

Г. БЛУМБЕРГ

## СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ПРОФИЛИ ВОЗБУЖДЕНИЯ РЕЗОНАНСНОГО КРС ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ С ЛИНЕЙНЫМ И КВАДРАТИЧНЫМ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ $T_2 \times t_2$ -ТИПА

(Представил В. Хижняков)

Методом численной диагонализации вибронной матрицы найдены энергии активных для дипольно разрешенных электронно-колебательных переходов  $T_2$ -состояний центра  $T_d$ -симметрии, участвующих в линейном и квадратичном ян-теллеровском взаимодействии  $T_2 \times t_2$ -типа с силой взаимодействия от слабой до промежуточной. Вычислены зависимости формы спектра поглощения, а также профили возбуждения резонансного КРС на основном тоне  $t_2$ -колебательной моды, участвующей в эффекте Яна—Теллера, от параметров ян-теллеровского взаимодействия.

Изучение электронно-колебательных переходов в молекулах и примесных центрах кристаллов с учетом отклонений от приближения Кондона является актуальной проблемой спектроскопии. Большое внимание уделяется изучению вибронного смешивания компонентов вырожденного электронного состояния центра неполносимметричными колебаниями подходящей симметрии — эффекту Яна—Теллера (ЯТ) [1, 2]. Хорошо известно, что ЯТ-взаимодействие в возбужденном электронном состоянии центров приводит к появлению серии вибронных переходов в спектре поглощения (СП), запрещенных в приближении Кондона [3]. ЯТ-взаимодействие снимает запрет на резонансное усиление комбинационного рассеяния света (КРС) на неполносимметричных колебаниях. Поэтому в спектрах резонансного КРС и особенно в зависимостях сечения КРС от частоты возбуждения — профилям возбуждения (ПВ) резонансного КРС — содержится важная информация о ЯТ-взаимодействии в возбужденных электронно-колебательных состояниях центра [4, 5]. Расчеты зависимостей форм СП и ПВ от параметров вибронного взаимодействия позволяют определять энергии вибронных состояний и параметры ЯТ-взаимодействия в различных центрах из сопоставлений измеренных спектров с вычисленными.

В рассматриваемых в настоящей работе центрах  $T_d$ -симметрии электроны, находясь в орбитально трижды вырожденном состоянии  $T_2$ , могут взаимодействовать с двумя типами неполносимметричных колебаний: дважды вырожденными  $e$ -колебаниями ( $T_2 \times e$ -задача ЯТ-взаимодействия) и трижды вырожденными  $t_2$ -колебаниями ( $T_2 \times t_2$ -задача) или сразу с обоими типами колебаний ( $T_2 \times (e+t_2)$ -задача). Эти ЯТ-задачи при слабом или сильном ЯТ-взаимодействии решаются с использованием теории возмущений аналитически. При промежуточной силе ЯТ-взаимодействия  $T_2 \times t_2$ -задача не имеет аналитического решения. Первые результаты об уровнях энергий орбитального триплета, линейно взаимодействующего с  $t_2$ -колебаниями, были получены в [6, 7] методом численной диагонализации вибронной матрицы. В [8] для решения  $T_2 \times t_2$ -задачи было впервые предложено использовать метод Ланцоша. В [9, 10] вычислены ПВ резонансного КРС и спектры депо-



ляризации линий  $e$ - и  $t_2$ -колебаний и их обертонов для ансамбля случайно ориентированных окта- и тетраэдрических молекул при их возбуждении в резонанс с электронным переходом в орбитальный триплет.

В настоящей работе методом численной диагонализации вибронной матрицы найдены энергии активных для дипольно разрешенных электронно-колебательных переходов  $T_2$ -состояний центра  $T_d$ -симметрии, участвующих в линейном и квадратичном ЯТ-взаимодействии  $T_2 \times t_2$ -типа с силой взаимодействия от слабой до промежуточной. Для ориентированного  $T_d$ -центра вычислены зависимости формы СП, а также ПВ резонансного КРС на основном тоне  $t_2$ -колебательной моды от силы линейного и квадратичного ЯТ-взаимодействия. Показана невозможность деполаризации линии КРС на  $t_2$ -колебании.

## 1. Ян-теллеровское взаимодействие орбитального триплета с $t_2$ -колебаниями

Рассмотрим модель центра  $T_d$ -симметрии с полносимметричным  $A_1$  основным электронным состоянием и орбитально трижды вырожденным  $T_2$  возбужденным электронным состоянием, участвующим в линейном и квадратичном ЯТ-взаимодействии с  $t_2$ -колебаниями. Пренебрегая всеми другими электронными состояниями и колебательными степенями свободы в данной модели вычислим уровни энергий возбужденных электронно-колебательных состояний, форму СП и ПВ резонансного КРС на  $t_2$ -колебании.

В основном электронном состоянии электронно-колебательные волновые функции (ВФ) в адиабатическом и гармоническом приближении представляется как произведение адиабатической электронной ВФ  $|\psi_{A_1}\rangle$  и ВФ трехмерного гармонического осциллятора  $[n_x n_y n_z]$

$$\psi_{A_1 n} = [n_x n_y n_z] |\psi_{A_1}\rangle. \quad (1)$$

Здесь

$$[n_x n_y n_z] = X_{n_x}(Q_x) \cdot X_{n_y}(Q_y) \cdot X_{n_z}(Q_z), \quad (2)$$

где  $X_{n_i}(Q_i)$  — ВФ координаты  $Q_i$  одномерного гармонического осциллятора направления  $i$  ( $i=x, y, z$ ) в состоянии  $n_i$ .

В возбужденном электронном состоянии электронно-колебательные ВФ могут быть представлены как векторы произведений разных компонентов электронной ВФ  $|\psi_{T_2}^\sigma\rangle$  ( $\sigma=x, y, z$ ) с колебательными ВФ  $\Phi_m^{(\sigma)}$

$$\Psi_{T_2 m} = \begin{pmatrix} \Phi_m^{(x)} |\psi_{T_2}^x\rangle \\ \Phi_m^{(y)} |\psi_{T_2}^y\rangle \\ \Phi_m^{(z)} |\psi_{T_2}^z\rangle \end{pmatrix}. \quad (3)$$

$\Psi_{T_2 m}$  определяются из уравнения Шредингера

$$H \Psi_{T_2 m} = E_m^{T_2} \Psi_{T_2 m} \quad (4)$$

вместе с энергиями вибронных состояний  $E_m^{T_2}$ . Гамильтониан в (4) трижды вырожденного электронного состояния с учетом линейного и квадратичного ЯТ-взаимодействия  $T_2 \times t_2$ -типа в представлении электронных ВФ  $|\psi_{T_2}^\sigma\rangle$  записывается как [1]

$$H = H_0 + V, \quad (5)$$



где

$$H_0 = I \left( \varepsilon_0 + \sum_{n_x, n_y, n_z=0}^{\infty} \left( \frac{3}{2} + n_x + n_y + n_z \right) \hbar\omega \right), \quad (6)$$

а

$$V = \hbar\omega\alpha \begin{pmatrix} 0 & Q_z & Q_y \\ Q_z & 0 & Q_x \\ Q_y & Q_x & 0 \end{pmatrix} + \hbar\omega\beta \begin{pmatrix} 0 & Q_x Q_y & Q_x Q_z \\ Q_x Q_y & 0 & Q_y Q_z \\ Q_x Q_z & Q_y Q_z & 0 \end{pmatrix}. \quad (7)$$

В (6) и (7)  $I$  — единичная матрица  $3 \times 3$ ,  $\hbar\omega$  — квант  $t_2$ -колебания,  $\alpha$  и  $\beta$  — безразмерные постоянные линейного и квадратичного ЯТ-взаимодействия, а  $\varepsilon_0$  — электронная энергия  $T_2$ -состояния.

В дипольном приближении по взаимодействию со светом и при нулевой температуре функция формы СП поляризации  $\sigma$  определяется выражением [1, 3]

$$F_{A_1 \rightarrow T_2}^{(\sigma)}(\Omega) = \frac{1}{\pi} \sum_m |\langle \Psi_{T_2 m} | \hat{M}_\sigma | \Psi_{A_1 0} \rangle|^2 \frac{\Gamma_m^{T_2}}{(E_m^{T_2} - \hbar\Omega)^2 + (\Gamma_m^{T_2})^2}, \quad (8)$$

а функция формы ПВ резонансного КРС на  $t_2$ -колебании в поляризации  $\sigma\sigma$  — выражением

$$I^{(\sigma\rho)}(\Omega) = \left| \sum_{\substack{\rightarrow \\ |n|=1}} \sum_m \frac{\langle \Psi_{A_1 n} | \hat{M}_\sigma | \Psi_{T_2 m} \rangle \langle \Psi_{T_2 m} | \hat{M}_\rho | \Psi_{A_1 0} \rangle}{E_m^{T_2} - \hbar\Omega - i\Gamma_m^{T_2}} \right|^2, \quad (9)$$

В (8) и (9)  $\Omega$  — частота падающего света,  $\hat{M}_\sigma$  — компонент вектора оператора дипольного момента, а  $\Gamma_m^{T_2}$  — полуширина вибронного уровня  $E_m^{T_2}$ .

В приближении Кондона и с учетом того, что компоненты оператора  $\hat{M}$  преобразуются по представлению  $T_2$  группы  $T_d$ , амплитуды вероятности электронно-колебательных переходов в (8) и (9) определяются произведением

$$\langle \Psi_{T_2 m} | \hat{M}_\sigma | \Psi_{A_1 n} \rangle = D c_{\rightarrow n}^{m(\sigma)}, \quad (10)$$

где

$$D = \langle \Psi_{T_2}^{(\sigma)} | \hat{M}_\sigma | \Psi_{A_1} \rangle \quad (11)$$

— матричный элемент дипольного момента при электронном переходе, а

$$c_{\rightarrow n}^{m(\sigma)} = \langle \Phi_m^{(\sigma)} | [n_x n_y n_z] \rangle \quad (12)$$

— колебательные интегралы перекрывания. Последние могут быть найдены непосредственно при диагонализации матрицы гамильтониана (5), если представить ВФ  $\Phi_m^{(\sigma)}$  в базисе ВФ трехмерного гармонического осциллятора

$$\Phi_m^{(\sigma)} = \sum_{\rightarrow n} c_{\rightarrow n}^{m(\sigma)} | [n_x n_y n_z] \rangle. \quad (13)$$

С учетом (10) функции форм СП (8) и ПВ (9) примут простой вид



$$F_{A_1 \rightarrow T_2}^{(\sigma)}(\Omega) = \frac{1}{\pi} |D|^2 \sum_m |c_{\rightarrow 0}^{m(\sigma)}|^2 \frac{\Gamma_m^{T_2}}{(E_m^{T_2} - \hbar\Omega)^2 + (\Gamma_m^{T_2})^2} \quad (14)$$

и

$$I^{(\sigma\rho)}(\Omega) = |D|^4 \left| \sum_{|n|=1} \sum_m \frac{c_{\rightarrow n}^{m(\sigma)} c_{\rightarrow 0}^{m(\rho)}}{E_m^{T_2} - \hbar\Omega - i\Gamma_m^{T_2}} \right|^2, \quad (15)$$

для вычисления которых необходимо решить задачу диагонализации вибронного гамильтониана (5).

## 2. Диагонализация гамильтониана $T_2 \times t_2$ ян-теллеровского центра

Рассмотрим задачу численной диагонализации матрицы гамильтониана (5), записанной в представлении прямого произведения электронных ВФ  $|\Psi_{T_2}^\sigma\rangle$  с ВФ трехмерного гармонического осциллятора  $[[n_x n_y n_z]\rangle$ . Для нас актуальны несколько первых собственных значений и векторов этой бесконечной матрицы, поэтому при диагонализации мы ограничим ее размерность так, чтобы при заданных постоянных ЯТ-взаимодействия влияние более высоких состояний на актуальные для нас состояния было несущественным. Однако из-за очень быстрого роста размерности вибронной матрицы непосредственная ее диагонализация становится невыполнимой уже при сравнительно слабом ЯТ-взаимодействии.

Кратность вырождения и классификация по неприводимым представлениям группы  $T_d$  первых  $[t_2^n]$ -колебательных и  $T_2 \times [t_2^n]$ -вибронных уровней энергий

$n$	$l$	$[t_2^n]$	$T_2 \times [t_2^n]$	$N$
0	1	$a_1$	$T_2$	3
1	3	$t_2$	$A_1 + E + T_1 + T_2$	12
2	6	$a_1 + e + t_2$	$A_1 + E + 2T_1 + 3T_2$	30
3	10	$a_1 + t_1 + 2t_2$	$2A_1 + A_2 + 3E + 3T_1 + 4T_2$	60
4	15	$2a_1 + 2e + t_1 + 2t_2$	$2A_1 + A_2 + 3E + 5T_1 + 7T_2$	105
5	21	$a_1 + e + 2t_1 + 4t_2$	$4A_1 + 2A_2 + 6E + 7T_1 + 8T_2$	168
6	28	$3a_1 + a_2 + 3e + 2t_1 + 4t_2$	$4A_1 + 2A_2 + 6E + 10T_1 + 12T_2$	252
7	36	$2a_1 + 2e + 4t_1 + 6t_2$	$6A_1 + 4A_2 + 10E + 12T_1 + 14T_2$	360

В таблице приведена классификация по неприводимым представлениям  $T_d$ -группы первых уровней энергии трехмерного  $t_2$ -осциллятора с главным квантовым числом

$$n = n_x + n_y + n_z, \quad (16)$$

а также вибронных  $T_2 \times [t_2^n]$ -уровней [6, 7]. Здесь  $l$  — кратность вырождения колебания с определенным значением  $n$

$$l = (n+1)(n+2)/2, \quad (17)$$

а  $N$  — размерность вибронной матрицы, ограниченной колебаниями с квантовыми числами до  $n$

$$N = (n+1)(n+2)(n+1)/2. \quad (18)$$

Следуя работе [8], найдем представление гамильтониана (5)  $H'$ , в котором его матрица распадается на прямую сумму трехдиагональных матриц







Полученную в базисе ВФ  $|\Lambda_n^{(T_2, x)}\rangle$  трехдиагональную матрицу  $H'(T_2, x)$  мы легко диагонализировали программой TQL2 из пакета программ диагонализации матриц «EISPACK» [12] и определяли, таким образом, актуальные для нас значения энергий  $E_m^{T_2}$  и интегралов перекрывания  $\frac{c \rightarrow m(\sigma)}{n}$  при различных значениях постоянных ЯТ-взаимодействия.

На рис. 1 представлена зависимость первых пяти вибронных уровней энергии  $T_2$ -симметрии ( $n=0, 1, 2$ ) от постоянных  $\alpha$  и  $\beta$  линейного и квадратичного ЯТ-взаимодействия ( $\alpha, \beta=0, \dots, 1$ ). Вычисления проводились с учетом  $n=0, 1, \dots, 5$  уровней, поскольку вычисления с добавлением уровней  $n=6$  при максимальных значениях  $\alpha=\beta=1$  показали несущественное влияние их на актуальные для нас уровни  $n=0, 1, 2$ .

Зависимости  $E_m^{T_2}(\alpha)$  при  $\beta=0$ , ранее полученные в работах [6-8], показывают как линейное ЯТ-взаимодействие изменяет энергии вибронных уровней, приводя к снятию случайных вырождений (см. рис. 1). Включение квадратичного ЯТ-взаимодействия приводит к дополнительному взаимодействию между уровнями, генетически проис-

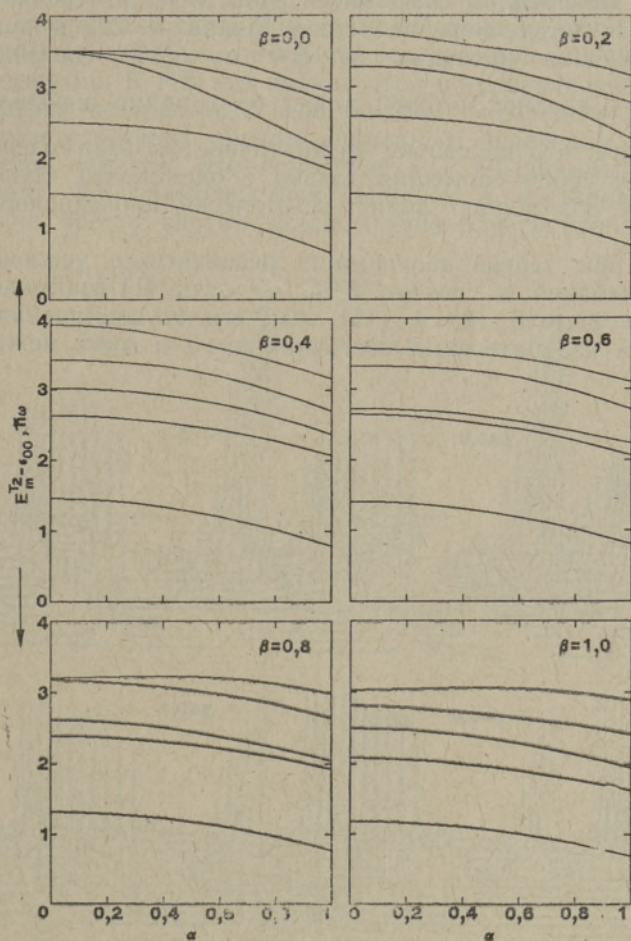


Рис. 1. Зависимость энергии первых пяти вибронных уровней  $T_2$ -симметрии от параметров линейного ( $\alpha$ ) и квадратичного ( $\beta$ ) ЯТ-взаимодействия.



ходящими от уровней с одинаковой четностью  $n$ . Это выражается в сильном искажении листов поверхностей энергий  $E_m^{T_2}(\alpha, \beta)$ , которые, пересекаясь в пространстве  $(\alpha, \beta)$ , меняют свой порядок и образуют линии случайных вырождений.

### 3. Результаты вычисления формы спектра поглощения и профиля возбуждения резонансного КРС

При диагонализации вибронной матрицы наряду со значениями энергий  $E_m^{T_2}(\alpha, \beta)$  были определены интегралы перекрывания  $c_{\rightarrow n}^{m(\sigma)}(\alpha, \beta)$ , из которых по формулам (14) и (15) были вычислены формы СП и ПВ, представленные на рис. 2 и рис. 3 соответственно.

Ввиду эквивалентности  $x$ -,  $y$ - и  $z$ -компонентов  $T_2$ -представления, СП не зависит от поляризации падающего света. В отсутствие ЯТ-взаимодействия в приближении Кондона в СП разрешен только 0—0-переход. Из рис. 2 видно, как ЯТ-взаимодействие, смешивая различные электронно-колебательные состояния внутри данного представления группы, снимает кондоновский запрет и в СП появляется вибронная серия, черпающая свою интенсивность из интенсивности 0—0-перехода. Для возгорания вибронной линии в СП в конечном счете важна величина проекции ее ВФ на ВФ состояния с  $n=0$   $c_{\rightarrow 0}^{m(\sigma)}(\alpha, \beta)$ , квадрат которой может быть прямо определен из формы СП. Отметим, что поскольку квадратичное ЯТ-взаимодействие смешивает между собой состояния только с одинаковой четностью  $n$ , оно приводит к возгоранию линий, генетически происходящих только от четных  $n$ .

Рассмотрим теперь зависимость резонансного усиления основного тона  $l_2$ -колебания в спектре КРС от силы ЯТ-взаимодействия. Как следует из формул (9) и (15), для его осуществления необходимо смешивание колебательных состояний  $n=0$  и  $n=1$  между собой или

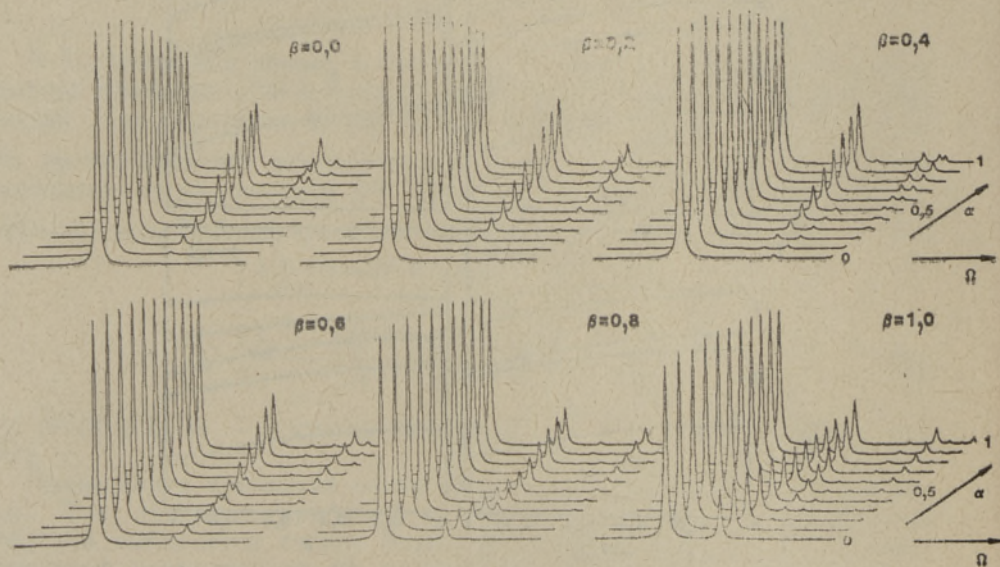


Рис. 2. Зависимость формы спектра поглощения от параметров линейного ( $\alpha$ ) и квадратичного ( $\beta$ ) ЯТ-взаимодействия.



со всевозможными третьими вибранными состояниями. Его может осуществлять линейное ЯТ-взаимодействие. Квадратичное ЯТ-взаимодействие по выше упомянутым причинам не может привести к резонансному усилению КРС и лишь уже в присутствии линейного ЯТ-взаимодействия изменяет частоты и интенсивности резонансов (см. рис. 3).

По правилам отбора КРС на  $t_2$ -колебании возможно только в поляризации, перпендикулярной поляризации падающего света. ЯТ-взаимодействие в резонансно возбужденном электронном состоянии не может привести к отклонению от этого правила, т. е. к деполаризации линий  $t_2$ -колебаний КРС. Это непосредственно следует из рассмотрения базисных ВФ  $|\Lambda_n^{(T_2, x)}\rangle$  матрицы  $H'(T_2, x)$ , построенных из ВФ (21). Например, ВФ  $|\Lambda_n^{(T_2, x)}\rangle$  содержит в себе ВФ  $[000]|\psi_{T_2}^x\rangle$ ,  $[010]|\psi_{T_2}^z\rangle$ ,  $[001]|\psi_{T_2}^y\rangle$  и не содержит ВФ  $[100]|\psi_{T_2}^x\rangle$ . Это означает, что, возбуждая систему из основного электронно-колебательного состояния светом поляризации  $x$ , рассеяние с рождением одного кванта  $t_2$ -колебания может быть только в поляризациях  $y$  или  $z$ .

Рис. 3 иллюстрирует исключительную чувствительность формы спектров ПВ к силе ЯТ-взаимодействия. При слабом взаимодействии в спектрах наблюдаются два почти равных резонанса, соответствующих переходам  $0-0$  и  $0-1$ . Это проявление смешивания состояний  $n=0$  с  $n=1$ . Увеличение силы ЯТ-взаимодействия приводит к примешиванию к этим состояниям состояний, соответствующих более высоким уровням энергии. В ПВ это проявляется в усилении первого резонанса и появлении резонансов с нерегулярным распределением интенсивностей, соответствующих прочим вибранным переходам.

В заключение отметим, что измерение СП ЯТ-системы позволяет определять силу ЯТ-взаимодействия. Однако в экспериментальные СП практически всегда вносят вклад другие электронно-колебатель-

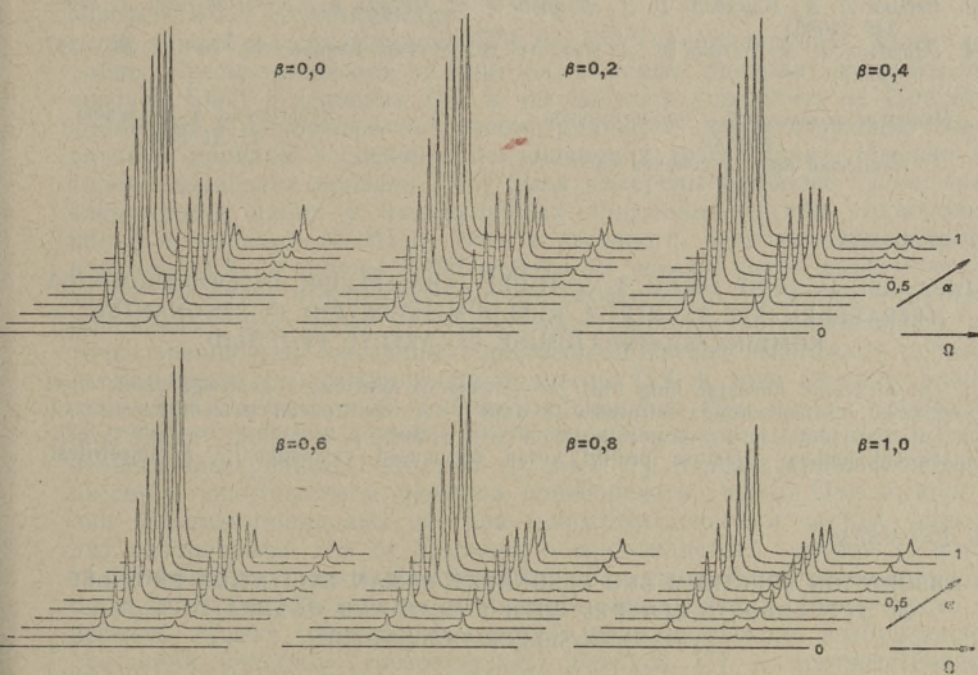


Рис. 3. Зависимость формы профиля возбуждения резонансного КРС на  $t_2$ -колебания от параметров линейного (а) и квадратичного (б) ЯТ-взаимодействия.



ные переходы, которые усложняют извлечение информации о ЯТ-взаимодействии из СП. В таких случаях измерение ПВ на ЯТ-колебательной моде — прекрасная, высоко селективная возможность определения параметров ЯТ-взаимодействия и вибронных частот (см., напр. [13, 14]).

Автор глубоко благодарен Л. Ребане за постановку задачи и В. Хижнякову за полезные обсуждения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Берсукер И. Б., Полингер В. З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М., «Наука», 1983.
2. Bersuker, I. B., Polinger, V. Z. In: Modern Problems in Condensed Matter Sciences, 7. The Dynamical Jahn-Teller Effect in Localized Systems (ed. by Yu. E. Perlin and M. Wagner). Amsterdam—Oxford—New York—Tokyo, North-Holland, 1984, 21—85.
3. Perlin, Yu. E., Tsukerblat, B. S. In: Modern Problems in Condensed Matter Sciences, 7. The Dynamical Jahn-Teller Effect in Localized Systems (ed. by Yu. E. Perlin and M. Wagner). Amsterdam—Oxford—New York—Tokyo, North-Holland, 1984, 251—346.
4. Siebrand, W., Zgierski, M. Z. In: Excited States, 4 (ed. by E. C. Lim). New York, Academic Press, 1979, 1—136.
5. Ребане Л. А. В кн.: Физика молекулярных кристаллов. Киев, «Наукова думка», 1986, 137—155.
6. Caner, M., Englman, R. J. Chem. Phys., 44, № 10, 4054—4055 (1966).
7. Englman, R., Caner, M., Toaff, S. J. Phys. Soc. Japan, 29, № 2, 306—310 (1970).
8. Sakamoto, N., Muramatsu, S. Phys. Rev. B, 17, № 2, 868—875 (1978).
9. Pawlokowski, M., Zgierski, M. Z. J. Raman Spectr., 1978, 7, № 2, 106—110 (1978).
10. Pawlikowski, M. Chem. Phys. Lett., 80, № 1, 168—171 (1981).
11. Parlett, N. The Symmetric Eigenvalue Problem. New York, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1980.
12. Garbow, B. S., Boyle, J. M., Dongarra, J. J., Moler, C. B. In: Lect. Notes in Computer Sci., 51 (ed. by G. Goos and J. Hartmanis). Berlin—Heidelberg—New York, Springer Verlag, 1977.
13. Ребане Л. А., Блумберг Г. Э., Фимберг Т. А. Письма в ЖЭТФ, 44, вып. 7, 339—342 (1986).
14. Блумберг Г. Э., Ребане Л. А. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., 36, № 4, 387—397 (1987).

Институт химической и биологической  
физики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
11/XI 1987

G. BLUMBERG

#### LINEAARSE JA TEIST JÄRKU $T_2 \times t_2$ -TÜÜPI JAHN-TELLERI INTERAKTSIOONIGA TETRAEEDRILISTE TSENTRITE NEELDUMISSPEKTRID JA RESONANTSE KOMBINATSIOONHAJUMISE ERGASTUSE PROFIILID

On arvatud lineaarse ning teist järku nõrga ja keskmise tugevusega Jahn-Telleri  $T_2 \times t_2$ -tüüpi vastastikmõjuga tetraeedriliste tsentrite  $T_2$  elektronvõnkeseisundite energiad. On leitud neeldumisspektri vormi ja Jahn-Telleri aktiivse  $t_2$ -võnkumise resonantse kombinatsioonhajumise ergastuse profiili vormi sõltuvused vastastikmõju parameetritest.

G. BLUMBERG

#### ABSORPTION SPECTRUM AND RESONANCE RAMAN EXCITATION PROFILES OF TETRAHEDRIC CENTRES WITH LINEAR AND QUADRATIC $T_2 \times t_2$ TYPE JAHN-TELLER INTERACTION

Absorption form-spectrum and resonance Raman excitation profile for Jahn-Teller active  $t_2$ -mode were calculated in dependence on Jahn-Teller interaction parameters for tetrahedral centres with linear and quadratic  $T_2 \times t_2$  type weak and intermediate Jahn-Teller interaction.