среднего расстояния между центрами. Качественно разумные результаты получаются и при экстраполяции к пределу, когда радиус корреляции и среднее расстояние между центрами одного порядка. При этом удается получить гауссовскую форму линии с полушириной того же порядка, что и сдвиг.

1. К.К.Ребане, Сборник "Спектроскопия кристаллов", Наука, 1968.
2. Б.С.Скоробогатов, М.Ф.Дубовик, Н.К.Агеева, ЖОС, 22, 665, 1967.
3. J.Dorham, J.Chem. Phys., 44, 2910, 1966.
4. А.А.Каплянский, Р.Б.Розенбаум, ФТТ, в печати, 1970.
5. R.G.Breen, The shift and shape of spectral lines, Oxford, 1961.
6. И.И.Собельман, "Введение в теорию атомных спектров", М., 1963.
7. И.М.Ли́шиц, ЖЭТФ, 44, 1723, 1963.
8. А.М.Stoneham, Rev. Mod. Phys., 41, 82, 1969.
9. А.А.Каплянский, А.К.Пржеvusский, Р.Б.Розенбаум, ФТТ, 10, 2379, 1968.

B-22. MAGNETIC AND ELASTIC INTERACTIONS BETWEEN  
 $O_2^-$  - CENTERS IN ALKALI HALIDE CRYSTALS

R. Baumann, H. U. Beyeler, J. Muggli

Laboratorium für Festkörperphysik,  
Gloriastr. 35, 8006 Zürich, Switzerland

МАГНИТНЫЕ И УПРУГИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ  
 $O_2^-$  - ЦЕНТРАМИ В ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

The  $O_2^-$  molecule ion substituting for a halide ion represents a defect, which is uniquely suited for a study of interactions between point defects. The electronic structure of this paramagnetic defect and its response to externally applied stresses is well known. It represents an elastic dipole, which can reorient even at low temperatures. A system of interacting  $O_2^-$  - centers can therefore assume the configuration of lowest energy. By means of electron spin resonance (EPR) at different frequencies we have investigated the structure of  $O_2^-$  nearest neighbor pairs at low temperatures and have succeeded in determining the orientations of the molecular axis of the partners. They depend upon the host lattice and upon externally applied stresses.

By means of linear continuum elasticity theory we have calculated the elastic energies of the different possible pair configurations, using the experimentally determined components of the elastic dipole of single  $O_2^-$  centers. Typically the energy difference between two different pair configurations is of the order 10 meV. The pairs found in the experiments correspond to the calculated configurations of lowest energy, indicating that continuum elastic theory contains the important interac-

tion terms.

The analysis of the experimentally determined spin-hamiltonians of the  $O_2^-$  pairs has shown that the exchange interaction is much weaker than the elastic interaction.  $J/k$  does not exceed  $2^{\circ}K$  for all pairs detected by EPR. Since the structure of the pairs has a low symmetry the interpretation of the EPR spectra illuminates interesting features of the general pair spin-hamiltonian.

B-23. DIPOLE CORRELATIONS IN  $KCl:Li^+$  OFF-CENTER SYSTEM

Giorgio Benedek

Istituto di Fisica dell'Università and Gruppo Nazionale di  
Struttura della Materia del C.N.R., Milan, Italy.

ДИПОЛЬНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ В СИСТЕМЕ  $KCl:Li^+$  С НЕЦЕНТРАЛЬНЫМ ПОЛОЖЕНИЕМ

In order to discuss the dipole correlation effects recently observed in the off-center system  $KCl:Li^+$ , some long range ordering is assumed to occur in this system at sufficiently high defect concentrations and low temperatures. Considering in detail the tunneling motion of  $Li^+$  ion in its eight-well potential, the critical temperature is derived as a function of the defect concentration in the framework of the molecular field approximation. It is found that the critical temperature  $T_c$  decreases monotonically with the defect concentration  $p$  according to the law

$$p = p_0 \operatorname{cth}(\Delta/2kT_c) \text{ with } p_0 = 3v_c \Delta / 4\pi\mu^2,$$

where  $\Delta$  is the splitting between tunneling levels of  $Li^+$ ,  $\mu$  is the dipole moment of  $Li^+$  at a minimum of its potential well and  $v_c$  is the cell volume of  $KCl$ . For a defect concentration lower than  $p_0$  no long-range order is expected to occur at any temperature. Actually the calculated  $p_0$  is found to be of the order of  $10^{-3}$  in agreement with the concentrations at which dipole correlation effects are observed.

The dielectric susceptibility of the impurity system has been derived as function of the temperature and concentration. Also the isotope effect on the critical temperature due to the replacement of  $Li^6$  with  $Li^7$  was calculated.

The eight  $\langle 111 \rangle$  type symmetry directions of the lattice are found to be stable orientations for the correlated dipoles.

The length of the order range is then discussed in connection with the random distribution of defects. From simple statistical considerations a relation among the dimension of ordered regions, temperature and defect concentration is derived. The rate of the relaxation of the oriented regions occurring for temperatures  $T > T_c$  is finally estimated as function of  $T$  and  $p$ .

В-24. ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗОТОПИЧЕСКОЙ  
ПРИМЕСИ С ПОВЕРХНОСТЬЮ КРИСТАЛЛА

В.И.Пересада, Е.С.Сыркин

Физико-технический институт низких темпе-  
ратур АН УССР, Харьков

ENERGY OF INTERACTION OF AN ISOTOPIC  
IMPURITY WITH CRYSTAL SURFACE

V.I.Peresada, Y.S.Syrkin

Physico-Technical Institute of Low  
Temperatures, Ukrainian S.S.R.  
Academy of Sciences, Kharkov

Метод сведения изучения гармонических колебаний кристаллической решетки к изучению совокупности якобиевых матриц позволяет исследовать не только вклад поверхностных атомов в термодинамические функции идеального кристалла, но и вычислить энергию взаимодействия дефекта с поверхностью кристалла. Эта энергия определяется как разность между колебательной энергией точечного дефекта, находящегося в приповерхностном слое, и энергией того же самого дефекта, расположенного в бесконечном кристалле. В настоящей работе расчет энергии взаимодействия по вышеупомянутому методу производился для конкретной модели гранецентрированной кубической решетки с центральными силами взаимодействия между ближайшими соседями.

В известных нам работах /1,2/ энергия взаимодействия изотопической примеси с границами кристалла определялась либо для одномерной цепочки, либо для нереальных моделей трехмерных кристаллов, причем предполагалось малое отличие массы изотопической примеси от массы ато-

мов основной решетки. В данном сообщении показывается, что взаимодействие изотопической примеси со свободной поверхностью [110] всегда является притяжением при произвольном различии в массах, в отличие от результатов работ /1,2/, в которых получено, что легкие примеси притягиваются, а тяжелые отталкиваются от свободной границы. Как для легких, так и для тяжелых примесей энергия взаимодействия с понижением температуры убывает. Следует заметить, что тяжелая примесь притягивается к поверхности гораздо слабее легкой. К примеру, примесь с массой в два раза большей, чем атом идеальной решетки, притягивается к поверхности почти в два раза слабее, чем примесь с массой, равной половине массы замещенного атома. Притяжение изотопической примеси к поверхности объясняется уменьшением колебательной свободной энергии приповерхностных атомов из-за смещения спектра частот колебаний этих атомов в сторону малых частот.

1. Montroll E.W., Potts R.B., Phys. Rev., 102, 72, 1956.
2. Yamahuzi K., Tanaka T., Progr. Theor. Phys., 20, 327, 1958.

C-1. VIBRONIC SPECTRA OF MOLECULAR CENTRES  
IN ALKALI HALIDES AND LOCAL LATTICE  
DYNAMICS

L.A.Rebane

Institute of Physics and Astronomy  
Estonian S.S.R. Academy of Sciences  
Tartu

ПРОЯВЛЕНИЯ ЛОКАЛЬНОЙ ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ  
В СПЕКТРАХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ  
В ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

The survey of experimental studies of vibronic spectra of molecular centres in alkali halides and vibrational relaxation processes in them, carried out in Tartu, is given.

1. The vibronic spectra of molecular  $O_2^-$ ,  $S_2^-$  and  $NO_2^-$  centres are characterized by a strong coupling of the electronic transition with local (intramolecular) modes but a relatively weak coupling with crystal modes. Owing to that in low-temperature spectra there is a clear, well interpretable structure caused by local modes. The fine structure, caused by crystal vibrations, is repeated for several times, that allowing to study the electron-vibrational interaction in details (isotopic shifts, interaction between local and crystal vibrations, etc.). In  $NO_2^-$  spectra the zero-phonon lines have also a rotational structure. The presence of well localized vibrational and rotational levels in the excited electronic state of  $NO_2^-$  allowed to carry out their selective excitation and to examine the vibra-

tional and rotational relaxation processes between them.

2. In /1-3/ the local mode structure of the spectra is interpreted. The frequency of the pure electronic transition, the frequency and anharmonicity of local modes in the ground and excited electronic states are determined, and also the Stokes losses on local modes. In the spectra of  $O_2^-$  and  $S_2^-$  pure electronic lines are not observed and, thus, for the determination of their frequencies the isotopic shifts were used.

3. By the relative intensity of the zero-phonon line and the phonon wing in the spectrum the total Stokes losses on crystal vibrations are estimated /4/. They differ in a rather broad range for various molecular centres, characterizing the various strength of coupling with phonons. On the example of  $O_2^-$  in KJ (small Stokes losses, main contribution to the wing is made by one-phonon transitions) the possibility of reproducing frequency distribution function of the non-distorted crystal from the phonon wing of the luminescence spectrum is demonstrated. The structure of the wing in the spectra of isoelectronic  $O_2^-$  and  $S_2^-$  /5/ centres is discussed, and also that of  $NO_2^-$  in various alkali halides.

4. The zero-phonon lines in the spectra of  $NO_2^-$  consist of several components, interpreted as the appearance of the rotation of  $NO_2$  around the axis of smallest moment of inertia, slightly hindered by the crystal field /6/. The behaviour of rotational components under stress gave data about the form of the hindering potential. The coupling of the rotation with local  $NO_2^-$  modes is discussed.

5. Vibrational relaxation from local vibrational and rotational levels of the excited electronic state of  $NO_2^-$  was studied. The luminescence yield of  $NO_2^-$  decreases with the increase of the number of the vibrational level excited. That is the result of competition between the vibrational relaxation and the non-radiative

electronic transitions /7/. A weak emission from non-equilibrium-populated vibrational levels in the course of vibrational relaxation ("hot luminescence") was measured and the population of some levels was determined /8/. The time of vibrational relaxation of low vibrational levels appears to be  $\sim 10^{-11}$  sec. Rotational relaxation time was estimated to be comparable to the lifetime of the excited electronic state ( $\tau \sim 10^{-8}$  sec) /9/.

1. Л.Ребане, Труды ИФА АН ЭССР, № 37, I4, 1968.
2. Р.Авармаа, Изв. АН ЭССР, Физ. мат., I7, 78, 1968.
3. Л.Ребане, П.Саари, Изв. АН ЭССР, Физ. мат., I9, I23, 1970.
4. Л.А.Ребане, П.М.Саари, ФТТ, I2, 1945, 1970.
5. К.Rebane, L.Rebane, O.Sild, in: Localized Excitations in Solids, p. 117, Ed.R.F.Wallis, Plenum Press, 1968.
6. R.Aвармаа, L.Rebane, Phys. Stat. Sol., 35, 107, 1969.
7. Л.Ребане, П.Саари, Р.Авармаа, Изв. АН ЭССР, Физ. мат., I9, 44, 1970.
8. P.Saari, K.Rebane, Solid State Comm., 7, 887, 1969.
9. R.Aвармаа and P.Saari, Phys. Stat. Sol., 36, K177, 1969.

## C-2. LATTICE DYNAMICS FROM VIBRONIC SPECTRA

W.E. Bron

Department of Physics, Indiana University  
Bloomington, Indiana, U.S.A.

### ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И ВИБРОННЫЕ СПЕКТРЫ

A review will be presented on the recent advances in the calculation of the lattice dynamics of ionic crystals from vibronic spectra.

Qualitative agreement has been obtained in alkali-halides between experimentally observed vibronic sidebands and theoretically derived sidebands based on the Cochran-Cowley and on the Breathing Shell Model. In the experiments, vibronic sidebands were observed to accompany pure electronic transitions of the  $\text{Sm}^{2+}$  ion, which latter has been used as a probe throughout these studies. If the above calculations are taken quantitatively at face value, they imply that the shell models result in an overestimation of the dynamical electronic polarization; particularly in the transverse optic branch. These calculations are, however, hindered by an inability to treat exactly the long- and short-range distortional effects due to the presence of the  $\text{Sm}^{2+}$  ion in the lattice. In the alkali-halides, this problem is complicated through the presence of a charge compensating vacancy, strong local displacements, and long-range coulombic effects resulting from the doubly positive charge on the  $\text{Sm}^{2+}$  ion.

These difficulties are minimized in alkaline-earth halide lattices. Almost all traces of effects due to the presence of the  $\text{Sm}^{2+}$  probe ion, including local vibra-

tional modes, can be eliminated in such lattices as  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{EuF}_2$ ,  $\text{YbF}_2$  and  $\text{PbF}_2$ . Vibronic spectra and their preliminary analysis for these systems will also be presented.

C-3. THE INTERACTIONS OF TRAPPED ELECTRONS  
IN POLAR SOLIDS WITH LATTICE VIBRATIONS

Jordan J. Markham

Physics Department, Illinois Institute of  
Technology, Chicago, Illinois, U.S.A.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ  
С КОЛЕБАНИЯМИ РЕШЕТКИ В ПОЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

An electron trapped at an imperfection in a polar crystal interacts strongly with the vibrations of the lattice. This paper will describe the recent calculations on these interactions (for alkali halides) made by Ritter and the author. They will be related to experimental results. Some knowledge of these interactions was originally obtained from studies of the thermal behaviour of broad band absorption such as the F-Center. Further information has been obtained from more recent studies. Some of these are: the fine structure (at low temperature) of broad bands; the experimental and theoretical moment studies made by Henry and by Schnatterly; as well as the studies of the fine structure of the F-Bands in  $\text{CaO}$  by Kemp and co-workers. These studies will be compared with the calculation and the older experimental results. In conclusion a summary will be made of current shape calculations being made by N. Pekarek and the author.

C-4. PHONON-INDUCED ELECTRONIC TRANSITIONS IN INSULATING SOLIDS\*

W. Beall Fowler and T. P. Martin

Department of Physics, Lehigh University

Bethlehem, Pa. 18015, U.S.A.

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДИЭЛЕКТРИКАХ, ИНДУЦИРОВАННЫЕ  
ФОНОНАМИ

The temperature dependence and strength of phonon-induced electronic transitions have been calculated for several color centers in insulating solids. The theory of Conway *et al.* has been applied to the F center, and it is found that absurdly large strengths are predicted. An approach based on the Fröhlich Hamiltonian is developed and applied to the F center, with much better (but not completely satisfactory) results. A qualitative explanation of these results is given. The temperature dependence has been calculated in a local model in which all the modes of vibration of the imperfect crystal are considered by means of Green's function techniques. The transitions of  $\text{Ag}^+$  in  $\text{NaCl}$  are considered in both point-ion and extended-ion approximations. The point-ion model is found to give poor agreement with the experimental temperature dependence, while results obtained with the extended-ion model are in much better agreement with experiment.

\*Research supported in part by Grants AFOSR 1276-67 and 67-1276A from the U.S. Air Force Office of Scientific Research.

C-5. REMARKS ON THE EFFECTS OF THE QUADRATIC ELECTRON-PHONON INTERACTION IN THE MANY-PHONON PROCESS ASSOCIATED WITH ELECTRON TRANSITIONS IN CRYSTALS

E. Mulazzi, G.F. Nardelli and N. Terzi

Istituto di Fisica dell'Universita and Gruppo Nazionale di Struttura della Materia del C.N.R., Milan, Italy

ЗАМЕЧАНИЯ О ВЛИЯНИИ КВАДРАТИЧНОГО ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА МНОГОФОНОННЫЕ ПРОЦЕССЫ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

A description of the phonon processes involved in the optic transitions of a two-level bound electron in a non-conducting crystal, is presented, with the specific effects of linear and quadratic electron-phonon interactions considered in details. The aim of this work is to clarify the role of the quadratic interaction in connection with half-width and possible vibrational peaks and to put in an unified approach the problem of the identification of the lattice dynamics involved in the absorption and emission of light.

The attention is called on the effect of the quadratic electron-phonon interaction on the characteristic function  $I(t)$ , the spectral line shape  $I(\omega)$ , being the F.T. of  $I(t)$  with respect to electric dipole moment autocorrelation time  $t$ . Use is made of the thermodynamic Green function method and diagram technique.

Apart from the well-known process in which two phonons are simultaneously generated or absorbed, the quadratic interaction is found to be responsible for a further process, i.e. for a scattering process which reflects in a time-dependent dressing of the phonons involved in the phonon cloud, associated with the hole-electron loop de-

describing the electronic excitation. The time available for such a scattering process is just the autocorrelation time appearing in  $I(t)$ . Only when the autocorrelation time goes to infinity the quadratic interaction is able to change the initial-state normal modes into the final-state normal modes.

The spectral line shape  $I(\omega)$  involves  $I(t)$  at all the autocorrelation times. This fact gives rise to a problem in the assignment of the lattice dynamics to be used in connection with the interpretation of the experimental data.

However it can be shown that all the moments of the band, being related to  $t \rightarrow 0$  limit of  $I(t)$ , involve initial-state phonon spectral densities; possible sharp vibrational peaks, being related to the  $t \rightarrow \infty$  limit of  $I(t)$ , are instead to be assigned to the structure of the final state phonon spectral densities.

С-6. ПРОЯВЛЕНИЕ ОРИЕНТАЦИОННЫХ КОЛЕБАНИЙ  
ПРИМЕСИ В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ ПРИМЕСНЫХ  
ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

И.С.Осадько

Московский педагогический институт  
имени В.И.Ленина

MANIFESTATION OF THE IMPURITY LIBRATIONAL  
MOTION IN THE OPTICAL SPECTRA OF THE IMPURE  
ORGANIC CRYSTALS

I.S.Osadko

Moscow Pedagogical Institute

В работе рассматривается проблема взаимодействия электронного возбуждения примесной молекулы с ориентационными колебаниями ее как целого (качаниями). Такие колебания могут играть существенную роль в образовании "мультиплетов" в квазилинейчатых спектрах Шпольского.

Эти колебания связаны с электронным переходом в примесной молекуле двойным образом:

а) путем обычного Франк-Кондоновского механизма, под которым понимается неортогональность осцилляторных волновых функций в основном и возбужденном электронном состоянии (например, из-за сдвига положений равновесия);

б) путем модуляции дипольного электронного момента перехода примесной молекулы ориентационными колебаниями. Последнее всегда имеет место при качании анизотропной молекулы.

Связь качания молекулы с ее электронным дипольным моментом перехода приводит к появлению в спектрах погло-

щения и люминесценции "электронно-качательной" прогрессии; причем одновременное действие механизмов а) и б) обуславливает некоторые особенности в распределении интенсивности в прогрессии.

В работе получены формулы для интенсивности "электронно-качательных" линий поглощения и люминесценции, зависящие от температуры и от двух параметров, определяющих механизмы а) и б). Из них, в частности, вытекает отсутствие зеркальности поглощения и люминесценции, а также зависимость от температуры интегральной интенсивности "электронно-качательного" спектра поглощения.

C-7. ELECTRON-PHONON INTERACTIONS IN THE OPTICAL SPECTRA  
OF SOLIDS

Y. Toyozawa

Institute for Solid State Physics, University of Tokyo,

Minato-ku, Tokyo, JAPAN

ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ОПТИЧЕСКИХ  
СПЕКТРАХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

The electron-phonon interaction reveals itself in the optical spectra of a localized electron in a variety of ways. Lattice vibrations give rise to the energy fluctuation of a localized electron, resulting in the broadening of absorption and emission spectra; lattice vibrations can also split the degenerate electronic states, causing sometimes the splitting of the spectra. The configuration coordinate model, which has been so useful in describing these phenomena and the lattice relaxation process after optical transition, can be founded on a sound basis by introducing the concept of the "interaction modes" --- the localized modes (but not the normal modes) effective for the interaction. With the use of this concept, we present systematic consideration on the possible patterns of classical Jahn-Teller split absorption bands, as well as their stress and circular dichroism. Thereby, one can classify those interaction modes, which give rise to splitting of degenerate excited states, into "active" and "potentially active modes" according as they cause the splitting of the absorption band or not.

The broadening and splitting of the optical spectra are nothing but the superposed multiphonon sidebands of the electronic transition. The electron-phonon coupling strength, defined as the average number

of phonons accompanying the electronic transition, is expected to be as large as a few tens when the orbital radius of the electron is comparable to the lattice constant, but to be smaller otherwise, resulting in resolvable phonon structures. The local perturbation of lattice vibrations gives rise to the metamorphism of van Hove singularities in the phonon sideband, particularly for low symmetry centers. Sometimes, localized phonons appear, which however depend on the electronic state, and hence, on the electronic transition. The phonon localization can take place not only around the fixed lattice imperfection, but also around a moving entity such as an exciton, forming a composite particle "exciton-phonon bound state".

С-8. ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ РТУТЕПОДОБНЫХ ЦЕНТРОВ В ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

С.Г.Зазубович, Н.Е.Лущик

Институт физики и астрономии, Тарту

ELECTRONIC EXCITATIONS OF MERCURY-LIKE CENTERS IN ALKALI HALIDES

S.G.Zazubovich, N.E.Lushchik

Institute of Physics and Astronomy, Tartu

Дан обзор литературных и оригинальных результатов о спектрах поглощения, излучения, возбуждения и квантового выхода люминесценции, длительности люминесценции и её поляризационных характеристиках для щелочногалоидных кристаллов (ЩГК), активированных ртутеподобными ионами ( $Ga^+$ ,  $In^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и др.).

Электронные возбуждения ртутеподобных центров в ЩГК можно разделить на активаторные электронные возбуждения АЭВ, генетически связанные с переходами  $ns^2 \rightarrow ns(n+1)p$  и околоактиваторные электронные возбуждения ОЭВ - возбуждения галоида, возмущенные ионами активатора.

Структура ОЭВ в усложненном виде повторяет структуру в спектрах экситонного поглощения. Она особенно сложна в галоидных солях цезия. Обсуждаются проявления ОЭВ в излучении ртутеподобных центров.

Рассматривается структура АЭВ, природа и ориентация излучателей и поглощателей.

По поляризационным характеристикам люминесценции ртутеподобные центры в щелочногалоидных кристаллах можно разделить на два основных класса:

1) центры, в состав которых входит собственный или примесный дефект кристаллической решетки, находящийся вблизи от ртутеподобного иона и понижающий симметрию его основного состояния ( $\text{Sn}^{2+}\text{V}_\text{c}^-$ ,  $\text{Ge}^{2+}\text{V}_\text{c}^-$ ,  $\text{Pb}^{2+}\text{V}_\text{c}^-$ ,  $\text{Tl}^+\text{J}^-$ ,  $\text{In}^+\text{J}^-$ ,  $\text{Ga}^+\text{J}^-$ -центры).

2) центры люминесценции без точечного дефекта рядом с активатором, обладающие кубической симметрией основного состояния ( $\text{Tl}^+$ ,  $\text{In}^+$ ,  $\text{Ga}^+$ -центры). Причиной низкой симметрии возбужденного состояния этих центров является взаимодействие оптического электрона иона активатора с неполносимметричными колебаниями окружающих кристаллообразующих частиц (эффект Яна-Теллера).

Основные проявления эффекта Яна-Теллера в оптических характеристиках  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{In}^+$  и  $\text{Ga}^+$ -центров следующие:

1) расщепление возбужденных состояний и наличие поляризованной люминесценции несмотря на кубическую симметрию основного состояния этих центров в ШГК.

2) деполяризация излучения при довольно низких температурах.

3) деполяризация излучения при безызлучательных переходах между возбужденными состояниями ртутеподобного иона. В результате этого поляризованное с положительной степенью поляризации как А, так и С-излучение этих центров наблюдается лишь при возбуждении в области сопряженных с излучением полос поглощения.

4) элементарные излучатели  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{In}^+$  и  $\text{Ga}^+$ -центров ориентированы как в гранецентрированных, так и в объемноцентрированных щелочногалогенидных кристаллах в направлении осей  $\text{C}_4$  кристалла.

Для ШГК, активированных ртутеподобными и благородными ионами, хорошо выражен эффект Декстера-Фаулера: матричные элементы электронных переходов при поглощении значительно больше чем для излучательных переходов. При колебательной релаксации радиальная протяженность и симметрия электронных волновых функций примесных центров изменяются.

C-9. JAHN-TELLER EFFECT AND  $Tl^+$ -LIKE CENTERS<sup>\*\*\*</sup>

Atsuo Fukuda<sup>\*\*\*</sup>

Argonne National Laboratory  
Argonne, Illinois 60439, U. S. A.

ЭФФЕКТ ЯНА-ТЕЛЛЕРА И ЦЕНТРЫ ТИПА  $Tl^+$

The  $Tl^+$ -like centers in alkali halides /1/ have the two excited states,  ${}^3T_{1u}(\Gamma_4^-, \Gamma_4^-, \Gamma_3^-)$  and  ${}^1T_{1u}(\Gamma_4^-)$ , which are well described by the molecular orbitals  $a_{1g}$  and  $t_{1u}$  /2/. Transitions  $\Gamma_1^+({}^1A_{1g}) \rightarrow \Gamma_4^-({}^3T_{1u})$  and  $\Gamma_1^+({}^1A_{1g}) \rightarrow \Gamma_4^-({}^1T_{1u})$  cause the well-known absorption bands, A and C, respectively. Recent theoretical /3-7/ and experimental /8-13/ work has shown that the  ${}^3T_{1u}$  and  ${}^1T_{1u}$  excited states are characterized by the strong Jahn-Teller Effect (JTE). Following are the interesting phenomena which are connected with the JTE. 1) Temperature-sensitive structure of the A, B, and C absorption bands /3,4,8/. 2) Exchange of intensity between the A, B, and C bands /7-9/. 3) Two emission bands excitable in the A band /5-7, 10, 11/. 4) Polarized luminescence under polarized excitation /3,7,12,13/.

In the case of the monovalent impurity centers ( $Ga^+$ ,  $In^+$ , and  $Tl^+$ ), it seems well established that the above-mentioned phenomena are really caused by the JTE in the excited states. In fact, most of the investigators believe that the polarized luminescence from the monovalent impurity centers is caused by the JTE. However, there are many investigators who considered that the polarized luminescence from the divalent impurity centers ( $Sn^{2+}$  and  $Pb^{2+}$ ) is due to a charge compensating vacancy. They used the Feofilov theory to analyze the

polarized luminescence and made such a conclusion that the vacancy is located in the 100 direction or in the 110 direction /14-16/. The importance of the JTE seems to be disregarded because of the presence of a charge compensating vacancy of which effect was tentatively considered more important than that of the JTE. The analysis of the absorption-band shapes shows, however, that the JTE in the divalent impurity ions is much stronger than in the monovalent ones /3,4/.

Recently we have investigated in detail the emission, excitation, and polarization spectra in KI:Sn at 4.2°K and found three interesting facts. (I) Excitation in the A band produces two emission bands. The degree of polarization for the low-energy emission is much less than unity even in the low-energy tail of the A band. (II) The polarization spectrum for the high-energy emission increases with the photon energy of exciting light. (III) Excitation in the C band also produces two emission bands. The degree of polarization for the low-energy emission is almost equal to unity in the low-energy tail of the C band. Feofilov theory could not explain (I) and (II), while the JTE could not explain (III). This dilemma is solved by assuming that the Adiabatic Potential Energy Surfaces of the  $^1T_{1u}$  and  $^3T_{1u}$  excited states have the three tetragonal minima due to the JTE and that there is a small difference in their depths due to a charge compensating vacancy close to the impurity ion. Details will be explained in the Seminar.

\* Work supported by U.S. Atomic Energy Commission.

\*\* On leave of absence from the Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo.

1. N.E.Lushchik et al., Opt. i Spektroskopiya, 8, 839, 1960.
2. A.Fukuda, Sci. of Light (Japan), 13, 64, 1964.
3. Y.Toyoizawa et al., J. Phys. Soc. Japan, 21, 1663, 1966.
4. K.Cho, J. Phys. Soc. Japan, 25, 1372, 1968; thesis, the University of Tokyo, 1969 (unpublished).
5. H.Kamimura et al., J. Phys. Soc. Japan, 14, 1612, 1959.
6. U.Öpik et al., Proc. Roy. Soc. (London), 238, A425, 1957.
7. N.Kristoffel, Proc. Int. Conf. Luminescence, Budapest, 1966, p. 713.
8. A.Fukuda, J. Phys. Soc. Japan, 27, 96, 1969,
9. T.Tsuboi et al., J. Phys. Soc. Japan, 27, 1192, 1969.
10. M.F.Trinkler et al., Phys. Status Solidi, 11, 277, 1965.
11. A.Fukuda, Phys. Rev. B (to be published).
12. A.Fukuda, et al., J. Phys. Chem. Solids, 28, 1763, 1967.
13. S.G.Zazubovich, Opt. i Spektroskopiya, 26, 235, 1969.
14. S.G.Zazubovich et al., Izv. Akad. Nauk SSSR, 31, 798, 1967.
15. P.Koeze et al., Physica, 37, 467, 1967.
16. W.C.Collins et al., Bull. Am. Phys. Soc., 15, 168, 1970.

C-10. EXACT SOLUTION OF THE OPTICAL JAHN-TELLER PROBLEM

MAX WAGNER

Institut für Theoretische Physik, Universität Stuttgart

ТОЧНОЕ РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ОПТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ЯНА-ТЕЛЛЕРА

The dynamical Jahn-Teller problem has not yet been solved exactly, except for trivial cases, but many approximation methods have been developed <sup>1,2</sup>. The general characterization of the problem is the interaction of a degenerate high-energy system (electronic system or high-frequency oscillator) with a degenerate low-energy system (oscillators). The dynamical situation may be understood as a resonance phenomenon between the effective splitting of the high-energy states and the excitation in the low-energy system.

The adiabatic principle (appropriately modified for the JT-problem) and the Condon approximation are incorporated in our formalism by assuming  $[H_e(x), V(x,q)] = 0$  where  $H_e$  is the electronic and  $V(x,q)$  the interaction Hamiltonians. The restrictive effect of this presupposition is of no significance for the JT-effect. In virtue of it each electronic level defines an independent subspace of the total Hilbert-space. Apart from this postulate our calculation is exact.

If an optical transition from the electronic groundstate  $a$  to the degenerate excited state  $b$  is considered, the optical response can be brought to the form

$$G(t) = e^{-i\omega_0 t} [\text{Tr} \exp(-H_v(q)/\kappa T)]^{-1} \times \\ \times \sum_{\alpha} \langle \phi_n^{(\alpha)}(q) | \{ P \exp[-i \int_0^t V_I(t') dt'] \}_{ii} \exp[-H_v(q)/\kappa T] | \phi_n^{(\alpha)}(q) \rangle \quad (1)$$

where  $\omega_0$  is the electronic energy spacing,  $H_V(q)$  is the vibrational Hamiltonian,  $P$  is the Dyson chronological operator and  $V_I(t)$  is the projection matrix of  $V(x, q)$  onto the degenerate electronic eigenfunctions  $\psi_j^{(b)}(x)$  ( $j$  = index of degeneracy) in interaction representation. In deriving expr. (1) use has been made of a closure property for the vibrational JT-functions of state  $b$  and of the Goldberger-Addams operator theorem, generalized to functional matrix operators.

The evaluation of expr. (1) for the different JT-situations is achieved by an application of Wick's theorem. This then leads to well-defined combinatorial problems, which in general are rather complicated, but can be solved in principle. They are of special lucidity for the two pure JT-cases E-e (doubly degenerate electronic states and oscillators) and T-t (triply degenerate electronic states and oscillators). In the case E-e a closed solution can be given for the combinatorial problem and the optical response takes the form

$$G_{E-e}(t) = e^{-i\omega_0 t} \left\{ \pi^{1/2} z(t) e^{z^2} \text{Erf}[z(t)] + 1 \right\}$$

where

$$z(t) = \frac{i\kappa}{\omega} \left[ -i\omega t + 1 - \frac{1}{1-\lambda} e^{-i\omega t} - \frac{1}{1-\lambda} e^{i\omega t} \right]^{1/2} \quad (2)$$

Here  $\omega$  stands for the frequency of the oscillator,  $\kappa$  is the coupling constant and  $\lambda = \exp(-\omega/kT)$ . The form (1) is also well-suited for the calculation of the moments of the absorption band,  $\mu_m = (id/dt)^m [G(t) \cdot \exp(i\omega_0 t)] / t = 0$ . Application of this formula yields for the E-e case in the strong coupling limit the semiclassical result, which can also be derived by a method of moments developed by the author (ref.3).

References:

- 1) Longuet-Higgins, H.E.: *Advanc. Spectr.* 2, 429 (1961)
- 2) Sturge, M.D.: *Sol. State Phys. (Seitz-Turnbull)*, 20, 91, N.Y. Acad. Press 1967
- 3) Wagner, M.: *Z. Physik*, 230, 460 (1970)

С-11. ОПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ЯНА-ТЕЛЛЕРА ПРИ СИЛЬНОМ  
ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ

В.А.Лооритс, В.В.Хижняков

Тартуский государственный университет  
Институт физики и астрономии АН ЭССР, Тарту

OPTICAL JAHN-TELLER EFFECT: STRONG  
ELECTRON-PHONON COUPLING

V.Loorits, V.Hizhnyakov

Institute of Physics and Astronomy, Tartu

Рассматриваются электронно-колебательные переходы из невырожденного в вырожденное электронное состояние примесного центра. Считается, что взаимодействие с непорносимметричными колебаниями велико. Учитывается дисперсия фононов. Электронно-колебательный спектр при произвольных температурах выражается через мнимую часть статистического среднего операторной функции Грина. Используются два метода расчета спектра: 1) разложение операторной функции Грина по степеням  $1/\kappa$ , где  $\kappa$  - константа электрон-фононного взаимодействия, 2) нахождение поправок  $W_n \sim (1/\kappa)^n$  к полюсу функции Грина нулевого приближения. Оба метода иллюстрируются на различных примерах.

В общем для обоих методов нулевым приближением спектр является симметричным и совпадает по форме с кривыми  $|I|$ , полученными в классическом пределе высоких температур. Последующие поправки приводят к асимметрии спектра.

1. J. Toyozawa, M. Inoue, J. Phys. Soc. Japan, 21, 1063, 1966.

C-12. ОПТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМАХ С ЭЛЕКТРОННЫМ  
ВЫРОЖДЕНИЕМ

Б.Г.Вехтер, Ю.Е.Перлин, В.З.Полингер,  
Ю.Б.Розенфельд, Б.С.Цукерблат

Институт химии АН МССР

OPTICAL TRANSITIONS IN SYSTEMS WITH  
ELECTRONIC DEGENERACY

B.G.Vekhter, Yu.E.Perlin, V.Z.Polinger,  
Yu.B.Rosenfeld, B.S.Tsukerblat

Institute of Chemistry, Academy of Sciences,  
Moldavian SSR

Расчет коэффициента поглощения света в электронно-колебательных системах с электронным вырождением, проведенный с помощью формулы Кубо, приводит к следующему выражению для фурье-изображения функции формы полосы синглет-мультиплетного перехода

$$J(t) = \sum_{P, P'} \langle S|d^+|P \rangle \langle S|d|P' \rangle e^{i\omega_{Ps}t} \times \quad (I)$$
$$\times \langle P|T \exp\left\{-\sum_{\alpha} \frac{\omega_{\alpha}^2}{2} \int_0^t \int_0^{\tau} d\tau' d\sigma' A_{\alpha z}(\tau) A_{\alpha z}(\sigma') \varphi_{\alpha z}(\tau-\sigma')\right\} |P'\rangle.$$

Здесь сохранены обозначения статьи /1/. Анализ формулы (I) в квазиклассическом приближении проведен в работах /2,3/. Другое возможное приближение состоит в пренебрежении запаздыванием, т.е. в замене в показателе экспоненты формулы (I) двойного интеграла от произведения произведением соответствующих двойных интегралов. При этом получается выражение, совпадающее при  $T=0^0$  с полученным в работе /4/, в которой, однако, утверждается, что

этот результат является точным. Альтернативным подходом к этой проблеме является метод функционального интегрирования, благодаря которому T-экспоненту с квадратичным функционалом в показателе можно предствить в виде некоторого континуального среднего:

$$T \exp \left\{ - \sum_x \frac{\omega_x^2}{2} \int_0^t dt \int_0^t d\sigma A_x(t) A_x(\sigma) \varphi_x(t-\sigma) \right\} =$$

$$= \frac{\int T \exp \left\{ \sum_x i \int_0^t \mu_x(\tau) A_x(\tau) d\tau \right\} e^{\Phi\{\mu_x\}} \dots \mathcal{D}\mu_x \dots}{\int e^{\Phi\{\mu_x\}} \dots \mathcal{D}\mu_x} \quad (2)$$

$\mathcal{D}\mu_x$  - символ интегрирования по траекториям  $\mu_x(\tau)$ ,

$$\Phi\{\mu_x\} = - \sum_x \frac{1}{\omega_x^2} \iint_0^t \mu_x(\tau) \mu_x(\sigma) \varphi_x^{-1}(\tau, \sigma) d\tau d\sigma ; \quad (3)$$

а  $\varphi_x^{-1}(\tau, \sigma)$  - ядро, обратное по отношению к  $\varphi_x(|\tau-\sigma|)$ . Приближение работы /4/ получается из (2), если в правой части пренебречь хронологическим упорядочиванием. Критерии упомянутого приближения устанавливаются сравнением полученного распределения с исходной формулой Кубо. Для этого использован метод моментов в форме рядов Грама-Шарлье.

Дальнейшее уточнение получено итерационным решением дифференциального уравнения для оператора эволюции, стоящего под знаком континуального интеграла в правой части формулы (2). Все расчеты проведены для оптических переходов с участием двукратно вырожденных уровней E-типа.

В пренебрежении запаздыванием исследован также случай мультиплет-мультиплетных переходов.

1. Ю.Е.Перлин, ФТТ, 10, 1941, 1968.
2. В.А.Лооритс, В.В.Хижняков, 3-й симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов, Тезисы доклада, Ленинград, 1970 г., стр. 23.
3. Ю.Б.Розенфельд, Б.Г.Вехтер, Б.С.Пукерблат, там же, стр. 24.
4. M.Wagner, Phys. Lett., 29A, 472, 1969.

С-13. ТУННЕЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ В СИСТЕМАХ С ЭЛЕКТРОННО-  
ВЫРОЖДЕННЫМ Е-ТЕРМОМ

И.Б.Берсукер

Отдел квантовой химии АН МССР, Кишинев

TUNNELING EFFECTS IN ELECTRONIC DEGENERATED  
E-TERM SYSTEMS

I.B.Bersuker

Department of Quantum Chemistry, Academy  
of Sciences, Kishinev

Проведен теоретический анализ и более полный расчет основного и близких к нему возбужденных электронно-колебательных (инверсионных или туннельных) уровней систем с электронно-вырожденным Е-термом, которые с учетом линейных и квадратичных членов вибронного взаимодействия (ВВ) имеют три минимума адиабатического потенциала. Первые расчеты подобного рода, выполненные нами ранее /1/, имели целью установить наличие эффекта инверсионного (туннельного) расщепления и его основных проявлений (для обзора см. /2/, /3/), и поэтому не содержали ряда деталей явления, которые стали актуальными сейчас в связи с многочисленными экспериментальными подтверждениями эффекта. Показано, что выполненная позднее (но, по-видимому, независимо) работа О'Брайен /4/, в которой для случая сильного ВВ в качестве нулевого приближения берется решение с учетом только линейных членов ВВ, а квадратичные члены практически учитываются только в виде возмущения, некорректна во всех случаях когда в минимумах, обязанных квадратичным членам, появляются ло-

кальные уровни и движение в них финитезимально (для рассматриваемого сильного ВВ эти случаи, как показывают оценки, единственно реальны). В проведенном расчете, как и ранее /1/, в качестве нулевого приближения для основного состояния берется линейная комбинация волновых функций - вибронных состояний в минимумах адиабатического потенциала, но с учетом сильно неадиабатической зависимости электронной волновой функции от ядерных координат. Кроме этого, в отличие от /1/, колебательные функции в минимумах берутся гармоническими с частотами, определяемыми из разложения потенциала (при этом частоты двух компонент вырожденного для кубической симметрии  $e$ -колебания получаются различными), с учетом поправки на ангармонизм. Получены выражения для "E - A" инверсионного (туннельного) расщепления и параметра "подавления"  $q$ , определяющего уменьшение матричных элементов физических величин в системе из-за туннелирования, как функций двух параметров - констант линейного и квадратичного ВВ. При этом полученный ранее Хэмом /5/ на основе работы О'Брайен /4/ вывод о возможности оценки характера ВВ по величине и знаку отклонения параметра  $q$  от  $1/2$  существенно меняется. Проанализирован ряд физических следствий из этих результатов.

1. И.Б.Берсукер, Оптика и спектроскопия, II, 319, 1961; ЖЭТФ, 43, 1315, 1962.
2. И.Б.Берсукер, В.Г.Вехтер, И.Я.Огурцов, Proc. Internat. Symposium, Vilnius, 1969, Лит. физ. сборник, 00, 000, 1970; И.Б.Берсукер, В.Г.Вехтер, Парамагнитный резонанс 1924-1969, Наука, М., 1970, стр. 000.
3. И.Б.Берсукер, Электронное строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию, Химия, Л., 1971.
4. M.O'Brien, Proc. Roy. Soc. (London), A281, 323, 1964.
5. F.S.Nam, Phys. Rev., 166, 307, 1968.

С-14. ТЕОРИЯ РЕЗОНАНСНОГО ВТОРИЧНОГО СВЕЧЕНИЯ  
ПРИМЕСНОГО ЦЕНТРА

В.В.Хижняков

Институт физики и астрономии АН ЭССР  
Тарту

THE THEORY OF RESONANT SECONDARY RADIATION  
BY IMPURITY CENTRE

V.Hizhnyakov

Institute of Physics and Astronomy  
Academy of Sciences of the Estonian SSR

Обзорная работа. Рассматривается проблема классификации вторичного свечения примесных центров. Излагаются результаты совместного описания всего вторичного свечения на основе второго приближения по взаимодействию электромагнитного поля и вещества. Анализируется проблема разделения резонансного вторичного свечения на люминесценцию, горячую люминесценцию, релеевское и комбинационное рассеяния в зависимости от параметров колебательного спектра и электрон-фононного взаимодействия примесного центра.

В рамках теории резонансного вторичного свечения дано обобщение теории резонансного комбинационного рассеяния примесного центра /1/ на случай вырождения возбужденного электронного уровня. Обсуждаются теоретические и экспериментальные работы по резонансному комбинационному рассеянию примесных центров, выполненные в последние годы. Обсуждается также теория горячей люминесценции /2/ и роль интерференционных членов в проблеме разделения горячей люминесценции и резонансного комбинационного рассеяния.

1. V.Hizhnyakov and I.Tehver, phys. stat. sol., 21, 755, 1967.
2. V.Hizhnyakov, K.Rebane, I.Tehver, Proc. Intern. Conf. on Light Scattering Spectra of Solids, New York, Sept. 1968, Springer-Verlag New York Inc. 1969, p. 513;  
V.Hizhnyakov and I.Tehver, phys. stat. sol., 38, 1970;  
K.Peuker and E.D.Trifonov, phys. stat. sol., 30, 479, 1968.

C-15. EXPERIMENTAL STUDY OF RESONANT RAMAN

SCATTERING BY IMPURITIES

D. B. Fitchen

Laboratory of Atomic and Solid State Physics

Cornell University

Ithaca, New York 14850

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕЗОНАНСНОГО  
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ПРИМЕСЯМИ

An experimental study of the differences between resonant and non-resonant Raman scattering by several substitutional impurities in alkali halides is presented. The aim of the work is to make a quantitative test of recent theories which have predicted the following resonance effects: 1) an enhanced scattering cross-section, 2) the appearance of higher order scattering, and 3) the appearance of features characteristic of the excited state of the impurity, if the absorption band shows resolved structure.

Systems studied were the F center and  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{Se}_2^-$  molecular impurities in alkali halides. All have large Stokes shifts permitting separation of Raman spectra from fluorescence. Also, the sharp, internal vibration lines of the molecules are convenient features. A variety of laser lines was

used to measure the polarized spectra at 6°K.

Preliminary measurements of cross sections show some discrepancies with theory. Multiple-order peaks are observed up to fourth order for an F center and to at least seventh order for isotopically pure  $\text{Se}_2^-$ . Shifts in the Raman peaks at resonance are not observed for F centers or  $\text{Se}_2^-$ , both of which have broad, unstructured absorption. Measurements for  $\text{NO}_2^-$ , which has highly structured absorption, will be reported.

С-16. О ВТОРИЧНОМ СВЕЧЕНИИ ПРИМЕСНОГО КРИСТАЛЛА  
В ПОЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ МОНОХРОМАТИЧЕСКОЙ ВОЛНЫ

Д.Ф.Смирнов, Е.Д.Трифонов, А.С.Трошин

Ленинградский Государственный Университет  
Ленинград

ON SECONDARY RADIATION OF IMPURITY CRYSTAL  
INDUCED BY THE INTENSIVE MONOCHROMATIC WAVE

D.F.Smirnov, E.D.Trifonov, A.S.Troshin

Leningrad State University, Leningrad

Исследуется спектр вторичного свечения примесного кристалла в поле лазерного излучения. В качестве модели примесного центра принимается двухуровневая электронная система, взаимодействующая с гармоническим осциллятором, — с локальным колебанием. Используется адиабатическое приближение и приближение Кондона. Электронно-колебательное взаимодействие характеризуется параметром  $\Delta q$  — смещением положения равновесия осциллятора при электронном переходе (изменение частоты локального колебания не учитывается). Расчет проведен в предположении слабого электрон-фононного взаимодействия ( $\Delta q^2 \ll 1$ ), с точностью до величин порядка  $\Delta q^2$ , то есть в однофононном приближении. Ангармоническое взаимодействие локального осциллятора с континуумом кристаллических колебаний делает возможной колебательную релаксацию. Рассматривается лишь случай нулевой температуры. Взаимодействие электронно-колебательной системы с электрическим полем падающей световой волны учитывается точно, без использования теории возмущений.

Интенсивность стационарного вторичного свечения выражена через элементы матрицы плотности электронной подсистемы, которые определяются из приближенных квантово-кинетических уравнений.

В спектре вторичного свечения можно выделить люминесценцию - свечение, связанное с колебательной релаксацией в возбужденном электронном состоянии, - и рассеяние. Высокая интенсивность возбуждения в люминесценции проявляется главным образом в перераспределении населенностей (эффект, аналогичный насыщению поглощения). Спектр рассеяния усложнен вследствие влияния сильного поля: происходит дополнительное уширение и при достаточно высокой интенсивности возбуждения - расщепление линий.

C-17. ВТОРИЧНОЕ СВЕЧЕНИЕ ЭКСИТОНОВ В КРИСТАЛЛАХ CdS

Е.Ф.Гросс, С.А.Пермогоров, В.В.Травников,  
А.В.Селькин

Институт Полупроводников АН СССР, Ленинград

SECONDARY EMISSION OF RADIATION BY  
EXCITONS IN CdS

E.Gross, S.Permogorov, V.Travnikov, A.Selkin

Institute of Semiconductors, Academy of  
Sciences, Leningrad

Как было обнаружено /1/, люминесценция свободных экситонов в кристаллах CdS во многих случаях является горячей, т.е. происходит до установления теплового равновесия в возбужденном состоянии. Это связано с медленной термализацией и большой скоростью безызлучательной гибели экситонов. В то же время экситонные переходы обладают большой силой осциллятора, поэтому интенсивность комбинационного рассеяния в области резонанса становится сравнимой с интенсивностью люминесценции /2/. В этих условиях излучение кристаллов целесообразно анализировать с точки зрения теории вторичного свечения /3/, одновременно рассматривающей люминесценцию, горячую люминесценцию и рассеяние света.

При  $T=4,2$  и  $77^{\circ}\text{K}$  мы исследовали спектры бесфононного излучения экситонов в состоянии  $n = I$  серии A в кристаллах CdS при монохроматическом возбуждении светом с энергией  $A+LO$  и  $A+2LO$  ( $A$  - энергия дна экситонной зоны A,  $LO$  - энергия продольного оптического фонона). При этом в кристалле образуются экситоны, которые быстро теряют избыток кинетической энергии, равный целому чис-

ду  $LO$  фононов и попадают в точку экситонной зоны  $K \approx 0$ , из которой возможен бесфононный переход. В кристаллах с большим временем жизни экситоны успевали термализоваться и форма линии излучения не зависела от энергии возбуждающего света. В кристаллах с малым временем жизни термализация не происходила, и при изменении энергии возбуждающего света вблизи  $A+LO$  и  $A+2LO$  наблюдалось смещение максимума линии излучения  $A$ , причем смещение происходило в пределах ширины линии отражения. Таким образом с помощью горячей люминесценции удалось обнаружить наличие неоднородной ширины у бесфононной линии экситонного излучения. Эта ширина связана с возможностью бесфононного излучения экситонов из некоторой области экситонной зоны вблизи  $K \approx 0$ , для которой свето-экситонное взаимодействие является достаточно сильным /4/.

При возбуждении кристаллов светом в области резонансного перехода  $A$  наблюдалось очень интенсивное комбинационное рассеяние с одновременным возбуждением одного или двух  $LO$  фононов. Рассеяние наблюдалось от линии, выделяемой светосильным монохроматором из сплошного спектра лампы накаливания. По мере приближения возбуждающей линии к резонансу со стороны меньших энергий, линии комбинационного рассеяния смещаются вслед за возбуждающей линией и при точном резонансе превращаются в линии экситон-фононной люминесценции. При этом наблюдается увеличение интенсивности комбинационного рассеяния и перераспределение относительной интенсивности одно- и двухфононных линий. По нашему мнению, это перераспределение связано с особенностью структуры экситонной зоны вблизи  $K \approx 0$ , обусловленной свето-экситонным взаимодействием, и позволяет измерить дисперсионную кривую экситонов в этой области. Спектры комбинационного рассеяния одинаково зависят от частоты возбуждающего света в кристаллах с любым временем жизни экситонов.

Таким образом, изучение горячей люминесценции и резонансного комбинационного рассеяния существенно дополняет информацию, получаемую при исследовании равновесной люминесценции.

1. E.Gross, S.Permogorov, V.Travnikov, A.Selkin, J. Phys. Chem. Sol., 1970, in print.
2. M.V.Klein, S.P.S.Porto, Phys. Rev. Lett., 22, 782, 1969.
3. V.Hizhnyakov, I.Tehver, phys. stat. sol., 21, 755, 1967.
4. J.J.Hopfield, Phys. Rev., 182, 945, 1969.

C-18. THEORY OF RAMAN SCATTERING IN MOLECULAR  
SOLIDS PRESENTING AN ORDER-DISORDER PHASE  
TRANSITION

Robert M. Pick

Service de Physique du Solide et de  
Résonance Magnétique Centre d'Etudes  
Nucléaires de Saclay BP n<sup>o</sup>2 - 91,  
Gif-sur-Yvette, France

ТЕОРИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ  
ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ ПРИ НАЛИЧИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ  
ТИПА ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК

The theory of Raman scattering in solids containing substitutional impurities directly extends to systems where molecules may have different equally possible orientations. In simplest cases, those orientations may be labelled by spin indices and the thermodynamics of the system described by an Ising model. The spin variables appear as additional variables on which depend both the Raman tensors and the force constants describing the harmonic motion of the molecules. The variation of the first order Raman scattering with temperature appears to be strongly correlated with that of the spin-spin correlation function. A discussion of those effects on the ammonium halides Raman spectra will be given.

С-19. ТЕОРИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ  
ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ

И.Ю.Техвер, В.В.Хижняков

Институт физики и астрономии АН ЭССР  
Тарту

THE POLARIZATION THEORY OF LUMINESCENCE  
OF IMPURITY CENTRES

I.Tehver and V.Hizhnyakov

Institute of Physics and Astronomy  
Academy of Sciences of the Estonian SSR

В рамках теории резонансного вторичного свечения примесных центров /I/ рассматривается поляризация люминесценции этих центров. Конкретно рассматриваются центры различной точечной симметрии в кубических кристаллах. Задачей теории в этом случае является расчет зависимости от частот возбуждающего и излученного света трех компонент тензора вторичного свечения четвертого ранга, определяющих все поляризационные характеристики. Для центров симметрии ниже кубической проведено усреднение по эквивалентным ориентациям центров, в результате чего найдены выражения для трех компонент тензора четвертого ранга кристалла через независимые компоненты соответствующих тензоров центров.

Получены общие выражения для искомым независимых компонент тензоров с учетом взаимодействия оптических электронов как с полносимметричными, так и с неполносимметричными колебаниями. Проведены расчеты этих компонент для центров симметрии  $O_h$ ,  $C_{4v}$  и  $C_{3v}$  при слабом и при сильном взаимодействии с неполносимметричными колебания-

ми. Это позволило описать возможные типы поляризационных характеристик этих центров и их зависимости от частоты возбуждающего света.

Показано, что вывод классической теории /2/ о том, что азимутальные зависимости и поляризационные диаграммы определяют симметрию центров, нуждается в уточнениях. В действительности при анализе симметрии центра следует учитывать не только азимутальные зависимости и поляризационные диаграммы при какой-либо одной частоте излучения, но и зависимости их от частот возбуждения и излучения.

1. И.Ю.Техвер, В.В.Хижняков, Изв. АН ЭССР, серия физ.-мат. и техн. наук, 15, 9, 1966;  
V.Hizhnykov and I.Tehver, phys.stat.sol., 21, 755, 1967; 38, 1970 (to be published).
2. П.П.Феофилов, Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов, ГИФМЛ, Москва, 1959.

С-20. К ТЕОРИИ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ  
В ПРИМЕСНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Е.Д.Трифонов, В.Л.Шехтман

Ленинградский Государственный Университет

ON THE THEORY OF RADIATIONLESS TRANSITIONS  
IN CRYSTALS WITH IMPURITIES

E.D.Trifonov, V.L.Shekhtman

Leningrad State University, Leningrad

I. Предлагается постановка задачи о безызлучательных переходах как о тушении вторичного свечения примесного кристалла. Преимущество такого подхода заключается в возможном произволе выбора промежуточных состояний, из которых происходит безызлучательный переход.

2. Показана ограниченность метода теории возмущений для вычисления вероятности безызлучательного перехода в состояние с большим временем жизни. Рассматривается связь между стационарной и нестационарной задачами о безызлучательных переходах и дается общее выражение для вероятности безызлучательного перехода, которое в случае малого времени жизни конечного состояния или слабого взаимодействия переходит в результат теории возмущений. Показано, что для большого времени жизни конечного состояния или сильного взаимодействия характерным является насыщение безызлучательного перехода.

С-21. БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО  
ВОЗБУЖДЕНИЯ В АКТИВИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Ш.П. Куджмаускас и И.В. Батарунас

Институт физики и математики, Вильнюс

THE RADIATIONLESS TRANSFER OF ENERGY OF  
ELECTRONIC EXCITATION IN ACTIVATED CRYSTALS

Š.P. Kudžmauskas and J.V. Batarūnas

Institute of Physics and Mathematics,  
Vilnius

Скорость переноса энергии определяется по изменению квантового выхода излучения донора при его взаимодействии с акцептором. Для получения вероятностей поглощения и излучения света вычисляется матрица плотности системы с помощью диаграммной техники Переля-Константинова. Вероятность переноса энергии определяется для двухуровневых примесей, взаимодействующих с первыми возбужденными уровнями локальных колебаний, с квантованным электромагнитным полем и между собой. Считается, что релаксация возбуждения локальных колебаний происходит за счет их ангармонического взаимодействия с кристаллическими колебаниями. Сделанные упрощения позволяют вычислить вероятность переноса энергии вне зависимости от силы взаимодействия между примесными атомами.

При монохроматическом возбуждении светом частоты  $\omega$  вероятность переноса энергии в единицу времени равна

$$W(\omega) = |R|^2 \frac{\Gamma_{\alpha'} + \sum_{\beta} \Delta_{\beta}(\omega)}{\left[ \frac{\Gamma_{\alpha'} + \sum_{\beta} \Delta_{\beta}(\omega)}{2} \right]^2 + \left[ \varepsilon_{\alpha'} - \omega - \sum_{\beta} \frac{\Delta_{\beta}(\omega)(\varepsilon_{\beta} - \omega)}{\gamma_{\beta}} \right]^2},$$

где

$$\Delta_{\beta}(\omega) = |L_{\beta\alpha'}|^2 \frac{\gamma_{\beta}}{(\varepsilon_{\beta} - \omega)^2 - (\gamma_{\beta}/2)^2}.$$

Здесь  $R$  - матричный элемент оператора взаимодействия между примесями;  $L_{\beta\alpha'}$  - матричный элемент оператора взаимодействия акцептора, находящегося в возбужденном уровне ( $\alpha'$ ), с локальным колебанием  $\beta$ ;  $\Gamma_{\alpha'}$ ,  $\varepsilon_{\alpha'}$  - радиационная ширина и электронная энергия возбужденного состояния акцептора, соответственно;  $\gamma_{\beta}$  и  $\varepsilon_{\beta}$  - ширина и энергия локального колебания  $\beta$ .

В случае облучения светом с широкой полосой частот для вероятности переноса энергии получаем выражение

$$W = \frac{2|R|^2 \Gamma_{\alpha'}(\omega_0) [\Gamma_{\alpha'}(\omega_0) + \Gamma_{d'}(\omega_0)]}{\Gamma_{\alpha'}(\omega_0) \{ (\varepsilon_{\alpha'} - \varepsilon_{d'})^2 + [\Gamma_{\alpha'}(\omega_0) + \Gamma_{d'}(\omega_0)]^2 \} + |R|^2 [\Gamma_{\alpha'}(\omega_0) + \Gamma_{d'}(\omega_0)]^2},$$

где  $2\Gamma_{d'}(\omega_0)$  и  $2\Gamma_{\alpha'}(\omega_0)$  - радиационно-колебательные ширины электронных линий донора и акцептора, соответственно;  $\omega_0 = (\varepsilon_{d'} + \varepsilon_{\alpha'})/2$ . При увеличении взаимодействия между примесями вероятность переноса в данном случае приближается к пределу  $2\Gamma_{\alpha'}(\omega_0)$ .

С-22. О РЕЛАКСАЦИИ ВРАЩЕНИЯ ПРИМЕСНОЙ МОЛЕКУЛЫ  
В КРИСТАЛЛЕ

О.И.Сильд

Институт физики и астрономии АН ЭССР, Тарту

ON THE ROTATIONAL RELAXATION OF IMPURITY  
MOLECULE IN CRYSTAL

O.Sild

Institute of Physics and Astronomy, Tartu

Проведен расчет времени распада возбужденного вращательного уровня легкой примесной молекулы в кристалле. Результат объясняет замедление релаксации вращения, наблюдаемое при гелиевых температурах для молекулы  $NO_2^-$  в  $KCl$  /1/.

Вращение рассматривается в приближении модели одномерного заторможенного вращения /2/. Взаимодействие вращения молекулы с колебаниями кристалла считается линейным по колебаниям, а постоянная взаимодействия определяется через величину расщепления вырожденного вращательного уровня под одноосным сжатием. Если ось вращения совпадает с осью четвертого порядка кубического кристалла, то вероятность распада первого вращательного уровня определяется взаимодействием с  $F_{4u}$ -колебаниями лигандов и пропорциональна частотному распределению этих колебаний  $\rho(\omega)$  при частотах  $\omega$  вращательных переходов. Вероятность такого распада сильно занижена при малых частотах, где  $\rho(\omega) \sim \omega^6$ . Рассчитанная вероятность распада на порядок меньше полученной в /1/.

1. R.Avarmaa, L.Rebane, phys. stat. sol., 35, 107, 1969; R.Avarmaa, P.Saari, phys. stat. sol., 36, K177, 1969; П.Саари, Р.Авармаа, Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 19, II5, 1970.
2. К.Ребане, О.Сильд, Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 19, 1970, в печати.

С-23. К ТЕОРИИ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ В СИСТЕМАХ  
С НЕСМЕЩЕННЫМИ АДИАБАТИЧЕСКИМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ

Э.П.Синявский

Институт прикладной физики АН МССР, Кишинев

ON THE THEORY OF RADIATIONLESS TRANSITIONS  
IN SYSTEMS WITH NON-SHIFTED ADIABATIC POTENTIALS

E.P.Sinyavski

Institute of Applied Physics, Kishinev

Тезисы не представлены

D-1. КООПЕРАТИВНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В АКТИВИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ

П.П.Феофилов

Государственный оптический институт, Ленинград

COOPERATIVE PHENOMENA IN ACTIVATED CRYSTALS

P.P. Feofilov

State Optical Institute, Leningrad

Тезисы не представлены

D-2. COOPERATIVE ASPECTS OF ENERGY TRANSFER IN SOLIDS

D. L. Dexter

University of Rochester, Rochester, New York U.S.A.

КООПЕРАТИВНЫЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

This paper will discuss the relationships among cooperative absorption,<sup>1</sup> in which the energy of one photon is shared by two atoms, energy transfer from one atom to two others,<sup>2</sup> cooperative and sequential excitation of an atom by transfer from neighboring atoms,<sup>3</sup> and a predicted new effect, the simultaneous absorption of a photon and energy transfer from a neighbor.<sup>4</sup> The latter will be compared with two-photon absorption, and will be shown to be several orders of magnitude more probable in typical cases.

1. F. Varsanyi and G. H. Dieke, Phys. Rev. Lett. 7, 442 (1961); D. L. Dexter, Phys. Rev. 126, 1962 (1962).
2. D. L. Dexter, Phys. Rev. 108, 630 (1959).
3. T. Miyakawa and D. L. Dexter, Phys. Rev. B 1, 70 (1970).
4. M. Altarelli and D. L. Dexter, Optics Communications, to appear.

D-3. К ТЕОРИИ КООПЕРАТИВНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Е.Д.Трифонов, В.Л.Шехтман

Ленинградский Государственный Университет

ON THE THEORY OF COOPERATIVE LUMINESCENCE

E.D.Trifonov, L.V.Shekhtman

Leningrad State University, Leningrad

Кооперативной люминесценцией называют такое излучение примесного кристалла, когда в элементарном акте поглощения и излучения принимают участие несколько центров. В данном докладе рассматриваются два примера этого явления: сенсibilизированная люминесценция и кумуляция возбуждений двух центров на одном из них. При определении вероятности безызлучательной передачи возбуждения следует различать два случая: а) переход с участием кристаллических фононов, б) бесфононный переход. В первом случае вероятность безызлучательной передачи энергии может быть найдена по формуле Ферстера-Декстера. Во втором случае вероятность безызлучательного перехода сказывается нелинейной функцией от квадрата взаимодействия и при большой величине взаимодействия стремится к значению релаксационной константы конечного состояния. Это позволяет ввести эффективный радиус взаимодействия между центрами, участвующими в кооперативном процессе.

Исследовано явление миграции возбуждения доноров по кристаллу, играющее существенную роль при малых концентрациях акцепторов.

На основании предположения о бесфононном характере безызлучательных переходов получена оценка вероятности

кумуляции энергии для системы  $BaF_2:Er^{3+}$  /I/ и обоснована зависимость времени жизни возбужденного состояния донора от концентрации акцептора, обнаруженная в работе /2/.

1. В.В.Овсянкин, П.П.Феофилов, Оптика и спектроскопия, 20, 526, 1966.
2. W.M.Yen, R.L.Green, W.C.Scott and D.L.Huber, Phys. Rev., 4A, 140, 1188, 1965.

D-4. МНОГОФОТОННОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ  
В ЛОКАЛЬНЫХ ЦЕНТРАХ КРИСТАЛЛОВ

В.А.Коварский, Е.Ю.Перлин, Н.Ф.Перельман  
Институт Прикладной Физики АН МССР, Кишинев

MULTI-PHOTON EXCITATION OF LUMINESCENCE  
IN CRYSTAL LOCAL CENTRES

V.A.Kovarski, E.Yu.Perlin, N.F.Perelman  
Institute of Applied Physics, Moldavian  
S.S.R. Academy of Sciences, Kishinev

Рассматривается многофотонный переход электрона локального центра из основного состояния на возбужденный вырожденный уровень, не возмущенный (либо слабо возмущенный) колебаниями. В адиабатическом приближении учитывается только взаимодействие электрона в основном состоянии с полносимметричным колебанием. В принятых приближениях дальнейший расчет вероятности комбинированного многофотонного перехода с участием фононов выполняется точно. Указывается на специфику многоквантовых переходов электронов в дискретном спектре локальных центров в отличие от атомов, где выполнение условия резонанса достигается лишь в исключительных случаях. Рассматриваемый механизм многофотонного возбуждения люминесценции может оказаться интересным для эксперимента ввиду объемного характера процесса многофотонной накачки.

D-5. ELECTRONIC BUBBLES IN LIQUID He, H<sub>2</sub>, and Ne

D. L. Dexter

University of Rochester, Rochester, New York U.S.A.

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПУЗЫРЬКИ В ЖИДКИХ He, H<sub>2</sub> и Ne

This paper will summarize work in collaboration with Fowler and Miyakawa on wave functions, configuration coordinate diagrams, binding energies, trapping energies, absorption cross sections, life-times, Jahn-Teller effect, etc., for electronic bubbles in those liquids in which they are believed to be (He, H<sub>2</sub>) or might be (Ne) stable. Effects of T and P are considered explicitly. In Ne particularly it will be important to work at high T, where the surface tension is reduced. The importance of IR experiments, so as to see the 1s-1p discrete transitions, will be emphasized.

1. W. B. Fowler and D. L. Dexter, Phys. Rev. 176, 337 (1968)
2. D. L. Dexter and W. Beall Fowler, Phys. Rev. 183, 308 (1969).
3. T. Miyakawa and D. L. Dexter, Phys. Rev. 184, 166 (1969).
4. T. Miyakawa and D. L. Dexter, Phys. Rev. A 1, 513 (1970).

D-6. ЭЛЕКТРОННЫЕ И ВИБРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПРИМЕСНЫХ  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ. I. ТЕОРИЯ.

Э.И.Рашба

ИТФ им.Л.Д.Ландау АН СССР, Москва

ELECTRONIC AND VIBRONIC SPECTRA OF THE  
IMPURITY MOLECULAR CRYSTALS. I. THEORY

E.I.Rashba

L.D.Landau Inst. for Theor.Physics, Moscow

1. При приближении примесного уровня к краю экситонной зоны возникает гигантская аномалия примесного поглощения - интенсивность поглощения резко возрастает или убывает в зависимости от того, разрешен или запрещен оптический переход в экситонное состояние, соответствующее краю зоны. Все параметры этого поглощения для различных моделей центров вычисляются в рамках теории вырожденных возмущений.

2. Проблема энергетического спектра вибронных состояний молекулярных кристаллов, когда наряду с экситоном возникает внутримолекулярный неполносимметрический фонон, аналогична задаче об электронном спектре изотопического примесного центра, и поэтому решается

через  $\rho(\omega)$  и  $\Delta_\nu$  - спектральную плотность состояний в экситонной зоне и изменение колебательной частоты при электронном возбуждении молекулы. Если  $|\Delta_\nu|$  велико, наряду с диссоциированными (двухчастичными) состояниями системы экситон+фонон возникают связанные (одночастичные) состояния. По поглощению в области двухчастичного спектра может быть решена обратная задача - восстановлено  $\rho(\omega)$ .

3. Аналогично рассматривается вибронный спектр при наличии изотопических примесей. Часть спектра, соответствующая возникновению фонона на примесной молекуле, целиком определяется  $\rho(\omega)$ ; однако полное описание спектра должно опираться на знание закона дисперсии  $\epsilon(k)$ .

4. Специфической является проблема вибронных спектров с участием полносимметрических фононов, так как между квазичастицами возникает нелокальное взаимодействие.

5. Экситонные спектры изотопических смешанных молекулярных кристаллов очень интересны для изучения неупорядоченных систем в широком диапазоне концентраций. Решение уравнений для функций Грина в низшем порядке позволило удовлетворительно описать электронные и вибронные спектры этих кристаллов.

D-7. ЭЛЕКТРОННЫЕ И ВИБРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПРИМЕСНЫХ  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ. II. ЭКСПЕРИМЕНТ

Е.Ф. Шека

Институт физики твердого тела АН СССР,  
Черноголовка

ELECTRONIC AND VIBRONIC SPECTRA OF THE  
IMPURITY MOLECULAR CRYSTALS. II. EXPERIMENT

E.F. Sheka

Institute for Solid State Physics,  
Chernogolovka

I. В спектрах изотопно примесных кристаллов дейтеронафталинов и дейтеробензолов обнаружены резкое увеличение интенсивности примесного поглощения в тех случаях, когда примесный уровень расположен вблизи границы экситонного спектра, оптический переход в которую разрешен, и уменьшение его интенсивности - в противном случае. Из полученных спектров определены положения примесных уровней относительно границ экситонных зон кристалла  $\omega_0$ , квадрат амплитуды волновой функции экситона  $|a|^2_{\omega=\omega_0}$  на узле, в котором находится примесная молекула, абсолютные интенсивности полос примесного поглощения при двух направлениях поляризации падающего света  $J_a$  и  $J_b$ , величины поляризационного отношения в полосах поглощения  $P_{ab}$ . На основе теории Рашба, с помощью определенных экспериментально функций плотности состояний этих кристаллов  $\rho(\omega)$  рассчитаны названные величины, значения которых очень хорошо совпали с экспериментальными.

2. В кристаллах бензола и нафталина в областях первых вибронных переходов с неполносимметричными колебаниями определены положение полосы одночастичного поглощения относительно границы спектра энергий двухчастичных состояний  $\omega_0$ , квадрат амплитуды волновой функции экситона  $|a|_{\omega=\omega_0}^2$  на узле, в котором находится колеблющаяся молекула, абсолютные интенсивности полос одно- и двухчастичного поглощений и формы полос двухчастичного поглощения  $\sigma(\omega)$ . На основе теории Рашба при использовании известных функций  $\rho(\omega)$  эти величины рассчитаны теоретически, и их значения хорошо согласуются с экспериментальными данными.

3. В вибронных спектрах изотопно примесных кристаллов дейтеронафталинов и дейтеробензолов в области перехода с участием неполносимметричного колебания для примесного поглощения определены экспериментально и рассчитаны теоретически величины  $\omega_{imp}$ ,  $|a|_{\omega=\omega_{imp}}^2$ ,  $\sigma(\omega)$ . Экспериментальные и теоретические значения этих величин находятся в хорошем согласии.

4. В вибронных спектрах смешанных кристаллах нафталиноктадейтеронафталин исследована концентрационная зависимость основных характеристик вибронного поглощения:  $\omega_{0s}$ ,  $s = 1, 2$ ;  $|a|_{\omega=\omega_{0s}}^2$ ,  $\sigma(\omega)$ . Названные величины рассчитаны теоретически. Полученные расчетные значения хорошо согласуются с данными эксперимента.

5. Внимание многих исследователей привлечено к изучению мелких "дефектных" уровней и уровней глубоких неизотопических примесей в молекулярных кристаллах. Сообщаются основные экспериментальные результаты этих исследований в кристаллах бензола и нафталина и приводится их сопоставление с данными количественных расчетов.

D-8. ТЕОРИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА ПРИМЕСНЫМИ ЦЕНТРАМИ В МАГНИТНЫХ КРИСТАЛЛАХ

М.А.Кривоглаз и Г.Ф.Левенсон

Институт металлофизики АН УССР, Киев, Институт физики АН Латвийской ССР, Рига

THEORY OF THE ABSORPTION OF LIGHT BY IMPURITY CENTERS IN MAGNETIC CRYSTALS

M.A.Krivoglaz and G.F.Levenson

Institute of Metal Physics of Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, Kiev, Institute of Physics of Academy of Sciences of the Latvian SSR, Riga

Исследовано влияние взаимодействия электронов примесных центров со спинами примесных атомов на спектры поглощения и испускания света. В случае слабой спин-электронной связи при низких температурах рассматриваемые эффекты обусловлены взаимодействием со спиновыми волнами. Показано, что особенности дисперсии спиновых волн и констант взаимодействия могут приводить к эффектам, качественно отличающимся от аналогичных эффектов в случае электрон-фононного взаимодействия. В частности, в ферромагнетиках линейное по спиновым операторам взаимодействие может приводить к уширению безмагнетонных линий уже в гармоническом приближении, причем уширенные линии имеют существенно не лоренцовскую форму. Исследована температурная зависимость уширения безмагнетонной линии в ферромагнитных, антиферромагнитных и парамагнитных кристаллах. Рассмотрены магнетонные повторения электронной линии.

В случае сильного спин-электронного взаимодействия

происходит качественная перестройка состояния системы, в частности оказываются возможными два состояния  $\mathcal{F}$ -типа, осуществляющиеся при различных температурах. Поглощение света при сильной связи рассмотрено в адиабатическом приближении. Показано, что в ряде случаев основную роль играет статическое взаимодействие, не изменяющее спины атомов при фотопереходе и не имеющее аналога в задаче электрон-фононного взаимодействия. При помощи метода скорейшего спуска исследованы форма и температурная зависимость спектрального распределения, связанные с этим взаимодействием, а также его тонкая структура. Динамическое прямое и косвенное (обусловленное примесным электроном) взаимодействие, вызывающее перебросы спинов при фотопереходе, приводит обычно к поправочным эффектам. Однако они могут быть существенными при низких температурах и в спектрах, обладающих тонкой структурой.

D-9. POSITRON ANNIHILATION IN COLOUR CENTRES  
OF ALKALI HALIDES

P. Hautojärvi, P. Jauho

Department of Technical Physics, Technical  
University of Helsinki, Otaniemi, Finland

АННИГИЛЯЦИЯ ПОЗИТРОНОВ В ЦЕНТРАХ ОКРАСКИ  
ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Positron annihilation in additively coloured potassium chloride and iodide has been studied by using lifetime and angular correlation measurements of  $2\gamma$  annihilation radiation. The F-centre concentrations of the coloured single crystal samples were in the range of  $7 - 40 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . In angular correlation measurements a narrowing of the correlation curves has been observed in coloured crystals. If this effect is interpreted as due to positrons annihilated while trapped in F-centres, the probability of positron trapping is 10 - 30 %.

In lifetime measurements the delayed coincidence curves have been fitted with two and three exponentials. In the two exponential fit the longer lifetime increases and its intensity generally decreases as function of the colouration. No definite statement about the number of positron lifetime components can be made on the basis of measurements. Several possibilities to interpret the results are considered.

D-10. МАГНИТНЫЙ ПОЛЯРОН В ФЕРРОМАГНИТНОМ  
КРИСТАЛЛЕ

Ю.А.Изыумов, М.В.Медведев

Институт физики металлов АН СССР  
Свердловск

MAGNETIC POLARON IN FERROMAGNETIC CRYSTAL

Yu.A.Izyumov, M.V.Medvedev

Institute of Physics of Metals, U.S.S.R.  
Academy of Sciences, Sverdlovsk

Рассматривается движение электрона проводимости в немагнитном ферромагнитном кристалле при учете  $s-d$  обменного взаимодействия его с локализованными атомными магнитными моментами. При отрицательном знаке  $s-d$ -обменного интеграла волновая функция основного состояния системы (электрон плюс ферромагнитный кристалл) представляет суперпозицию двух состояний: "тривиального" и поляронного. В "тривиальном" состоянии электрон движется в идеально упорядоченной ферромагнитной системе с антипараллельной спонтанному моменту ориентацией своего спина. В поляронном состоянии электронный спин ориентирован в направлении спонтанного момента, но движение электрона сопровождается спиновой волной. Показано, что при любой величине  $s-d$ -обменного интеграла энергия такого сложного состояния лежит ниже энергии "тривиального" состояния, являющегося собственным состоянием только диагональной части  $s-d$ -обменного взаимодействия. За возникновение примеси поляронного состояния ответственна недиагональная часть  $s-d$ -взаимодействия, которая и

приводит к деформации ферромагнитной структуры, выражающейся в появлении спиновой волны.

Задача имеет тесную аналогию с проблемой связанного состояния двух спиновых волн и решена точно. Энергетический спектр системы исследован численно при широком наборе значений параметров:  $s-d$ -обменного интеграла, ширины электронной зоны и спин-волновой, найдено также среднее по основному состоянию значение проекции электронного спина и волновая функция связанного состояния.

D-11. СПЕКТР ЭЛЕКТРОНА В ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЯМЕ  
ПРОИЗВОЛЬНОГО РАДИУСА И СИЛЬНОМ МАГ-  
НИТНОМ ПОЛЕ

Л.С. Кукушкин

ФТИНТ АН УССР, Харьков

SPECTRUM OF ELECTRON IN A POTENTIAL WELL  
OF ARBITRARY RADIUS AND IN STRONG MAGNETIC  
FIELD

L.S. Kukushkin

Physico-Technical Institute of Low Tem-  
peratures of the Ukrainian Academy of  
Sciences, Kharkov

Рассмотрены мелкие потенциальные ямы, в которых без магнитного поля нет локальных состояний; в этом случае внешнее магнитное поле приводит к самостоятельным эффектам. Ранее Бычков и Скобов показали, что в сильном магнитном поле любая  $\delta$ -образная яма имеет локальный уровень. В настоящей работе исследован случай потенциальной ямы произвольного радиуса. Хотя при этом удается рассмотреть лишь потенциалы специального вида, но качественно результаты являются достаточно общими.

Показано, например, что для потенциалов, обладающих аксиальной симметрией с осью вдоль магнитного поля  $H$ , плотность электронного спектра для  $E - \mu H < 0$  и  $0 < E - \mu H \ll \mu H$  можно представить в виде суммы плотностей спектров одномерных задач, полученных в отсутствие магнитного поля:

$$V(E) = \sum_{\ell=1}^N V_{\ell}(E - \mu H),$$

где  $N = \frac{V^{2/3} e H}{2\pi \hbar c}$  - кратность вырождения спектра электрона в постоянном магнитном поле при данных  $\rho_z$  и номере зоны Ландау. Изучено распределение локальных уровней в зависимости от характерных размеров и формы ямы. Получены некоторые низкотемпературные эффекты в полупроводниках и полуметаллах, к которым могут привести полученные локальные состояния.

D-12. THE USE OF LASER-RAMAN SPECTROSCOPY  
IN SOLID STATE PHYSICS

Sergio P.S.Porto

University of Southern California  
Los Angeles, California 90008, USA

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЛАЗЕРНОГО КОМБИ-  
НАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ФИЗИКЕ ТВЕРДОГО  
ТЕЛА

A description of a modern laser-Raman instrument will be made, selection rules will be discussed and results pertaining to problems of inelastic scattering of light by different single excitations and collective modes in solids will be presented.

Авторский указатель

Автор	стр.	Автор	стр.
Абаренков И.В.	9, 14, 16	Дагис Р.С.	18
Агранович В.М.	63	Декстер Д.Л.	124, 128
Алтухов В.И.	54	Дернович Н.В.	26
Аминов Л.К.	40	Завт Г.С.	17, 54
Анисимов Ф.Г.	18	Зазубович С.Г.	98
Антонова И.М.	14	Изюмов Ю.В.	136
Аугст Г.Р.	51	Ипатова И.П.	72
Афанасьев В.Н.	44, 46	Карел Ф.	38
Батарунас И.В.	19, 119	Карп И.А.	26
Бауман Р.	75	Катана П.К.	26
Бейелер Х.И.	75	Клейн М.В.	67
Бенедек Г.	42, 69, 77	Клочихин А.А.	62, 72
Березин А.А.	28	Коварский В.А.	127
Берсукер И.Б.	104	Котова Л.В.	30
Богун А.	35	Кривоглаз М.А.	58, 133
Брон В.Е.	84	Кристофель Н.Н.	17
Брыксин В.В.	60	Куджмаускас Ш.П.	119
Вагнер М.	98	Кукушкин Л.С.	138
Валлис Р.Ф.	39	Левдин П.О.	7, 8
Вереш Т.	30	Левенсон Г.Ф.	133
Вехтер Б.Г.	101	Логачев Ю.А.	11
Галактионов Е.В.	30	Лозовик Ю.Е.	63
Гифейсман Ш.Н.	21	Лооритс В.А.	100
Горжковский Г.	25	Лудвиг В.	50, 56
Гросс Е.Ф.	112	Лущик Н.Е.	98

Малкин Б.В.	40	Суфчинский М.	25
Марадудин А.А.	39, 72	Сыркин Е.С.	79
Маркхэм Дж.Дж.	85	Такено С.	48
Мартин Т.П.	86	Терци Н.	69, 87
Медведев М.В.	136	Техвер И.Ю.	116
Мехтиев М.А.	63	Тимуск Т.	52
Муггли Дж.	75	Тирон Ш.Д.	26
Мулацци Э.	69, 87	Тойодзава Ю.	91
Нарделли Г.Ф.	87	Толпыго К.Б.	5
Нарушис Ю.П.	19	Тона В.	15
Осадько И.С.	89	Травников В.В.	112
Перельман Н.Ф.	127	Трифонов Е.Д.	110, 118, 125
Пересада В.И.	44, 46, 79	Трошин А.С.	110
Перлин Е.Ю.	127	Фаулер В.Б.	86
Перлин Ю.Е.	101	Федянин В.К.	23
Пермогоров С.А.	112	Феофилов П.П.	123
Пик Р.М.	115	Фирсов Ю.А.	60
Пинкевич И.П.	58	Фитчен Д.В.	108
Писториус М.	56	Фукуда А.	95
Полинггер В.З.	101	Хаутоярви П.	135
Порто С.	139	Хижняков В.В.	64, 100, 106,
Препелица Б.В.	26		116
Рашба Э.И.	129	Хови В.	36
Ребане Л.А.	81	Циммерман Р.	50
Розенфельд Ю.Б.	101	Цукерблат Б.С.	101
Селькин А.В.	112	Чебан А.Г.	26
Сиверс А.Дж.	71	Шека Е.Ф.	131
Сильд О.И.	64, 121	Шехтман В.Л.	118, 125
Синявский Э.П.	122	Шкловский Б.И.	15
Скеттруп Т.	25	Шуличенко Б.В.	17
Смирнов Д.Ф.	110	Эварестов Р.А.	10, 11
Субашиев А.В.	62, 72	Эллиот Р.Дж.	66
Суонинен Э.	33	Эфрос А.С.	15
		Яхуо П.	135

Author Index

Author	Page	Author	Page
Abarenkov I.V.	9,14,16	Fukuda A.	95
Afanasiev V.N.	44, 46	Galaktionov E.V.	30
Agranovich V.M.	63	Gifeisman Sh.N.	21
Altuhhov V.	54	Gorzkowski W.	25
Aminov L.K.	40	Gross E. F.	112
Anisimov F.	18		
Antonova I.M.	14	Hautojärvi P.	135
Augst G.R.	51	Hizhnyakov V.	64,100,106, 116
Batarunas J.V.	19,119	Hovi V.	36
Baumann R.	75	Ipatova I.P.	72
Benedek G.	42,69,77	Izyumov Yu.A.	136
Beresin A.A.	28		
Bersuker I.B.	104	Jauho P.	135
Beyeler H.U.	75	Karel F.	38
Bohun A.	35	Karp I.A.	26
Bron W.E.	84	Katana P.K.	26
Bryksin V.V.	60	Klein M.V.	65
Cheban A.G.	26	Klochikchin A.A.	62, 72
Dagys R.	18	Kovarski V.A.	127
Dernovich N.V.	26	Kotova L.V.	30
Dexter D.L.	124, 128	Kristoffel N.N.	17
Efros A.L.	15	Krivoglaz M.A.	58,133
Elliot R.J.	66	Kudžmauskas Š.P.	119
Evarestov R.A.	10,11	Kukushkin L.S.	138
Fedjanin V.K.	23	Levenson G.F.	133
Feofilov P.P.	123	Logatchov Yu.A.	11
Firsov J.A.	60	Loorits V.	100
Fitchen D.B.	108	Losovik U.E.	63
Fowler W.B.	86		

- Löwdin P.-O. 7,8  
Ludwig W. 50,56  
Lushchik N.E. 93  
  
Malkin B.Z. 40  
Maradudin A.A. 39,72  
Markham J.J. 85  
Martin T.P. 86  
Medvedev M.V. 136  
Mekhtiev M.A. 69  
Muggli J. 75  
Mulazzi E. 69, 87  
  
Nardelli G.F. 87  
Narušic J.P. 19  
  
Osadko I.S. 89  
  
Perelman N.F. 127  
Peresada V.I. 44,46,79  
Perlin E.Yu. 127  
Perlin Yu.E. 101  
Permogorov S.A. 112  
Pick R.M. 115  
Pinkevich I.P. 58  
Pistorius M. 56  
Polinger V.Z. 101  
Porto S.P.S. 139  
Prepelitza B.V. 26  
Rashba E.I. 129  
Rebane L.A. 81  
Rosenfeld Yu.B. 101  
  
Selkin A. 112  
Sheka E.F. 131  
Shekhtman V.L. 118, 125  
Shklovski B.I. 15  
Shulichenko B. 17  
Sievers A.J. 71  
Sild O. 64,121  
Sinyavski E.P. 122  
Skettrup T. 25  
Smirnov D.F. 110  
Subashiev A.V. 62, 72  
Suffczynski M. 25  
Suoninen E. 33  
Syrkin Y.S. 79  
  
Takeno S. 48  
Tehver I. 116  
Terzi N. 69,87  
Timusk T. 52  
Tiron Sh.D. 26  
Tolpygo K.B. 5  
Topa V. 15  
Toyoazawa Y. 91  
Travnikov V.V. 112  
Trifonov E.D. 110,118,125  
Troshin A.C. 110  
Tsukerbliat B.S. 101  
  
Vekhter B.G. 101  
Vörös T. 30  
Wagner M. 98  
Wallis R.F. 39  
  
Zavt G. 17,54  
Zazubovich S.G. 93  
Zimmermann R. 50

СЕМИНАР "ИЗБРАННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ ПРИМЕСНОГО ЦЕНТРА  
КРИСТАЛЛА, ТАЛЛИН - 1970". Тезисы докладов.  
На русском и английском языках. Редакционно-издатель-  
ский совет Академии наук Эстонской ССР. Таллин,  
ул.Сакала, 3. Редактор Г.С. Завт. Подписано к печати  
21/УП-1970 г. Печатных листов 9,0. Учетно-издательских  
листов 4,89. Тираж 300. МВ - 07125. Заказ 821.  
Ротапринт Комитета цен. Таллин, ул.Тоомпеа, 1. Бесплатно.



Бесплатно

