

РЕЗОНАНСНОЕ УСИЛЕНИЕ ОДНОФОНОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА И ПРОФИЛИ ВОЗБУЖДЕНИЯ КВАЗИЛОКАЛЬНЫХ МОД В КРИСТАЛЛЕ $\text{KBr} : \text{MnO}_4$

Л.А.Ребане, Г.Э.Блумберг, Т.А.Фимберг

Впервые измерены спектры возбуждения резонансного комбинационного рассеяния света на фонах кристалла KBr , индуцированного примесной молекулой MnO_4 .

Показано участие низкосимметричных фононных мод в эффекте Яна – Теллера в T_2 -электронном состоянии примеси.

Резонансное комбинационное рассеяние света (РКР) находит все более широкое применение как метод изучения электронно-колебательных возбуждений вещества¹. Детальная информация о параметрах электронно-колебательного взаимодействия в примесных молекулах содержится в зависимости сечения рассеяния σ_K отдельных колебательных мод ν_K в спектре РКР от частоты возбуждения ω_B – профилях возбуждения (ПВ). Зависимость $\sigma_K(\omega_B)$ определяется резонансным поведением компонентов тензора электронной поляризуемости $P_{\alpha\beta}^{if_K}$ данного колебательного перехода $i \rightarrow f_K$ согласно известной формуле Крамерса – Гайзенберга:

$$\sigma_K(\omega_B) \sim \omega_B^4 \sum_{\alpha, \beta} |e_\beta P_{\alpha\beta}^{if_K} e_\alpha|^2, \quad P_{\alpha\beta}^{if_K} = \sum_m \frac{\langle f_K | M_\beta | m \rangle \langle m | M_\alpha | i \rangle}{\epsilon_m - \epsilon_i - h\omega_B + i\gamma_m}. \quad (1)$$

Здесь M_2, M_3 – компоненты оператора дипольного момента переходов поглощения фотона ω_B и излучения фотона $(\omega_B - \nu_K)$, e_α, e_β – компоненты вектора поляризации падающего и рассеянного света, а m нумерует задействованные электронно-колебательные возбуждения. При одном спектре поглощения центр обладает набором спектров ПВ для колебательных мод, отличающихся симметрией и числом рожденных колебательных квантов, что позволяет разделять вклады в поглощение отдельных колебаний. Для полносимметричного колебания и разрешенного диполь-

ного перехода матричные элементы оператора M вычисляются в приближении Кондона, и ПВ основного тона и обертонов полносимметричного колебания содержат серии резонансов, интенсивность которых управляется факторами Франка — Кондона. Резонансы в ПВ для неполносимметричных колебаний обусловлены зависимостью матричных элементов переходов от ядерных смещений данного типа и идентифицируют вибронное смешивание с участием данного колебания.

В данной работе на примере примесной молекулы MnO_4^- в кристалле КВг исследовано резонансное усиление рассеяния с возбуждением кристаллических колебаний в окружении примеси. Впервые измерены ПВ для различных участков однофононного рассеяния, на основе которых интерпретирована структура фонового крыла в спектре поглощения и показано участие низкосимметричных фононных мод в ян-теллеровском смешивании. Резонансное усиление однофононного рассеяния ранее наблюдалось только для F -центров в щелочногалогидных кристаллах ².

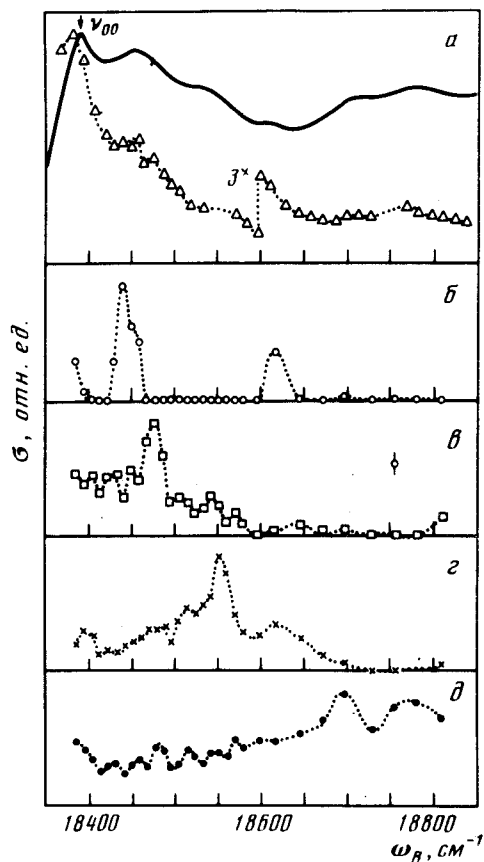


Рис. 1. Сечение РКР (σ) на молекулярных и фононных модах кристалла КВг : MnO_4^- при 5 К в зависимости от частоты возбуждения ω_B . a — для молекулярного колебания $\nu_1 = 850 \text{ см}^{-1}$; b , c и d — для участков фононного спектра, показанных на рис. 2, e — для молекулярного колебания $\nu_4 = 409 \text{ см}^{-1}$; сплошная линия — участок полосы поглощения, где сканировалось возбуждение

Кристалл КВг : MnO_4^- оказался удобным объектом для изучения РКР на внутримолекулярных колебаниях ³⁻⁵, включая измерение ПВ РКР на полносимметричном колебании ν_1 и его обертонах. Возбуждение молекулы MnO_4^- осуществляется в области дипольно-разрешенного перехода ${}^1T_2 - {}^1A_1$, в котором выделяются вибронные полосы кондоновской серии $\nu_{00} + n\nu_1'$ ($\nu_{00} = 18393 \text{ см}^{-1}$, $\nu_1'(a_1) = 765 \text{ см}^{-1}$). ПВ для основного тона колебания $\nu_1 = 850 \text{ см}^{-1}$ содержит резонансы кондоновской серии ³⁻⁵. При низкой температуре вибронные полосы поглощения ⁶ и ПВ ⁵ имеют тонкую структуру. Рис. 1, a демонстрирует со-

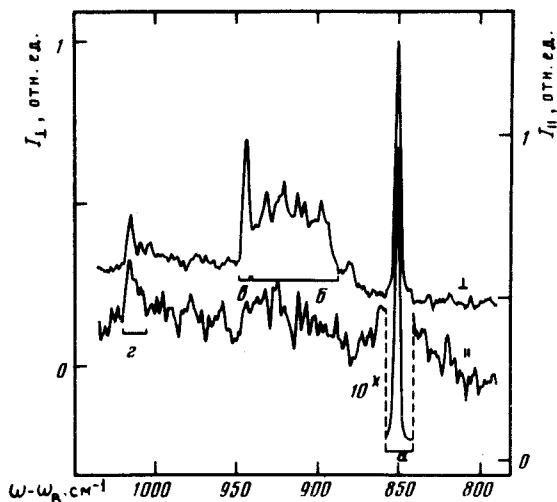


Рис. 2. Участок спектра РКР кристалла КВг : MnO_4^- при 5 К и возбуждении вблизи ν_{00} , содержащий линию колебания ν_1 и ее фоновое крыло в геометриях эксперимента $x(zz)y$, параллельная поляризация (\parallel) и $x(zx)y$, перпендикулярная поляризация (\perp)

ответствие низкочастотных резонансов в вибронной полосе 0-0 этих двух спектров. Максимум $\nu_{00} + 315 \text{ см}^{-1}$ отвечает возбуждению неполносимметричного колебания $\nu_4'(t_2)$. Наблюдается резонансное усиление линий РКР молекулярных колебаний t_2 -симметрии $\nu_3 = 930 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_4 = 409 \text{ см}^{-1}$, что доказывает их участие в вибронном смешивании возбужденных состояний центра^{3,5}. Для интерпретации переходов с возбуждением частот в области фононного спектра кристалла-матрицы недостаточно, как это сделано в⁷, взять подходящие по частоте фононные моды чистого кристалла в качестве дополнительных кондоновских осцилляторов. Необходимо определить изменения фононного спектра, вносимые примесной молекулой, учесть симметрию фононных мод и получить данные о характере электрон-фононной связи. Все эти данные были получены из спектров РКР и ПВ.

Индукцированный примесью спектр однофононного рассеяния кристалла KBr : MnO_4^- содержит ряд особенностей, включая щелевую моду $92,5 \text{ см}^{-1}$ симметрии t_2 и оптическую квазилокальную моду 165 см^{-1} симметрии a_1 или e ⁵. Мы наблюдали спектр однофононного рассеяния в комбинации с линией РКР колебания ν_1 (см. рис. 2), а также резонансное усиление однофононного рассеяния при возбуждении MnO_4^- . Степень поляризации линии ν_1 при возбуждении вблизи 0-0 перехода равна 85%, а отношение интенсивности фононного крыла и линии в перпендикулярной поляризации на порядок больше, чем в параллельной, и отличается по структуре крыла. Деполяризация полносимметричного колебания свидетельствует о появлении недиагональных компонентов в тензоре рассеяния, что возможно только при смешивании волновых функций T_2 -электронного состояния, т.е. эффекте Яна – Теллера с t_2 -колебаниями (см. также⁸). Фононное крыло в перпендикулярной поляризации должно, по-видимому, отражать участие фононов локальной динамики в этом процессе. Оказалось, что однофононный спектр фононного крыла по своей структуре очень похож на однофононный спектр рассеяния соответствующей поляризации, что обусловлено резонансной природой обоих спектров.

Для более детальной идентификации фононов, участвующих в электронном возбуждении, мы выделили три области фононного спектра, б, в, и г (см. рис. 2), содержащие, соответственно, область акустических фононов и щелевую моду в перпендикулярной поляризации и краевую оптическую моду в параллельной поляризации, и проследили усиление их интенсивности в спектре однофононного рассеяния в зависимости от частоты возбуждения. Полученные после необходимых пересчетов ПВ приведены на рис. 1, б – г и показывают области частот, где возбуждение селективирует данные фононные состояния в электронном состоянии T_2 . Резонансы в ПВ соответствовали бы максимумам в поглощении, если пренебречь интерференцией перекрывающихся вибронных возбуждений. На основании рис. 1, б можно утверждать, что наиболее интенсивный максимум тонкой структуры поглощения на частоте $\nu_{00} + 60 \text{ см}^{-1}$ обусловлены переходами с возбуждением акустических фононов t_2 -симметрии, которые неизбежно осуществляют смешивание в T_2 -состоянии; в проектированной плотности этих фононов в T_2 -состоянии выделяется максимум при 47 см^{-1} . Рис. 1, в показывает, что возбуждение щелевой t_2 -моды также имеет место и сопровождается уменьшением ее частоты от $92,5 \text{ см}^{-1}$ в основном состоянии до 84 см^{-1} . Рис. 1, г показывает, что максимум в поглощении $\nu_{00} + 160 \text{ см}^{-1}$ обусловлен оптической краевой модой, которая значительно делокализуется в состоянии T_2 , о чем свидетельствует широкая область ее резонансного возбуждения. Рис. 1, д доказывает участие колебания $\nu_4(t_2)$ в вибронном смешивании в T_2 -состоянии, что объясняет также значительное (на 23% против 10% для ν_1 колебания) уменьшение его частоты.

Таким образом, положения резонансов в ПВ, фиксируя распределение частот локальной динамики вокруг MnO_4^- в состоянии T_2 , являются основой для полного ее расчета; последний усложняется вследствие участия фононов в вибронном смешивании T_2 -состояния. Поляризация линии РКР колебания $\nu_1(a_1)$ равная 85% дает оценку силы ян-теллеровского смешивания, суммированной по всем участвующим колебаниям, которую можно классифицировать как промежуточную. Из рис. 1 следует, что селективированные низкочастотные моды имеют

сравнимые по величине силы электрон-фононной связи. Однако, количественная интерпретация интенсивностей резонансов в ПВ требует решения задачи $T_2 - t_2$ смешивания Яна — Теллера для MnO_4^- с учетом всех рассмотренных низкочастотных мод.

Литература

1. *Cardona M.* In "Light Scattering in Solids II", ed. by M.Cardona and G.Güntherodt, Springer Series in Topics in Applied Physics, 50, p. 35.
2. *Fitchen D.B., Buchenauer C.J.* In "Physics of Impurity Centers in Crystals", ed. by G.S.Zavt. Tallin, U.S.S.R., p. 277.
3. *Rebane L.A.* J. de Physique 1985, 46, C7-435.
4. *Максимова Т.И., Минтауров А.М.* ФТТ, 1986, 28, 827.
5. *Ребане Л.А., Хаав А.А.* ФТТ, 1986, 28, 1026.
6. *Chvoj Z.* Czech. J. Phys., 1978, 28, 1069.
7. *Максимова Т.И., Минтауров А.М.* ФТТ, 1985, 27, 2468.
8. *Hizhnyakov V.* Phys. Rev. B., 1984, 6, 3490.

Институт химической
и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
16 июля 1986 г.
После переработки
1 августа 1986 г.